Chem. Ref.



No. 3972.109

V.2



HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

ZWEITE AUFLAGE, ZWEITER BAND.

HANDBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

DR. F. BEILSTEIN

MITGLIED DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU ST. PETERSBURG,
PROFESSOR DER CHEMIE AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE DASELBST.

3912.109
V. 2

ZWEITE, GÄNZLICH UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ZWEITER BAND.

SPECIELLER THEIL: AROMATISCHE REIHE (KOHLENWASSERSTOFFE, PHENOLE, ALKOHOLE, SÄUREN).

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1888.

Alle Rechte vorbehalten.

(22.441)
Dec. 9, 1890.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT.

Specieller Theil.

Aromatische Reihe.

III. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

IV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} bis C_nH_{2n-40}.

VI. Phenole mit 1 Atom Sauerstoff

III. Phenole mit drei Atomen Sauertoff.

IX. Phenole mit vier Atomen Sauerstoff.

X. Phenole mit sechs Atomen Sauerstoff.

XI. Phenole mit acht Atomen Sauerstoff.

XII. Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

VII. Phenole mit zwei Atomen Sauerstoff.

XXIII. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

XXIV. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

XXV. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

XXVI. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

XXVII. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

XXVIII. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

XXIX. Säuren mit neun Atomen Sauerstoff.

XXX. Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff.

XXXI. Säure mit elf Atomen Sauerstoff.

XXXII. Säuren mit zwölf Atomen Sauerstoff.

XXXIII. Säuren mit dreizehn Atomen Sauerstoff.

XXXIV. Säuren mit sechzehn Atomen Sauerstoff.

XXXV. Einzelne Säuren.

Abkürzungen.

A. = LIEBIG's Annalen der Chemie (und Pharmacie) Band 1—4 (1832), 49—52 (1844), 97 bis 100 (1856), 149—152 (1869), 200—205 (1880).
Spl. = Supplementband 1 (1861/62), 2 (1862/63), 3 (1864/65), 4 (1864/65), 5 (1867), 6 (1868), 7 (1870), 8 (1872). Jährlich 4—5 Bände.
A. ch. = Annales de chimie et de physique. 1 série (96 Bände) 1789—1815. — 2 série (75 Bände) 1816—1840. — 3 série (69 Bände) 1841—1863. — 4 série (30 Bände) 1864—1873. — 5 série (30 Bände) 1874—1883. — 6 série. Seit 1884. Jährlich 3 Bände.
Am. = American chemical Journal. Vol. 1 (1879/80). Jährlich 1 Band.
Am. Soc. = Journal of the American chemical society.
B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1868). Jährlich 1 Band.
Bl. = Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5 (1858/59—1863) unter dem Titel: Répertoire de chimie pure et appliquée. Seit 1864 unter dem Titel: Bulletin de la société chimique. Band 1—2 (1864). Jährlich 2 Bände.
Chem. N. = Chemical News. Band 1—2 (1860). Jährlich 2 Bände.
C. r. = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Band 1 (1835), 2—3 (1836). Jährlich 2 Bände.
D. = DINGLER's polytechnisches Journal. Band 1 (1820), 79 (1841), 159 (1861). Jährlich 4 Bände.
Fr. = FRESENIUS Zeitschrift für analytische Chemie. Band 1 (1862). Jährlich 1 Band.
G. = Gazzetta chimica italiana. Band 1 (1871). Jährlich 1 Band.
H. = HOPPE-SEYLER's Zeitschrift für physiologische Chemie. Band 1 (1877/78). Jährlich 1 Band.
J. = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Giefsen, RICKER). Band 1 (1847/48), 2 (1849).
J. pr. = Journal für praktische Chemie. Band 1—3 (1834), 49—51 (1850), 106—108 (1869). Jährlich 3 Bände. Neue Folge Band 1—2 (1870). Jährlich 2 Bände.
J. Th. = Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie. Band 1 (1871).
M. = Monatshefte für Chemie. Band 1 (1880). Jährlich 1 Band.
P. = POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie. 160 Bände (1824—1877). Band 1—3. (1824). Neue Folge (*P.* [2] herausgegeben von G. WIEDEMANN). Band 1—2 (1877); 3—5 (1878). Jährlich 3 Bände.
Dazu: *Beibl.* = Beiblätter. Band 1 (1877). Jährlich 1 Band.
Ph. Ch. = Zeitschrift für physikalische Chemie. Band 1 (1887). Jährlich 1 Band.
R. = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. T. 1 (1882).
Soc. = Journal of the chemical society. Band 1—28 (1848—1875). Jährlich 1 Band. Seit 1876 (Band 29—30) jährlich 2 Bände.
Z. = Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. Band 1—7 (1865—1871).
Gm. = L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Auflage. Band 1—4 (1848—1870) und Supplementband 1—2 (1867—1868).
Grh. = GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bände (1853—1856).
Ж. = Journal der russischen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1869). Jährlich 1 Band.
kor. = korrigirt. — *i. D.* = im Dampfe. — *a* = unsymmetrisch. — *s* = symmetrisch. — *v* = benachbart. — *m* = meta. — *o* = ortho. — *p* = para.

AROMATISCHE REIHE.

Einleitung.

(Litteratur: Ladenburg, Theorie der aromatischen Verbindungen 1876.) — Als Stammsubstanz der aromatischen Verbindungen ist das Benzol C_6H_6 zu betrachten, von welchem diese Verbindungen sich sämmtlich ableiten lassen durch Vertretung von Wasserstoff. Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols können ringförmig mit einander verbunden gedacht werden, indem entweder jedes Kohlenstoffatom mit zwei anderen Atomen so zusammenhängt, dass die Atome abwechselnd durch einfache und doppelte Bindung mit einander verkettet sind (Fig. 1), oder es kann jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden sein (Fig. 2 oder 3). Es bleibt daher an jedem C-Atome nur eine Affinität frei, und wird dieselbe durch Wasserstoff gebunden, so erhält man den gesättigten, aromatischen Kern: Benzol (Kekulé, *A.* 137, 229).

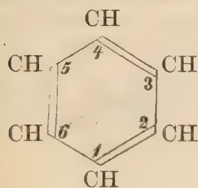


Fig. 1.

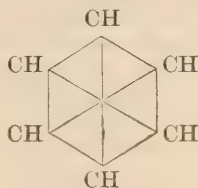


Fig. 2.

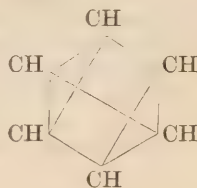


Fig. 3.

Vergleicht man die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffes mit der Verbrennungswärme seiner Bestandtheile, so lässt sich die Bildungswärme des Kohlenwasserstoffes (aus seinen Bestandtheilen) berechnen. Wie Thomsen (s. I. S. 66) gezeigt hat, stimmt die theoretische Verbrennungswärme des Benzols mit der direkt beobachteten nur, wenn man neun einfache Bindungen annimmt.

Vergleicht man das spec. Volumen (beim Siedepunkte) der aromatischen Verbindungen mit dem der gesättigten „normalen" Fettkörper von gleichem Kohlenstoffgehalt, so ergiebt sich für jedes Wasserstoffatom die gewöhnliche Differenz von 5,6.

Spec. Vol. von Diisobutyl	C_8H_{18}	= 184,49	Heptan	C_7H_{16}	= 162,56
„ „ „ Xylol	C_8H_{10}	= 139,67	Toluol	C_7H_8	= 117,97
„ „ „ H_8		= 44,82			= 44,59
„ „ „ H_1		= 5,6			= 5,6.

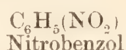
Daraus würde folgen, dass im Benzolkerne nur einfache Bindungen vorkommen (R. Schiff, *A.* 220, 303). Vergleicht man in der That die aromatischen Verbindungen mit den ungesättigten Fettkörpern, in denen eine mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome angenommen wird, so findet man für das spec. Vol. des Wasserstoffatomes völlig abweichende Werthe.

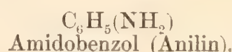
Spec. Vol. des Caprylens	C_8H_{16}	= 177,22	Diallyls	C_6H_{10}	= 125,82
„ „ „ Xylols	C_8H_{10}	= 139,67	Benzols	C_6H_6	= 95,94
„ „ „ H_6		= 37,55	H_4		= 29,88
„ „ „ H_1		= 6,3	H_1		= 7,5.

Vergleicht man das Molekularbrechungsvermögen der aromatischen Verbindungen mit jenem der Fettreihe, so findet man, dafs im „Kerne" der aromatischen Verbindungen drei doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen anzunehmen sind (KANONNIKOW, Ж. 15, 473). So ist das beobachtete Molekularbrechungsvermögen der Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H = 57{,}9$ und das berechnete $= 49{,}0$. Die Differenz $= 8{,}9 = 3.2{,}9$ entspricht drei doppelten Bindungen. $C_6H_5.CH{:}CH.CH_2.OH$ hat das Molekularbrechungsvermögen $= 72{,}4$, ber. $= 60{,}8$. Die Differenz $11{,}6 = 4 \,.\, 2{,}9$ entspricht vier doppelten Bindungen. Naphtalin $C_6H_4.C_4H_4$ hat das Molekularbrechungsvermögen $= 78{,}02$; ber. $= 60{,}4$. Die Differenz $17{,}6 = 5.3{,}5$ entspricht fünf doppelten Bindungen.

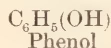
Der geschlossene Benzolkern zeichnet sich durch grofse Beständigkeit aus: bei der Einwirkung der kräftigsten Reagenzien (Cl, HNO_3) wird meist nur eine Substitution des Wasserstoffes bewirkt. Eine Sprengung des Benzolringes tritt nur ganz ausnahmsweise ein. Der Wasserstoff im Benzol kann leicht durch Chlor, Brom, Jod, die Nitrogruppe und den Schwefelsäurerest (SO_3H) u. s. w. vertreten werden. Diese Derivate sind sehr beständig. Es gelingt nicht, durch blofses Kochen von gechlortem, jodirtem Benzol oder von Benzolsulfonsäure $C_6H_5(HSO_3)$ mit Alkali- oder Silberlösungen, eine doppelte Umsetzung zu bewirken. Erst beim Erhitzen auf 300—400° von Brombenzol C_6H_5Br mit Blutlaugensalz, von Jodbenzol mit Cyansilber u. s. w. (MERZ, WEITH, *B.* 10, 746) tritt eine Umsetzung ein. Die Benzolsulfonsäure wird nur durch Schmelzen mit Aetzkali in Phenol übergeführt. $C_6H_5(HSO_3) + 2\,KHO = C_6H_5(OH) + K_2SO_3 + H_2O$. Die für die aromatische Reihe so sehr charakteristischen Nitroverbindungen gehen bei der Reduktion in basische Amidoderivate über.

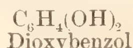

C_6H_6
Benzol

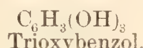

$C_6H_5(NO_2)$
Nitrobenzol


$C_6H_5(NH_2)$
Amidobenzol (Anilin).

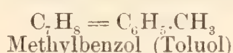
Durch Vertretung von Wasserstoff im Benzolkern durch Hydroxylgruppen entstehen die der aromatischen Reihe eigenthümlichen Phenole.

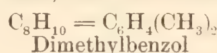

$C_6H_5(OH)$
Phenol

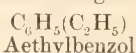

$C_6H_4(OH)_2$
Dioxybenzol

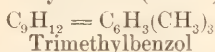

$C_6H_3(OH)_3$
Trioxybenzol.

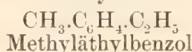
Die Homologen des Benzols entstehen durch Eintritt von Alkyl C_nH_{2n+1} an die Stelle von Wasserstoff. Da diese Vertretung in verschiedener Weise geschehen kann, indem nämlich die Alkyle verschieden konstituirt sein können und eine wechselnde Anzahl von H-Atomen im Kern vertreten können, so sind zahlreiche Isomerien möglich:

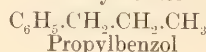

$C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$
Methylbenzol (Toluol)

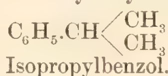

$C_8H_{10} = C_6H_4(CH_3)_2$
Dimethylbenzol


$C_6H_5(C_2H_5)$
Aethylbenzol


$C_9H_{12} = C_6H_3(CH_3)_3$
Trimethylbenzol

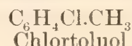

$CH_3.C_6H_4.C_2H_5$
Methyläthylbenzol

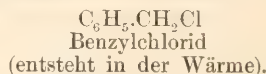

$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$
Propylbenzol


$C_6H_5.CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$
Isopropylbenzol.

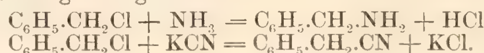
In all' diesen Homologen bewahren die Wasserstoffatome im Kerne denselben Charakter wie im Benzol, d. h. sie werden leicht durch Cl, Br u. s. w. ausgewechselt, und die gebildeten Derivate sind sehr beständig. Die Wasserstoffatome der Seitenketten zeigen dagegen ganz das Verhalten der Wasserstoffatome in den Fettkörpern: beim Behandeln mit Salpetersäure oder Schwefelsäure wird in ihnen der Wasserstoff nicht durch NO_2 oder HSO_3 vertreten, wohl aber gelingt eine Substitution des H durch Cl oder Br. Es ist zu diesem Zwecke aber erforderlich, das Haloïd in höherer Temperatur einwirken zu lassen. Operirt man bei gewöhnlicher Temperatur, so tritt das Haloïd in den Kern:


$C_6H_5.CH_3$
Toluol


$C_6H_4Cl.CH_3$
Chlortoluol


$C_6H_5.CH_2Cl$
Benzylchlorid
(entsteht in der Wärme).

Die Derivate mit Chlor im Kerne zeigen dieselbe Beständigkeit wie die Chlorderivate des Benzols, während das Benzylchlorid und alle analog konstituirten Körper mit Leichtigkeit doppelte Zersetzungen eingehen.


$$C_6H_5.CH_2Cl + NH_3 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + HCl$$
$$C_6H_5.CH_2Cl + KCN = C_6H_5.CH_2.CN + KCl.$$

Ersetzt man in der Seitenkette den Wasserstoff durch HO, so resultiren Alkohole, in jeder Hinsicht den Fettalkoholen vergleichbar. Primäre Alkohole, wie Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$, gehen bei der Oxydation in Aldehyde und Säuren über.

Die Homologen des Benzols unterscheiden sich vom Benzol sehr auffallend im Verhalten gegen Oxydationsmittel. Während Benzol von diesen kaum angegriffen wird, liefern

alle Homologen leicht Säuren, indem (bei Anwendung von CrO_3) die ganze Seitenkette durch Carboxyl ersetzt wird. Die Länge der Seitenkette kommt hierbei nicht in Betracht; die Kohlenwasserstoffe


$C_6H_5.CH_3$

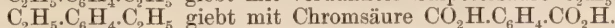
$C_6H_5.C_2H_5$

$C_6H_5.C_3H_7$

$C_6H_5.C_5H_{11}\ldots$

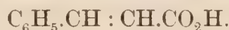
geben alle bei der Oxydation (mit CrO_3) nur Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$. Enthält ein Kohlenwasserstoff zwei oder mehr Seitenketten, so kann die Oxydation schrittweise geschehen, meist aber so, dass eine Seitenkette zu CO_2H verbrennt. Durch verdünnte Salpetersäure wird in den Kohlenwasserstoffen mit zwei Seitenketten nur die eine, mit drei Seitenketten werden höchstens zwei Seitenketten zu CO_2H oxydirt. Chromsäuremischung führt stets alle Seitenketten in CO_2H über.


$C_2H_5.C_6H_4.C_2H_5$ giebt mit verdünnter Salpetersäure $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$

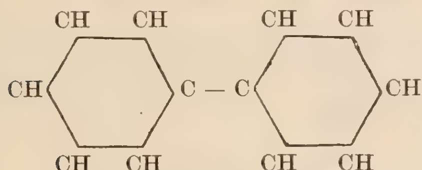

$C_2H_5.C_6H_4.C_2H_5$ giebt mit Chromsäure $CO_2H.C_6H_4.CO_2H$.

Treten an die Stelle von Wasserstoff im Benzol ungesättigte Radikale, so resultiren ungesättigte aromatische Verbindungen. Sie verhalten sich, so weit sich das auf Umsetzungen in der Seitenkette bezieht, durchaus wie die analogen Fettkörper.

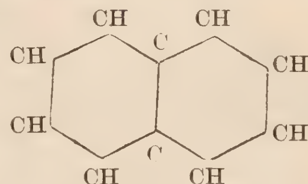

$C_6H_5.CH:CH_2$

$C_6H_5.C\vdots CH$

$C_6H_5.CH:CH.CO_2H$.

Es kann endlich der Wasserstoff im Benzol durch Benzolreste substituirt werden; dann entstehen die höheren Kohlenwasserstoffe.

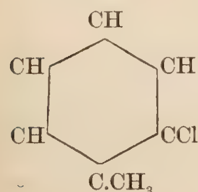


$C_{12}H_{10}$ Diphenyl ($C_6H_5.C_6H_5$)

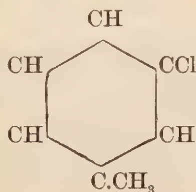


$C_{10}H_8$ Naphtalin ($C_6H_4.C_4H_4$).

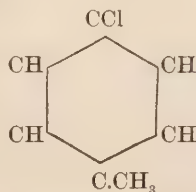
Die Isomerie der aromatischen Reihe wird nicht allein bedingt durch die relative Stellung der substituirenden Körper im Kerne oder in der Seitenkette, sondern auch durch die verschiedene Stellung der substituirenden Körper im Kerne gegen einander, sobald zwei oder mehr Atome Wasserstoff im Kerne ersetzt werden. Eine Verbindung C_7H_7Cl existirt in vier isomeren Formen, insofern dem Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$ drei, und dem Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ eine Form entspricht:



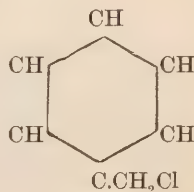
Orthochlortoluol



Metachlortoluol



Parachlortoluol



Benzylchlorid

Die Substitution im Kern bezeichnet BAEYER (*B.* 17, 963) als endo (eso) (en), die Substitution in der Seitenkette mit exo (ex). Das letzte Kohlenstoffatom in der Seitenkette erhält das Zeichen ω. Dann ist Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl = \omega$-Chlortoluol. $C_6H_3(CH_2Cl)_3 = \omega_3$-Trichlormesitylen. $C_6H_3(CH_3)_2.CCl_3 = \omega$-Trichlormesitylen. Exodichloräthylbenzole: $C_6H_5.CCl_2.CH_3$, $C_6H_5.CH_2.CHCl_2$, $C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$. Endodichloräthylbenzol: $C_6H_3Cl_2.C_2H_5$.

Eine eingehende Untersuchung aller aromatischen Verbindungen hat gezeigt, dass ausnahmslos Monoderivate (d. h. solche, in denen ein Atom Wasserstoff des Benzols durch irgend eine Substanz vertreten ist), nur in einer Form existiren, alle Diderivate aber in drei isomeren Formen. Werden drei oder vier Atome Wasserstoff durch denselben Stoff vertreten, so sind ebenfalls je drei Isomere möglich, werden aber fünf oder alle sechs Atome Wasserstoff durch ein und denselben Stoff substituirt, so existirt wiederum nur je eine isomere Form. Diese Thatsachen ergeben sich ungezwungen aus der Annahme, dafs die Struktur des Benzols eine symmetrische ist.

Dass von den sechs Wasserstoffatomen im Benzol wenigstens vier unter einander gleichwerthig sind, hat LADENBURG (*B.* 7, 1684) folgendermafsen bewiesen. Aus dem

Phenol wird durch Behandeln mit PBr_5 Brombenzol C_6H_5Br gewonnen und dieses (mit Na und CO_2) in Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ übergeführt. Befindet sich im Phenol das Hydroxyl an der Stelle des Wasserstoffatoms a, so ist im Brombenzol das Brom und in der Benzoësäure das Carboxyl ebenfalls in a vorhanden. Von der Benzoësäure leiten sich nun drei isomere Oxybenzoësäuren $C_6H_4(OH).CO_2H$ ab, welche das Carboxyl bei a und die Hydroxylgruppe an den Stellen b, c und d enthalten. Alle drei Säuren können in CO_2 und ein und dasselbe Phenol gespalten werden. Es werden demnach Phenole erhalten, welche die HO-Gruppe bei b, c und d enthalten, und da sie mit dem als Ausgangspunkt gewählten Phenol (mit der HO-Gruppe bei a) identisch sind, so sind a, b, c und d gleichwerthig.

Im Benzol sind zwei Wassserstoffatompaare einem fünften Wasserstoffatome a gegenüber symmetrisch. Das Thymol $C_{10}H_{14}O$ wird von Salpetersäure in Dinitrothymol $C_{10}H_{12}(NO_2)_2O$ übergeführt, das durch Reduktion in Diamidothymol $C_{10}H_{12}(NH_2)_2O$ übergeht. Letzteres giebt bei der Oxydation mit Eisenchlorid Oxythymochinon $C_{10}H_{11}(OH)O_2$. Andererseits gewinnt man aus Thymol, durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$, das mit Brom in Bromthymochinon $C_{10}H_{11}BrO_2$ und dann mit Kali in dasselbe Oxythymochinon $C_{10}H_{11}(OH)O_2$ umgewandelt werden kann. Thymol ist Methylpropylphenol und seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch das Schema:



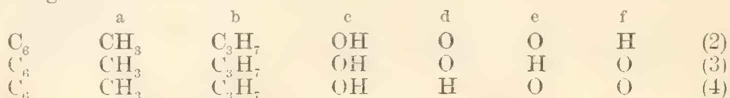
	a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	H	H	H

Da beim Uebergange von Thymol in Thymochinon die HO-Gruppe gegen Sauerstoff ausgetauscht wird, so ist im Oxythymochinon, entstanden durch Oxydation von Thymol und darauf folgende Bromirung, ein Chinonsauerstoff bei c vorhanden, das andere Sauerstoffatom möge bei e und das Hydroxyl bei d stehen.



	a	b	c	d	e	f	
C_6	CH_3	C_3H_7	O	(OH)	O	H	(1)

Bei der Bildung von Thymochinon aus Diamidothymol werden beide NH_2-Gruppen gegen Sauerstoff ausgewechselt, während die HO-Gruppe unverändert bei c bleibt. Es ist aber unentschieden, welche Stellungen die NO_2-, NH_2-Gruppen und schliesslich die Sauerstoffatome einnehmen. Für das aus Dinitrothymol gewonnene Oxythymochinon sind dann drei Fälle möglich:



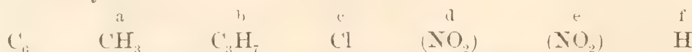
	a	b	c	d	e	f	
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	O	O	H	(2)
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	O	H	O	(3)
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	H	O	O	(4)

Da nun die auf beide Weisen erhaltenen Oxythymochinone identisch sind, so müssen in Formel (2) die Wasserstoffatome c und d symmetrisch sein gegen a, b, e, f, in Formel (3) c und d, sowie e und f, symmetrisch gegen a und b, — in Formel (4) endlich c, d und f symmetrisch gegen a, b, e (LADENBURG, *Theorie d. arom. Verb.* p. 14). Einen neuen Beweis für diese Verhältnisse liefern folgende Thatsachen (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1218). Dinitrothymol wird von PCl_5 in Chlordinitrocymol $C_{10}H_{11}(NO_2)_2Cl$ übergeführt. Dieses wird durch Reduktion und darauf folgende Oxydation in Chloroxythymochinon $C_{10}H_{10}Cl(OH)O_2$ übergeführt, das Chloroxythymochinon endlich, durch Kali, in Dioxythymochinon $C_{10}H_{10}(OH)_2O_2$. Ist Thymol:



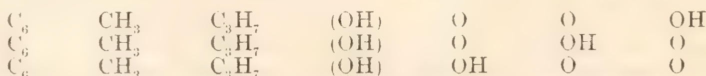
	a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	C_3H_7	OH	H	H	H,

so ist Chlordinitrocymol:



	a	b	c	d	e	f
C_6	CH_3	C_3H_7	Cl	(NO_2)	(NO_2)	H

und folglich im Oxythymochinon das Hydroxyl auch bei c. Das Dioxythymochinon kann dann sein:



C_6	CH_3	C_3H_7	(OH)	O	O	OH
C_6	CH_3	C_3H_7	(OH)	O	OH	O
C_6	CH_3	C_3H_7	(OH)	OH	O	O

Aus Dinitrothymol erhält man Diamidothymol, das durch Oxydation in Oxythymochinon und dann in dasselbe Dioxythymochinon übergeht. Da das Thymochinon aus Thymol einen der Chinonsauerstoffe bei c enthalten muss, so kann das so dargestellte Dioxythymochinon sein:

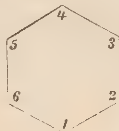


C_6	CH_3	C_3H_7	O	O	OH	OH
C_6	CH_3	C_3H_7	O	OH	O	OH
C_6	CH_3	C_3H_7	O	OH	OH	O

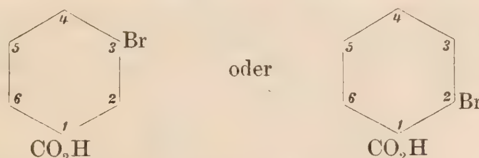
Wie man auch diese sechs Formeln combiniren mag, sie zeigen notwendig, dass im Benzol zwei Paare symmetrisch gebundener Wasserstoffatome vorhanden sind.

Hübner und Petermann (*A.* 149, 129) haben aus gebromter Benzoësäure $C_6H_4Br.CO_2H$ zwei verschiedene Bromnitrobenzoësäuren $C_6H_3(NO_2)Br.CO_2H$ dargestellt, die aber bei der Reduktion dieselbe Orthoamidobenzoësäure lieferten. Daraus folgt, dass die zwei durch die Nitrogruppe eingenommenen Wasserstoffatome symmetrisch zu dem durch CO_2H (in der Benzoësäure) vertretenen Wasserstoff gelagert sind.

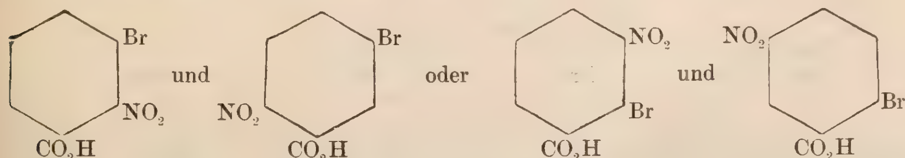
Aus Acetparatoluidin $C_6H_4(CH_3)(NH.C_2H_3O)$ entsteht durch Bromiren Bromacettoluid $C_6H_3Br(CH_3).(NH.C_2H_3O)$ und daraus durch Nitriren ein Bromnitroacettoluid $C_6H_2Br(NO_2)CH_3(NH.C_2H_3O)$, das mit Kali in Essigsäure und Bromnitrotoluidin $C_6H_2Br(NO_2)(CH_3)NH_2$ zerfällt. Durch Salpetrigäther gewinnt man aus diesem Körper Bromnitrotoluol $C_6H_3Br(NO_2)CH_3$, hieraus durch Reduktion Toluidin $C_6H_4(NH_2)CH_3$ und aus diesem endlich Bromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$, identisch mit demjenigen, welches aus dem oben erwähnten Bromacettoluid entsteht, beim Ersetzen der Gruppe $NH.C_2H_3O$ durch Wasserstoff. In dem Bromtoluol aus Bromacettoluid steht aber offenbar das Brom an einer anderen Stelle als in dem Bromtoluol aus Bromnitrotoluol. Da nun beide Bromtoluole identisch sind, so steht das Brom in den beiden Bromtoluolen an zwei Stellen, die symmetrisch sind zu dem durch CH_3 vertretenen Wasserstoff. Toluol geht durch Oxydation glatt in Benzoësäure über. Diese Bromtoluole geben bei der Oxydation die Brombenzoësäure von Hübner und Petermann. Die im Bromtoluol durch Brom eingenommenen Wasserstoffatome sind demnach verschieden von denen, welche in Hübner und Petermann's Bromnitrobenzoësäuren durch die NO_2-, (resp. NH_2-)Gruppe eingenommen werden. Im Toluol sind folglich zwei Paare Wasserstoffatome symmetrisch zu CH_3 gelagert. Die Thatsache der symmetrischen Lagerung des Wasserstoffes lässt sich bequem veranschaulichen durch die Annahme eines regelmäfsigen Sechsecks.



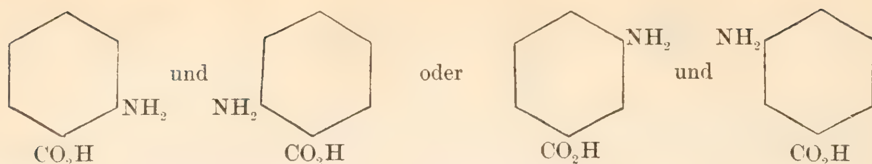
Man sieht dann leicht ein, dass eine Vertretung der Wasserstoffatome bei 1 und 2 völlig übereinstimmt mit einer Vertretung bei 1 und 6. Ebenso ist die Vertretung von 1 und 3 identisch mit 1 und 5. Die Stellung 1, 4 kommt nur einmal vor. Man bezeichnet als Orthoverbindungen diejenigen Derivate des Benzols, in welchen zwei benachbarte Wasserstoffatome (o = 1, 2) vertreten sind. Metaverbindungen entsprechen der Stellung m = 1, 3; Paraverbindungen sind p = 1, 4. Dass Paraverbindungen wirklich die Konstitution 1, 4 haben, folgerte Ladenburg (*B.* 2, 140) aus den Versuchen von Hübner und Petermann (s. oben). Metabrombenzoësäure giebt nämlich beim Nitriren zwei isomere Bromnitrobenzoësäuren, welche bei der Reduktion ein und dieselbe Orthoamidobenzoësäure liefern. Dies ist nur möglich, wenn Metabrombenzoësäure



ist, denn dann sind die zwei isomeren Bromnitrobenzoësäuren:

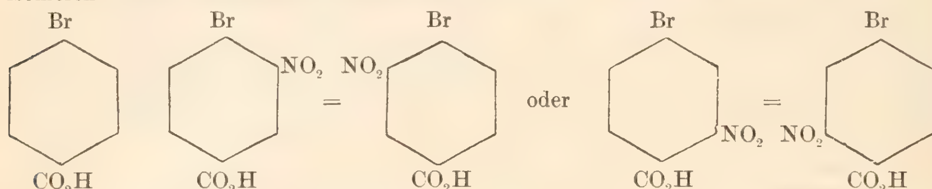


und man erhält für die identischen Amidobenzoësäuren:



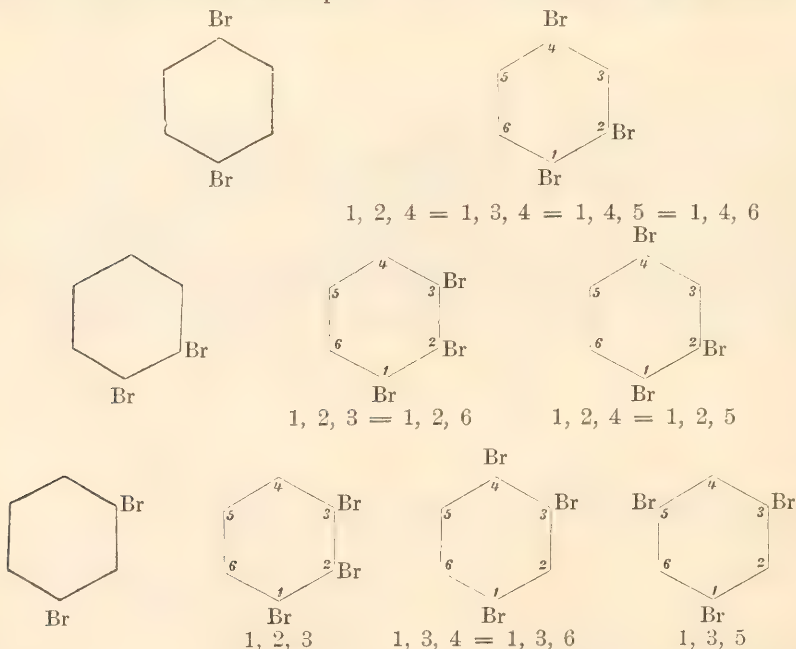
Ist nun Metabrombenzoësäure = 1, 3, so ist Orthoamidobenzoësäure = 1, 2, und folglich bleibt für die Parastellung nur 1, 4. Oder: Metabrombenzoësäure ist = 1, 2, dann ist Orthoamidobenzoësäure = 1, 3 und die Parasäure wiederum = 1, 4.

Wollte man der Metabrombenzoësäure die Form 1, 4 geben, so würde man für die isomeren Bromnitrobenzoësäuren erhalten:



Durch Reduktion der Nitrogruppe und Elimination des Broms erhielte man aber zwei verschiedene Amidosäuren 1, 3 (= 1, 5) oder 1, 2 (= 1, 6). Die Metastelle kann also nicht = 1, 4 sein.

Die Parastellung ist aus obigen Thatsachen festgestellt; zweifelhaft bleiben die Meta- und Orthostellung. KÖRNER (*G.* 4, 443) zeigte an dem Verhalten der gebromten Benzole, dass Orthokörper nothwendig die Stellung = 1, 2, Metakörper = 1, 3 haben. Zunächst ergiebt sich nämlich, dass, wenn man in einem Diderivat des Benzols, in welchem die beiden Wasserstoffatome durch denselben Stoff ersetzt sind, ein drittes Wasserstoffatom durch diesen Stoff substituirt von einem Parakörper nur ein Triderivat, von einem Orthokörper zwei und von einem Metakörper drei Triderivate sich ableiten lassen.



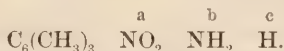
Das Tribrombenzol 1, 3, 4 (= 1, 2, 4) wird sich, wie man sieht, aus allen Dibrombenzolen darstellen lassen. Der Versuch hat das vollkommen bestätigt. Dieses Tribrombenzol schmilzt bei 44° und siedet bei 275°.

Durch Behandeln von zweifach-gebromtem Anilin $C_6H_3Br_2.NH_2$ mit Salpetrigäther entsteht flüssiges Dibrombenzol (Siedep.: 219°). Dies ist eine Metaverbindung, denn es giebt beim Behandeln mit Salpetersäure zwei isomere Dibromnitrobenzole $C_6H_3Br_2(NO_2)$ (Schmelzp.: 61,6° und 82,6°). Aufserdem existirt ein drittes Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 104,5°), das durch Vertretung von NO_2 gegen H, dasselbe Dibrombenzol liefert.

Aus dem Dibromnitroanilin $C_6H_2Br_2(NO_2).NH_2$ (Schmelzp.: 202,5°) entsteht durch Salpetrigäther das oben erwähnte Dibromnitrobenzol (Schmelzp: 104,5°), folglich sind im Dibromnitroanilin die Bromatone in der Metastellung (1, 3). Orthodibrombenzol (Schmelzp.: — 1°, Siedep.: 223°) wird von Salpetersäure in Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 58°) übergeführt, und dieses giebt beim Behandeln mit Ammoniak Bromnitroanilin (Schmelzp.: 104,5°), welches durch Brom in das Dibromnitroanilin (Schmelzp.: 202,5°) übergeht. Im Bromnitroanilin steht natürlich das Bromatom zu der NH_2-Gruppe in derselben (Ortho-)Stellung wie im Orthodibrombenzol, und dasselbe ist der Fall mit dem einen Bromatom im Dibromnitroanilin. Wird nun in Letzterem die NH_2-Gruppe durch Brom, die NO_2-Gruppe durch H vertreten, so entsteht ein neues bei 87,4° schmelzendes Tribrombenzol. In demselben sind zwei Bromatome in der Metastellung und wiederum zwei Bromatome auch in der Orthostellung. Dasselbe kann nicht 1, 3, 4 (oder 1, 2, 4) sein, denn ein solches schmilzt bei 44°. Es kann aber auch nicht 1, 3, 5 sein, denn dann müssten alle Bromatome in der Metastellung sein, folglich kann es nur 1, 2, 3 sein. Damit ist aber bewiesen, dass Orthodibrombenzol = 1, 2 ist.

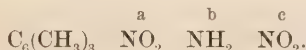
Ein ähnlicher Beweis ist von Griess geliefert worden (*B.* 7, 1226). Es giebt Diamidobenzoësäuren $C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H$, welche beim Glühen mit Baryt in CO_2 und Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$ zerfallen. Das bei 140° schmelzende Phenylendiamin entsteht nur aus einer Diamidobenzoësäure, es ist also ein Paraderivat, — das bei 99° schmelzende $C_6H_4(NH_2)_2$ entsteht aus zwei isomeren Diamidobenzoësäuren, ist also ein Orthoderivat, — das bei 63° schmelzende Phenylendiamin entsteht aus drei Diamidobenzoësäuren (vgl. Wurster, *B.* 7, 148 und 213) und ist also ein Metaderivat.

Andere Beweise für die Ortsstellung in den aromatischen Verbindungen ergeben sich aus der Konstitution des Mesitylens (Trimethylbenzol) $C_6H_3(CH_3)_3$ und dem Verhalten des Naphtalins gegen Oxydationsmittel. Schon die glatte Bildung des Mesitylens aus Aceton $(CH_3)_2CO$ spricht für eine symmetrische Konstitution desselben (Baeyer, *A.* 140, 306). Dass die drei H-Atome im Mesitylen unter einander gleichwerthig sind, bewies Ladenburg (*A.* 179, 163). Dieselben mögen als a, b, c bezeichnet werden, und in dem durch Nitriren aus Mesitylen gewonnenen Dinitromesitylen seien a und b durch NO_2 ersetzt. Das aus Dinitromesitylen durch Reduktion erhaltene Nitroamidomesitylen (Maule) sei:



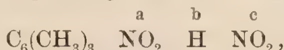
$$C_6(CH_3)_3 \quad \overset{a}{NO_2} \quad \overset{b}{NH_2} \quad \overset{c}{H}.$$

Dasselbe kann durch Nitriren in ein Dinitroamidomesitylen übergeführt werden, und dies kann nur sein:



$$C_6(CH_3)_3 \quad \overset{a}{NO_2} \quad \overset{b}{NH_2} \quad \overset{c}{NO_2}.$$

Beim Behandeln mit Salpetrigäther giebt es Dinitromesitylen:



$$C_6(CH_3)_3 \quad \overset{a}{NO_2} \quad \overset{b}{H} \quad \overset{c}{NO_2},$$

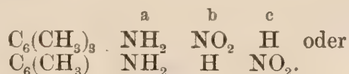
identisch mit dem früher erhaltenen. Folglich ist b = c.

Das durch Nitriren von Mesitylen erhaltene Nitromesitylen ist identisch mit dem Produkt der Einwirkung von Salpetrigäther auf das oben erwähnte Amidonitromesitylen. Nitromesitylen ist folglich:



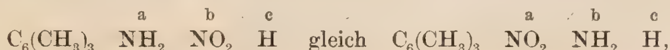
$$C_6(CH_3)_3 \quad \overset{a}{NO_2} \quad \overset{b}{H} \quad \overset{c}{H}.$$

Durch Reduktion erhält man daraus Amidomesitylen (Mesidin) und aus diesem durch Nitriren Nitromesidin:



$$C_6(CH_3)_3 \quad \overset{a}{NH_2} \quad \overset{b}{NO_2} \quad \overset{c}{H} \quad \text{oder}$$
$$C_6(CH_3) \quad NH_2 \quad H \quad NO_2.$$

Diese beiden Formeln sind aber identisch, da b = c ist. Da nun aber das Nitromesidin identisch ist mit dem früher erwähnten Nitroamidomesitylen von Maule und folglich:

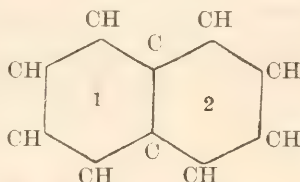


$$C_6(CH_3)_3 \quad \overset{a}{NH_2} \quad \overset{b}{NO_2} \quad \overset{c}{H} \quad \text{gleich} \quad C_6(CH_3)_3 \quad \overset{a}{NO_2} \quad \overset{b}{NH_2} \quad \overset{c}{H},$$

so ist a = b oder: alle drei dem Benzolkerne angehörigen H-Atome des Mesitylens sind gleichwerthig.

Das Mesitylen ist demnach = $C_6H_3(\overset{1}{CH_3})(\overset{3}{CH_3})(\overset{5}{CH_3})$. Ersetzt man darin eine CH_3-Gruppe durch H, so erhält man Isoxylol $C_6H_4(CH_3)_2$, unzweifelhaft eine Metaverbindung, ebenso wie die aus Isoxylol entstehende Isophtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$.

Das Naphtalin kann als eine Aneinanderlagerung von zwei Sechsecken betrachtet werden. Bei der Oxydation wird ein Sechseck zerstört, es bleiben davon nur zwei C-Atome am anderen Sechseck haften.

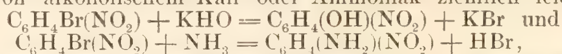


Bei der Oxydation trennen sich zwei C-Atome vom Sechseck 2 ab, während die zwei anderen C-Atome dieses Sechseckes in Carboxyl übergehen. Man erhält Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$; diese ist daher eine Orthoverbindung (GRAEBE).

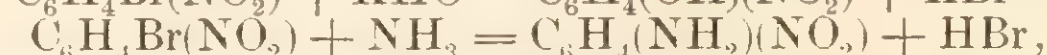
Die Derivate der Parareihe zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als jene der Meta- oder Orthoreihe. Die Orthoverbindungen sind mit den Wasserdämpfen viel leichter flüchtig als die isomeren p- oder m-Körper (FITTIG, *A.* 168, 244). Sehr auffallend zeigt sich dies an der Salicylsäure, Phtalsäure, o-Nitrophenol u. a. Das Verhalten kann sogar zur Trennung der o-Derivate, namentlich von den p-Derivaten, benutzt werden. p- und m-Derivate werden von Chromsäuregemisch leicht oxydirt, und zwar so, dass die C- und H-haltende Seitenkette in CO_2H übergeht. Orthoderivate werden dadurch meist völlig oxydirt, d. h. zu CO_2, H_2O und Essigsäure u. s. w. Eine glatte Oxydation der o-Körper gelingt nur durch verdünnte Salpetersäure oder Chamäleonlösung. Oxydation von o-Verbindungen s. S. 81, 111.

Orthoverbindungen unterliegen Kondensationen, namentlich erfolgt leicht ein Austritt von Wasser. So spaltet sich die Phtalsäure o-$C_6H_4(CO_2H)_2$ bei der Destillation glatt in Anhydrid $C_6H_4(CO)_2O$ und Wasser, eine Reaktion, die bei der isomeren m- oder p-Verbindung ausbleibt. Ebenso geht die Cumarinsäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH\\CH{:}CH.CO_2H\end{matrix}\right.$ sehr leicht in das Anhydrid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\CH{:}CH.CO\end{matrix}\right.$ über. Der Austritt von Wasser erfolgt sogar, wenn auch blos ein Hydroxyl vorhanden ist. o-Amidozimmtsäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\CH{:}CH.CO_2H\end{matrix}\right.$ wandelt sich z. B. leicht in Carbostyril C_9H_7NO um. Kondensationsprodukte der o-Diamine s. Basen $C_nH_{2n-4}N_2$.

Befinden sich zwei negative Stoffe in der o-Stellung zu einander, so geht der eine Stoff leicht doppelte Umsetzungen ein. Während z. B. o-Bromnitrobenzol (aber auch p-Bromnitrobenzol) von alkoholischem Kali oder Ammoniak ziemlich leicht angegriffen wird:

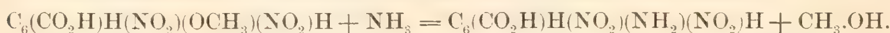


$$C_6H_4Br(NO_2) + KHO = C_6H_4(OH)(NO_2) + KBr \quad \text{und}$$



$$C_6H_4Br(NO_2) + NH_3 = C_6H_4(NH_2)(NO_2) + HBr,$$

erfolgt eine gleiche Umsetzung beim m-Bromnitrobenzol nicht. Hierher ist auch das abweichende Verhalten von o-Chlornitroverbindungen gegen H_2S zu rechnen (I. S. 113). Es ist bemerkenswerth, dass in diesen Fällen vorzugsweise das Haloïd und nicht die Nitrogruppe austritt. Diese Beständigkeit zeigt die Nitrogruppe auch in einem anderen Falle, wenn nämlich ein Oxyalkylrest sich zwischen zwei Nitrogruppen verbindet. Kocht man z. B. Dinitroanissäure mit Ammoniak, so resultirt Dinitroamidobenzoësäure:



$$C_6(CO_2H)H(NO_2)(OCH_3)(NO_2)H + NH_3 = C_6(CO_2H)H(NO_2)(NH_2)(NO_2)H + CH_3.OH.$$

In den o-Verbindungen ist der Einfluss der den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Gruppen (OH, NO_2 u. s. w.) ein viel gröſserer als in den m- und p-Verbindungen (OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 351). So ist z. B. die o-Oxybenzoësäure (Salicylsäure) $OH.C_6H_4.CO_2H$ eine viel kräftigere Säure als die isomere m- oder p-Säure. o-Nitrophenol $OH.C_6H_4(NO_2)$ ist stärker sauer als m- oder p-Nitrophenol. Man kann diese Erscheinung dem Umstande zuschreiben, dass die Nähe der Gruppen ihren Einfluss steigert. Dann müsste aber dieser Einfluss sich in den p-Verbindungen am wenigsten bemerkbar machen, während doch gewöhnlich das Umgekehrte beobachtet wird. m-Nitrophenol z. B. ist nicht stärker sauer als p-Nitrophenol, sondern schwächer.

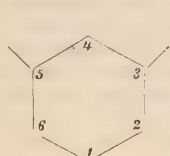
Mehratomige Phenole mit o-Stellung der Hydroxyle zeigen ein auffallend

kleineres Neutralisationsvermögen (durch NaOH) als die isomeren m- und p-Verbindungen (BERTHELOT, WERNER, *Bl.* 43, 539). Dasselbe beträgt für:

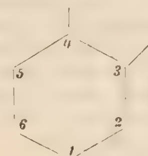
Phenole $C_6H_4(OH)_2$		Phenole $C_6H_3(OH)_3$	
Brenzkatechin (1, 2)	= 8,267 Cal.	Pyrogallol (1, 2, 3)	= 13,804 Cal.
Resorcin (1, 3)	= 16,290 „	Phloroglucin (1, 3, 5)	= 18,269 „
Hydrochinon (1, 4)	= 15,560 „		
Orcin $C_7H_8O_2$ (1, 3, 5)	= 15,700 „		

Die m-Derivate unterscheiden sich meist wenig von der Stammsubstanz, während die o- und p-Derivate stärker abweichen (LELLMANN, *B.* 17, 2719). So ist das m-Nitranilin eine stärkere Base als das p-Nitranilin und dieses wieder eine stärkere Base als das o-Nitranilin. m-Xylol wird viel schwerer oxydirt als p- oder o-Xylol. o- und p-Oxybenzoësäure zerfallen beim Erhitzen mit HCl in CO_2 und Phenol, m-Oxybenzoësäure nicht. o- und p-Bromnitrobenzol werden von NH_3 leicht angegriffen, m-Bromnitrobenzol nicht (s. S. 8). o- und p-Nitranilin zerfallen beim Kochen mit Alkalien, m-Nitranilin nicht. Umgekehrt wird m-Nitrobenzaldehyd von Oxydationsmitteln leicht angegriffen, p-Nitrobenzaldehyd aber nicht. m-Oxybenzoësäure wird durch Natriumamalgam reducirt, o- und p-Oxybenzoësäure nicht. m-Amidophenol kann durch salpetrige Säure leicht in Oxyphenol umgewandelt werden, o- und p-Amidophenol nicht.

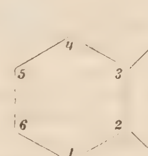
Werden im Benzol 3 oder 4 H-Atome vertreten, so kann dies in dreierlei Weise geschehen. Man erhält entweder ein Derivat von symmetrischer (s) Konstitution (1, 3, 5 oder 1, 2, 4, 5), von unsymmetrischer (a) (1, 3, 4 oder 1, 3, 4, 5) oder benachbarter (v) (1, 2, 3 oder 1, 2, 3, 4) Konstitution.



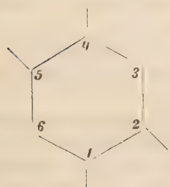
Symmetrisch (s).

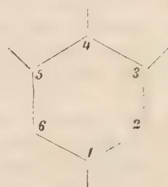


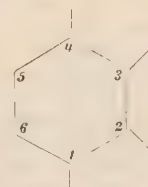
Unsymmetrisch (a).



Benachbart (v).



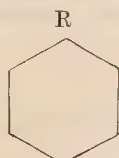




Statt der graphischen Darstellung kann man sich auch der aufgelösten Formeln bedienen. Die drei isomeren Trichlorbenzole $C_6H_3Cl_3$ erhalten dann folgende Formeln:

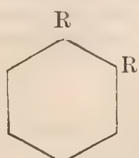
s Trichlorbenzol $C_6HClHClHCl = C_6(HCl)_3$
a Trichlorbenzol $C_6H_2ClHCl_2$
v Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$ u. s. w.

Tritt derselbe Stoff (R) drei- oder viermal an die Stelle von Wasserstoff in das Benzol ein, so sind je drei Isomere möglich. Werden nur zwei H-Atome durch dieselbe Substanz, das dritte H-Atom aber durch einen andern Stoff (R′) ersetzt, so sind sechs Triderivate $C_6H_3R_2R'$ möglich, eins vom Paraderivat, zwei vom Orthoderivat, drei vom Metaderivat.

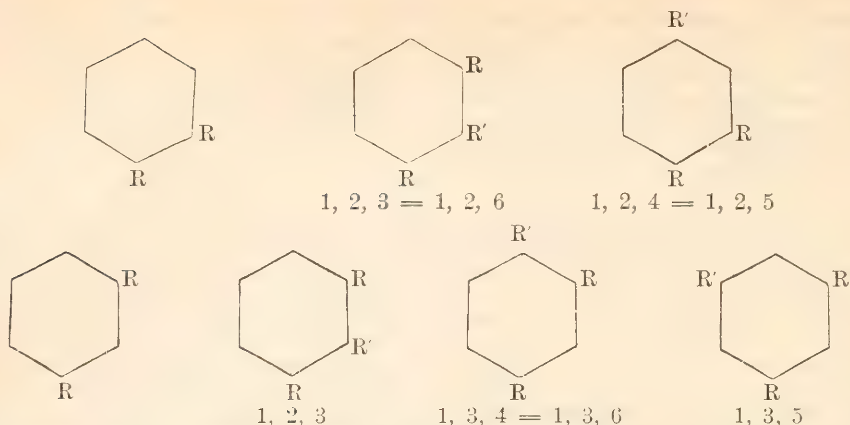


1, 4

giebt



1, 4, 3 = 1, 4, 5 u. s. w.



Werden drei H-Atome im Benzol durch drei verschiedene Stoffe vertreten, so sind zehn Isomere möglich. Bei der direkten Bildung von Triderivaten des Benzols werden meist drei unsymmetrisch gelagerte H-Atome vertreten. Sind im Benzol bereits drei H-Atome durch denselben Stoff vertreten, und es wird ein viertes H-Atom durch einen anderen Körper vertreten, so sind sechs Isomere möglich u. s. w.

Ist im Benzol ein Wasserstoffatom (angenommen bei 1) bereits substituirt, so nimmt ein neu eintretender Körper eine Stellung ein, welche abhängt von der Natur des bei 1 befindlichen Stoffes. Ist bei 1 ein mehr basischer Körper vorhanden: NH_2, HO, CH_3, CH_2 . . ., aber auch Cl, J, Br, so wird (beim Behandeln mit Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure) ein Paraderivat gebildet, neben wechselnden Mengen des Orthoderivates. Befindet sich in 1 ein saurer Körper: CO_2H, SO_3H, SO_2 . ., COH, $CO.CH_3$ oder NO_2 so entsteht vorzugsweise ein Metaderivat, neben sehr wenig Para- und Orthoderivat (Hübner, *B.* 8, 873; Nölting, *B.* 9, 1797).

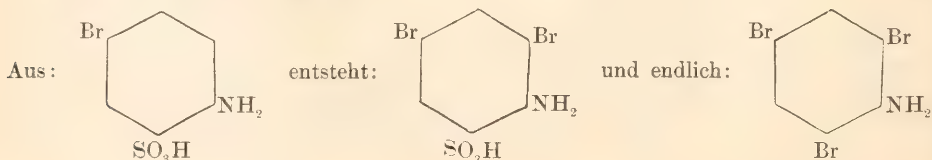
Die Amidgruppe übt ihren bestimmenden Einflufs selbst dann aus, wenn ein Atom Wasserstoff darin durch das Radikal einer organischen Säure vertreten ist. So entsteht beim Bromiren von Anilin $C_6H_5.NH_2$ p-Bromanilin, und auch beim Uebergiefsen von Acetanilid $C_6H_5.NH(C_2H_3O)$ mit Brom erhält man p-Bromacetanilid. Löst man aber das Anilin in viel Vitriolöl, so entsteht beim Substituiren (z. B. beim Zusatz von HNO_3) zwar auch ein p-Derivat, aber daneben sehr viel m-Derivat (Hübner, *A.* 208, 299; Nölting, Collin, *B.* 17, 261).

Tritt in ein Diderivat C_6H_4AB ein Körper C ein, so bethätigen sowohl A wie B ihren Einfluss, und diejenige Gruppe (A oder B), deren Einfluss prädominirend ist, wird C seine Stelle anweisen. Wenn A die Gruppe OH ist, so übt sie den orientirenden Einfluss auf C (= NO_2, SO_3H, Cl, Br, J) aus, B mag = Cl, Br, J, NO_2, SO_3H, CO_2H, NH_2 sein.

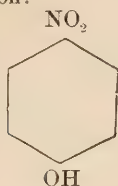
Ist A = NH_2, so übt A meist den prädominirenden Einfluss aus, wenn B nicht = OH ist. Ist A weder OH noch NH_2, so üben A und B gleichzeitig den orientirenden Einfluss aus, wenn AB = 1, 2 oder = 1, 4 war. Ist aber AB = 1, 3, so findet die weitere Substitution statt, wie wenn 3 gar nicht besetzt wäre. Ist in diesem Fall A neutral, B sauer, so mufs man A in 1 annehmen (Nölting).

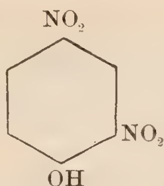
Wenn also AB = 1, 4 ist, so geht die neue Gruppe C nach 2 und dann D nach 6; ist AB = 1, 2, so geht C nach 4 und gleichzeitig in geringerem Grade nach 6. — Ein 1-, 3-Derivat verhält sich bei weiterer Substitution wie ein Monoderivat. Während z. B. Anilin beim Bromiren nur Tribromanilin liefert, entsteht beim Bromiren von m-Bromanilin Tetrabromanilin und beim Bromiren von (s-)m-Dibromanilin Pentabromanilin.

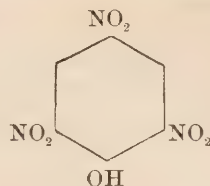
Aus dem Verhalten der Amidobenzolsulfonsäuren $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ gegen Brom folgert Limpricht (*A.* 191, 252), dass jedes neu eintretende Bromatom zum vorhandenen Bromatom die Metastellung einnimmt.



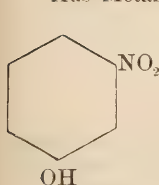
Diese Verhältnisse wiederholen sich ganz allgemein bei Ortho- und Paraderivaten, nicht aber bei Metaderivaten und gelten nicht blos für Brom (resp. Cl, J), sondern auch für NO_2 und SO_3H. Nitrophenol, Dinitrophenol und Trinitrophenol zeigen folgende Konstitution:

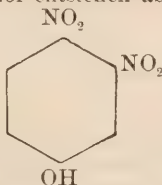


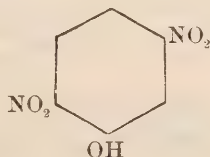


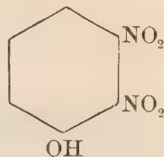


Aus Metanitrophenol entstehen aber Dinitrophenole nach folgendem Schema:

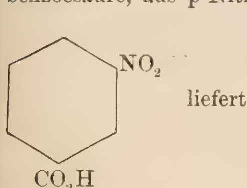


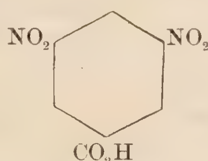


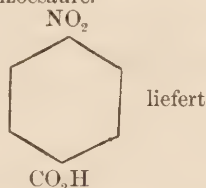


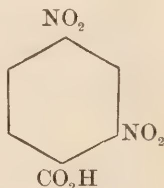


In den einfach-nitrirten Säuren stellt sich jede neu eintretende Nitrogruppe in die m-Stellung zur vorhandenen Nitrogruppe, und zwar unabhängig davon, wo sich die erste Nitrogruppe befindet (Hübner, *A.* 222, 67). Aus m-Nitrobenzoësäure entsteht (s-)m-Dinitrobenzoësäure, aus p-Nitrobenzoësäure-(a-)m-Dinitrobenzoësäure.

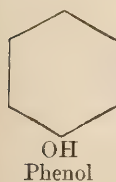




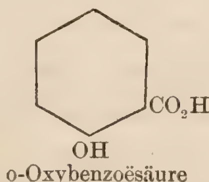




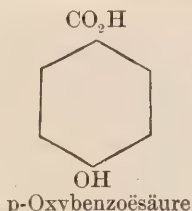
Aehnlich wie die Substitution des Wasserstoffes durch Cl, Br, J, NO_2, SO_3H u. s. w. erfolgt auch der Ersatz von Wasserstoff durch CO_2H u. s. w. So vermag Phenol $C_6H_5(OH)$, in Gegenwart von Alkali, direkt CO_2 aufzunehmen und liefert dabei o- und p-Oxybenzoësäure $OH.C_6H_4.CO_2H$. Es tritt also das Carboxyl in die o- und p-Stellung zum Hydroxyl. Wirkt nun ein zweites Molekül CO_2 auf das Phenol ein, so begiebt sich dasselbe in die m-Stellung zum vorhandenen Carboxyl, und es entstehen daher zwei Oxyisophtalsäuren $(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. Ein drittes, neu eintretendes Kohlensäuremolekül erzeugt endlich Oxytrimesinsäure $(OH).C_6H_2(CO_2H)_3$, in welcher wiederum die Kohlensäure zu den Carboxylen in die m-Stellung tritt.



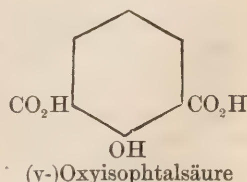
Phenol



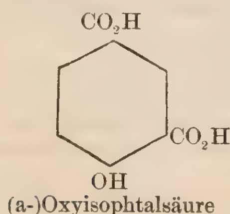
o-Oxybenzoësäure



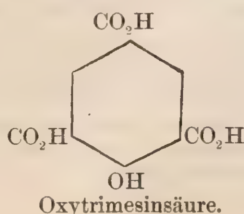
p-Oxybenzoësäure



(v-)Oxyisophtalsäure

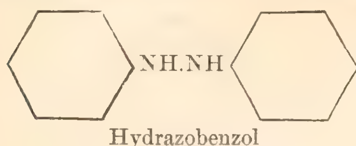


(a-)Oxyisophtalsäure

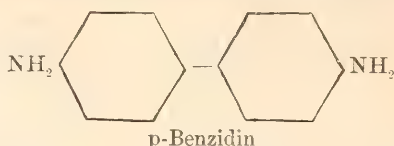


Oxytrimesinsäure.

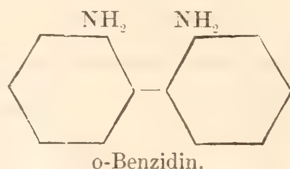
Bei der molekularen Umwandlung der Diazo- und Hydrazoverbindungen werden gleichfalls vorzugsweise p-Verbindungen, und daneben zuweilen o-Verbindungen, gebildet. Hydrazobenzol liefert, bei der Einwirkung von Säuren, p-Benzidin und auch o-Benzidin.



Hydrazobenzol

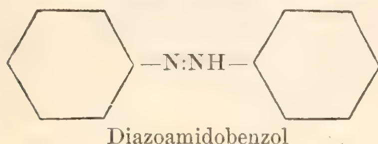


p-Benzidin

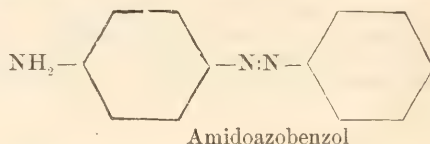


o-Benzidin.

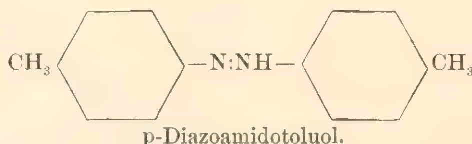
Diazoamidobenzol $C_6H_5.N{:}NH.C_6H_5$ wird durch salzsaures Anilin in p-Amidoazobenzol $C_6H_5.N{:}N.C_6H_4.NH_2$ umgewandelt. Eine analoge Umwandlung gelingt aber nicht beim p-Diazoamidotoluol $CH_3.C_6H_4.N{:}NH.C_6H_4.CH_3$, weil hier die p-Stelle schon besetzt ist.



Diazoamidobenzol

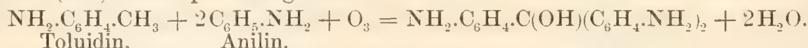


Amidoazobenzol



p-Diazoamidotoluol.

Als eine analoge Erscheinung kann auch die Bildung von Rosanilin, durch Oxydation eines Gemenges von 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Toluidin, betrachtet werden. Hierbei wird nämlich das Methyl des Toluidins zu C(OH) oxydirt, und die 2 Mol. Anilin verbinden sich in der Weise mit C(OH), dass die Amidogruppen des Anilins zum Kohlenstoff des C(OH) in die p-Stellung treten.

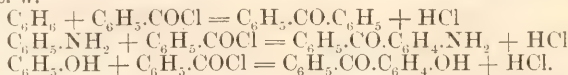


$$NH_2.C_6H_4.CH_3 + 2C_6H_5.NH_2 + O_3 = NH_2.C_6H_4.C(OH)(C_6H_4.NH_2)_2 + 2H_2O.$$

Toluidin. Anilin.

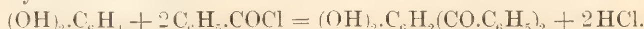
Bei den, in Gegenwart von $AlCl_3$, bewirkten Reaktionen, scheint aber der Eintritt von Kohlenstoffgruppen in anderer Weise zu erfolgen. Aus Toluol $CH_3.C_6H_5$ und $CO.Cl_2$ entsteht zwar p-Toluylsäurechlorid $CH_3.C_6H_4.COCl$, aber aus Benzol und Methylchlorid $CH_3.Cl$ wird wesentlich m-Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_3$ erhalten. Vielleicht erfolgt dies, weil zunächst aus Benzol und $CH.Cl_3$ Toluol entsteht, dieses dann mit $AlCl_3$ ein Additionsprodukt von saurem Charakter liefert, und die neu eintretende Methylgruppe daher sich zur ersten in die m-Stelle begiebt.

In den aromatischen Verbindungen kann der Wasserstoff im Kern auch durch Benzoyl vertreten werden, wenn man, in Gegenwart von $ZnCl_2$, Benzoylchlorid auf dieselben einwirken lässt. Die Reaktion gelingt mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Anilin, Benzoësäure u. s. w.



$$C_6H_6 + C_6H_5.COCl = C_6H_5.CO.C_6H_5 + HCl$$
$$C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.COCl = C_6H_5.CO.C_6H_4.NH_2 + HCl$$
$$C_6H_5.OH + C_6H_5.COCl = C_6H_5.CO.C_6H_4.OH + HCl.$$

Es gelingt, auf diesem Wege, im Anilin, Phenol, Brenzkatechin und in der Benzoësäure ein Atom Wasserstoff durch Benzoyl zu ersetzen, während Resorcin und Hydrochinon Dibenzoylderivate liefern.



$$(OH)_2.C_6H_4 + 2C_6H_5.COCl = (OH)_2.C_6H_2(CO.C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Auch hier erfolgt die Substitution im Kern ganz wie in allen anderen Fällen, d. h. führt man in Phenol und Anilin eine Benzoylgruppe ein, so entsteht ein p-Derivat, während durch den Eintritt des Benzoyls in der Benzoësäure m-Benzoylbenzoësäure entsteht (DÖBNER, *A.* 210, 282).

Umlagerungen. Die im Bisherigen entwickelten Anschauungen gehen von der Voraussetzung aus, dass bei den Auswechselungen von Stoffen gegen einander keine Umlagerungen stattfinden, dass also der neu eintretende Stoff wirklich an die Stelle des austretenden tritt. In mehreren Fällen findet dies nun unzweifelhaft nicht statt. So z. B. liefern alle drei isomeren Bromphenole $C_6H_4Br.OH$ beim Schmelzen mit Kali dasselbe Resorcin $C_6H_4(OH)_2$. Die o-Phenolsulfonsäure geht schon bei 100° in die p-Phenolsulfonsäure über u. s. w. Solche Umlagerungen finden fast ausnahmslos in hoher Temperatur statt; namentlich beim Schmelzen mit Kali (viel seltener beim Schmelzen mit Natron). Salicylsaures Kalium wandelt sich bei 220° in p-oxybenzoësaures Kalium um, während salicylsaures Natrium hierbei unverändert bleibt. In hoher Temperatur erfolgen auch Wandlungen aus der Seitenkette in den Kern. So verwandelt sich z. B. salzsaures Methylanilin $C_6H_5.NH(CH_3).HCl$ bei 350° in salzsaures Toluidin $CH_3.C_6H_4.NH_2.HCl$. Aus den bei hoher Temperatur erfolgenden Reaktionen können daher Schlüsse auf die Konstitution von Verbindungen nur mit Vorsicht gezogen werden. Zu Ortsbestimmungen erscheint die Kalischmelze überhaupt ungeeignet.

Additionsprodukte organischer Verbindungen. Denkt man sich im Benzol jedes Kohlenstoffatom nur mit zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden, so wird an jedem C-Atom je eine Affinität frei. Hieraus erklärt sich die Thatsache, dass aromatische Verbindungen bis zu sechs Atomen Wasserstoff, Chlor u. s. w. direkt aufnehmen können. Die ringförmige Lagerung bleibt dabei erhalten, und die Additionsprodukte gehen mit grofser Leichtigkeit wieder in normale Benzolderivate über. Das Benzol verbindet sich direkt mit Chlor zu $C_6H_6Cl_6$, beim Behandeln mit Kali zerfällt diese Verbindung aber in $3HCl$ und $C_6H_3Cl_3$.

Isomere Derivate zeigen eine verschiedene Reaktionsfähigkeit. Von den drei Brombenzylbromiden $C_6H_4Br.CH_2Br$ geht das o-Derivat am langsamsten, das p-Derivat am raschesten doppelte Zersetzungen ein. Erhitzt man z. B. gleiche Mengen dieser Körper mit Wasser auf 135°, oder kocht man sie mit alkoholischem Kaliumacetat, so stehen die ausgetretenen Brommengen beim o-, m- und p-Derivat im Verhältniss = 53 : 76 : 100 (JACKSON, *B.* 12, 2243).

Bildung aromatischer Verbindungen aus Fettkörpern. Direkte Uebergänge aus der Fettreihe in die aromatische Reihe kommen nur ganz vereinzelt vor. Aus Aceton entsteht beim Behandeln mit Schwefelsäure Mesitylen C_9H_{12}. $3C_3H_6O = C_9H_{12} + 3H_2O$. Derselbe Körper bildet sich bei der Destillation der Lösung von Allylen in konc. H_2SO_4 mit Wasser. $3C_3H_4 = C_9H_{12}$. — Beim Kochen von Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ mit Baryt bildet sich Uvitinsäure $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$. — Oxyuvitinsäureester $C_9H_6O_5(C_2H_5)_2$ entsteht bei der Einwirkung von Chloroform auf Natriumacetessigester. — Hydrochinon und Hydrochinondicarbonsäure $C_8H_6O_6$ erhält man bei der Einwirkung von Kali auf Succinylbernsteinsäureester. Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$ entsteht auch bei der Destillation von bernsteinsauren Salzen. — Ungesättigte Fettkörper gehen zuweilen durch Kondensation in aromatische Verbindungen über: aus Acetylen C_2H_2 entsteht bei Rothgluth Benzol $C_6H_6 = 3C_2H_2$.

Eine glatte Umwandlung von Körpern der aromatischen Reihe in Verbindungen der Fettreihe finden nur höchst selten statt. So entsteht aus dem Additionsprodukt von ClHO an Benzol, beim Behandeln mit Baryt, Furmarsäure. Bei der Einwirkung eines Gemenges von HCl und $KClO_3$ auf Gallussäure entsteht Isotrichlorglycerinsäure. Salpetrige Säure, in eine ätherische Lösung von Brenzkatechin geleitet, erzeugt Carboxytartronsäure.

Die Fähigkeit mehratomiger Säuren und Alkohole (der Fettreihe), die Fällung von Metalloxyden durch Alkalien zu verhindern, findet sich auch bei den entsprechenden Verbindungen der aromatischen Reihe, aber, wie es scheint nur bei Orthoderivaten (WEITH, *B.* 9, 342). Eine alkalische Lösung von (1 Mol.) Salicylsäure vermag $^1/_2$ Atom Kupfer in Lösung zu halten, während der m- und p-Oxybenzoësäure diese Fähigkeit durchaus abgeht. Ebenso löst sich CuO in einer alkalischen Lösung von o-Dioxybenzol (Brenzkatechin), aber nicht von m- und p-Dioxybenzol. Auch Pyrogallol, Gallussäure, Chinasäure verhindern die Fällung des Kupferoxyds, nicht aber die zweibasisch-zweiatomigen Säuren (Phtalsäure, Isophtalsäure u. s. w.).

I. Kohlenwasserstoffe.

A. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

In der aromatischen Reihe repräsentiren die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} die Grenzreihe und entsprechen daher der Sumpfgasreihe bei den Fettkörpern. Benzol und seine methylirten Homologen C_7H_8, C_8H_{10}, C_9H_{12} kommen in einigen Steinölen vor (in Sehnde in Hannover: BUSSENIUS und EISENSTUCK, *A.* 113, 151 und 169; UELSMANN, *A.* 114, 279; im galizischen Steinöl: FREUND, *A.* 115, 19). Sie entstehen beim Glühen der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ und $C_nH_{2n-10}O_4$ mit Kalk. Die Homologen lassen sich aus den Bromiden $C_nH_{2n-7}Br$ durch Behandeln mit Alkyljodiden (oder Bromiden) und Natrium darstellen. $C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr$. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} lassen sich auch aus Benzol (und seinen Homologen) gewinnen, indem man durch dasselbe Methylchlorid leitet, bei Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 459). Man wendet auf 5 Thle. Benzol u. s. w. 1 Thl. Aluminiumchlorid an und erhitzt, während des Durchleitens von CH_3Cl, auf 75—85°. Aus Benzol entsteht hierbei wesentlich s-Durol $C_6H_2(CH_3)_4$. Toluol liefert, bei gleicher Behandlung, m-Xylol und wenig p-Xylol, Pseudocumol und wenig Mesitylen, s-Durol, a-Durol, Penta- und Hexamethylbenzol (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 329; FRIEDEL, CRAFTS). Nach JACOBSEN (*B.* 14, 2627) entsteht bei dieser Methylirung des Toluols wesentlich o-Xylol, neben wenig p-Xylol und sehr wenig m-Xylol. Aus o- und p-Xylol erhielt JACOBSEN ausschliefslich Pseudocumol, aus m-Xylol: Mesitylen und viermal mehr Pseudocumol, aus Mesitylen: (a-)Isodurol, Penta- und Hexamethylbenzol, aus Pseudocumol: Durol, aus Durol und Isodurol: Penta- und Hexamethylbenzol. Dabei ergab sich, dass die höheren Homologen des Benzols viel leichter methylirt werden wie die niederen, so z. B. Mesitylen viel leichter als Toluol, und Durol und Isodurol leichter als Mesitylen. Die Reaktion gelingt auch, wenn man, statt Methylchlorid, andere Chloride, Bromide ($C_5H_{11}Cl$ . . .) einwirken lässt (FRIEDEL, CRAFTS). Aethylen, durch ein erwärmtes Gemisch von Benzol und Chloraluminium geleitet, liefert Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylbenzol (BALSOHN, *Bl.* 31, 539). Das Chloraluminium bewirkt übrigens auch schon für sich Spaltungen und Umwandlungen in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}. Kocht man z. B. Toluol C_7H_8 mit $AlCl_3$, so entsehen Benzol C_6H_6, Xylole C_8H_{10} und etwas Dimethylanthracen. m-Xylol wandelt sich hierbei in Benzol, Toluol, Mesitylen und Pseudocumol um. Aus Aethylbenzol entstehen Benzol und Diäthylbenzole (ANSCHÜTZ, IMMENDORFF, *B.* 17, 2816; 18, 657). Erhitzt man die Kohlenwasserstoffe mit $AlCl_3$ im Salzsäurestrome, so erfolgt die Loslösung der Seitenketten besonders leicht, namentlich bei längeren Seitenketten (JACOBSEN, *B.* 18, 343). Hat man es mit Methylderivaten des Benzols zu thun (Xylol, Mesitylen, Durol . .), so entweicht, bei dieser Reaktion, Methylchlorid, das dann wieder Nebenreaktionen (Einführung von Methyl) bewirken kann. So entstehen, beim Erhitzen von Pseudocumol a-$C_6H_3(CH_3)_3$ mit $AlCl_3$ im Salzsäurestrome: Toluol, Xylol, Mesitylen s-$C_6H_3(CH_3)_3$ und Durole $C_6H_2(CH_3)_4$. Aus dem a-Tetramethylbenzol können also niedrigere Homologen des Benzols entstehen, z. B. m-Xylol, und dieses liefert mit dem freiwerdenden Methylchlorid Mesitylen. Es ist daher leicht zu begreifen, wie das Chloraluminium molekulare Umlagerung bewirkt (wie z. B. die Umwandlung von Pseudocumol im Mesitylen).

Auch durch blofses Erhitzen auf 250° von Benzol (oder dessen Homologen) mit Alkyljodiden, unter Zusatz von Jod, können die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} gebildet werden. So erhält man aus Benzol und Methyljodid Toluol: $C_6H_6 + CH_3J = C_6H_5.CH_3 + HJ$, aus Toluol und Methyljodid: Xylole, aus m-Xylol und CH_3J: Pseudocumol und Mesitylen, aus Pseudocumol $C_6H_3(CH_3)_3$ und Aethyljodid: Dimethyläthylbenzol (RAYMANN, PREIS, *A.* 223, 317). Gleichzeitig entstehen aber, infolge der reducirenden Wirkung des HJ, wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} entstehen ferner: 1. beim Erhitzen von Benzol und seinen Homologen mit Alkoholen $C_nH_{2n+2}O$ und $ZnCl_2$ auf 270—300° (H. GOLDSCHMIDT, *B.* 15, 1066). $C_6H_6 + C_4H_9.OH = C_6H_5.C_4H_9 + H_2O$. Doch gelingt diese Reaktion gut nur mit den höheren Alkoholen (Isobutylalkohol, Fuselöl); sie erfolgt sehr schwer mit Holzgeist oder Weingeist.

2. Durch Behandeln der Ketone $C_nH_{2n}O$ mit überschüssigem Vitriolöl. $3(CH_3)_2.CO = C_6H_3(CH_3)_3 + 3H_2O$. Die in diesem Falle gebildeten Kohlenwasserstoffe haben eine symmetrische Lagerung (CH_3:CH_3: CH_3 = 1 : 3 : 5).

3. Durch Behandeln der Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (mit Chlor in der Seitenkette) mit Zinkalkylen. $C_6H_5.CH_2Cl + Zn(C_2H_5)_2 = C_6H_5.CH_2.C_2H_5 + ClZn.C_2H_5$.

4. Aus den Amidoderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} können diese Kohlenwasserstoffe selbst dargestellt werden durch Behandeln der Amidoderivate mit salpetriger Säure und Alkohole (siehe Diazoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}). $C_6H_5.NH_2 + HNO_2 + C_2H_5.OH = C_6H_5.N_2.OH + C_2H_5.OH + H_2O = C_6H_6 + N_2 + C_2H_4O + 2H_2O$.

5. Aus den Hydrazinderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} entstehen diese selbst durch Kochen mit Kupfervitriollösung oder mit Eisenchlorid (s. Hydrazinderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}). $C_6H_5.N_2H_3 + 2CuSO_4 + H_2O = C_6H_6 + 2H_2SO_4 + Cu_2O + N_2$.

6. Bei der trocknen Destillation organischer Substanzen und sind daher im Steinkohlentheer (Ritthausen, *J.* 1854, 602) und im rohen Holzgeist enthalten (Cahours, *A.* 76, 286; Krämer, Grodzki, [*B.* 9, 1924] benutzen zu ihrer Abscheidung Chlorzink). Theorie der Bildung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} im Gastheer: Jacobsen, *B.* 10, 853. Beim Durchleiten von Petroleum, Braunkohlentheer u. s. w. durch glühende, mit Kohlen gefüllte, Röhren (Letny, *B.* 10, 412; 11, 1210). Sind die Röhren genügend weit, so entstehen auch Naphtalin, Anthracen, Phenanthren.

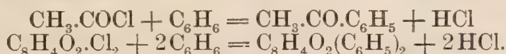
7. Beim Behandeln von Campher mit Chlorzink (Fittig, *A.* 145, 129). Beim Erhitzen von Terpentinöl (Siedep.: 152—154°) mit Jod im Rohr auf 230—250° entstehen fast genau dieselben Kohlenwasserstoffe, wie aus Campher und Chlorzink (Preis, Raymann, *B.* 12, 219).

8. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} entstehen aus einander durch Umlagerung. So löst sich das s-Tetramethylbenzol $C_6H_2(CH_3)_4$ in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure. Bleibt diese aber mit Vitriolöl bei 40° stehen, so entstehen Hexamethylbenzol und Sulfonsäuren des a-Trimethylbenzols und v-Tetramethylbenzols. Aus Pentamethylbenzol entsteht a-Tetramethylbenzol.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sind bei gewöhnlicher Temperatur aromatisch riechende Flüssigkeiten, unzersetzt flüchtig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. In rauchender Schwefelsäure lösen sie sich leicht unter Bildung von Sulfonsäuren; die Lösungen sind mit Wasser mischbar, und bei der Destillation der Sulfonsäuren wird der Kohlenwasserstoff regenerirt. Hierauf beruht eine allgemeine Trennung der aromatischen Kohlenwasserstoffe von allen anderen wasserstoffreicheren Kohlenwasserstoffen (Beilstein, *A.* 133, 34). Die Spaltung erfolgt fast quantitativ, wenn man die Sulfonsäuren oder deren Salze mit der gleichen Gewichtsmenge Vitriolöl auf 110—170° erhitzt und Wasserdampf einleitet. Da die Temperatur, bei welcher verschiedene Sulfonsäuren gespalten werden, ungleich hoch liegt, so können hierdurch sogar isomere Sulfonsäuren getrennt werden (Armstrong, Müller, *Soc.* 45, 148; vgl. Friedel, Crafts, *Bl.* 42, 66). Kelbe (*B.* 19, 93) empfiehlt ein entwässertes Salz der Sulfonsäure mit einem Gemisch aus 3 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. H_2O auf 180—220° zu erhitzen und Wasserdampf einzuleiten, welcher vorher ein hellroth glühendes Kupferrohr passirt hat.

In rauchender Salpetersäure lösen sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} leicht, dabei in Nitroderivate übergehend. (Die Kohlenwasserstoffe der Fettreihe lösen sich nicht in Salpetersäure.) Verhalten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} gegen Chlor, Brom und Jod s. Chlorderivate u. s. w. der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Chromsäuremischung) wirken nicht auf Benzol, sondern nur auf dessen Homologe ein, damit Säuren erzeugend.

In Gegenwart von Chloraluminium gehen die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} eine ganze Reihe von Reaktionen ein (Friedel, Crafts, *A. ch.* [6] 1, 449). Die Synthese der Homologen des Benzols aus Benzol (Toluol u. s. w.) und Methylchlorid ($C_5H_{11}Cl$ . .) wurde oben bereits angeführt. In Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Säurechloriden Ketone, und zwar gelingt die Reaktion mit Chloriden ein- und zweibasischer Säuren:



$$CH_3.COCl + C_6H_6 = CH_3.CO.C_6H_5 + HCl$$
$$C_8H_4O_2.Cl_2 + 2C_6H_6 = C_8H_4O_2(C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Mit $COCl_2$ entsteht, als intermediäres Produkt, ein Säurechlorid:



$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl \quad \text{und} \quad 2C_6H_6 + COCl_2 = CO(C_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Aus Benzol und Cyanchlorid entsteht Benzonitril: $C_6H_6 + CNCl = C_6H_5.CN + HCl$.

Aus Benzol und PCl_3 (immer in Gegenwart von $AlCl_3$) resultirt eine Phosphorverbindung: $C_6H_6 + PCl_3 = C_6H_5.PCl_2 + HCl$. Aus Benzol, ClS und $AlCl_3$ entstehen $C_6H_5.SH$, $(C_6H_5)_2$ und $C_{12}H_8S_2$.

Beim Erhitzen mit überschüssiger koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280° liefern die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} Additionsprodukte C_nH_{2n-4}, C_nH_{2n-2} und zuletzt C_nH_{2n}, dieselben, welche Beilstein und Kurbatow (*B.* 13, 1818) im kaukasischen Petroleum aufgefunden haben.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} verbinden sich direkt mit Chromylchlorid zu braunen Verbindungen $C_nH_{n-6}.2CrO_2Cl_2$, welche beim Erhitzen auf 200—210° Salzsäure verlieren und Verbindungen $C_nH_{2n-8}.2CrO_2Cl$ liefern. Bei den Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten (Toluol) erfolgt die Einwirkung besonders leicht, indem das Chromylchlorid augenscheinlich die Seitenkette zunächst angreift. $C_6H_5.CH_3 + 2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. Wasser zerlegt diese Verbindungen unter Bildung von Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$. Benzol wird nur beim Erwärmen von CrO_2Cl_2 angegriffen und liefert dann sofort den Körper $C_6H_4.2CrO_2Cl$, welcher, mit Wasser in Berührung, Chinon abscheidet (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 218).

Nach ISTRATI (*éthylbenzines chlorées*, Paris [1885] 148) lässt sich der Siedepunkt der Homologen des Benzols mit einer Seitenkette und mit normalen Alkoholradikalen nach folgender Formel berechnen: $80,5^0 + 2(C_nH_{2n+1}) - 2n$. Also für Aethylbenzol $C_6H_5.C_2H_5$ ist der Siedepunkt $= 80,5 + 2.29 - 2,2 = 134,5^0$ (gef. $= 135,8^0$). C_nH_{2n+1} bedeutet das Molekulargewicht des Radikals ($C_2H_5 = 29$) und n die Anzahl der Kohlenstoffatome im Alkoholradikal.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sind im Nachfolgenden so geordnet, dass erst die Homologen des Benzols mit einer Seitenkette kommen, dann jene mit zwei Seitenketten u. s. w.

1. Benzol C_6H_6. *Bildung.* Beim Glühen von Benzoësäure $C_7H_6O_2$ (MITSCHERLICH, *A.* 9, 39) oder von Phtalsäure $C_8H_6O_4$ (MARIGNAC, *A.* 42, 217) mit Kalk. Bei der trocknen Destillation von Chinasäure (WÖHLER, *A.* 51, 146). Beim Erhitzen von Acetylen bis zur Schmelzhitze des Glases, neben Styrol C_8H_8, Naphtalin $C_{10}H_8$, Reten u. s. w. (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 469). Beim Durchleiten von Terpentinöl, Petroleum u. s. w. durch ein glühendes Rohr.

Darstellung im Kleinen. Man destillirt 1 Thl. Benzoësäure mit 3 Thln. Kalk.

Darstellung im Grofsen. Das beim Destilliren von Steinkohlentheer zunächst übergehende leichte Theeröl wird durch Schütteln mit Natronlauge von Phenolen $C_nH_{2n-6}O$, und durch Schwefelsäure von basischen Körpern befreit. Man rektificirt nun unter Anwendung eines dem Dephlegmator der Spiritusbrennereien nachgebildeten Apparates, da Benzol bei 80°, das nächstfolgende Toluol aber bei 110° siedet. Völlig rein erhält man das Benzol durch Ausfrieren und Pressen der erstarrten Masse. Die beigemengten homologen Kohlenwasserstoffe erstarren nicht. (Einfacher Apparat hierzu: HOFMANN, *B.* 4, 163). — In dem Vorlauf des Rohbenzols sind CS_2, C_5H_{10}, C_6H_{12}, C_4H_6 (HELBING, *A.* 172, 281), sowie Alkohol und Acetonitril $CH_3.CN$ (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 30, 519) nachgewiesen worden. Dem käuflichen Benzol aus Steinkohlentheer ist meist eine kleine Menge Thiophen C_4H_4S (I. S. 350) beigemengt, von welchem man es durch Schütteln mit Vitriolöl befreit. Das vollkommen reine Benzol löst sich ohne Bräunung in Vitriolöl und erzeugt beim Schütteln mit Isatin und (30 Thln.) Vitriolöl keine blaue Lösung (V. MEYER, *B.* 16, 1465; vgl. BAEYER, *B.* 12, 1311).

Nachweis von Benzol. Man führt dasselbe successive in Nitrobenzol und Anilin über und prüft auf Letzteres mit Chlorkalklösung.

Spec. Gew. des Benzols.

ADRIEENZ, *B.* 6, 442.		PISATI, PATERNÒ, *J.* 1874, 368.	JANOVSKY, *M.* 1, 311.		JANOVSKY, *M.* 1, 514.
Bei 0°	0,90023	0,899487	Bei 15,4° — 0,8850	34° — 0,8600	15° = 0,8872
10	0,88982	—	17 — 0,8830	35° — 0,8595	17° = 0,8840
15	0,88462	0,883573	19 — 0,8802	36° — 0,8580	18° = 0,8823
20	0,87940	—	20 — 0,8790	38° — 0,8545	20° = 0,8789
25	0,87417	0,872627	24 — 0,8740	39° — 0,8530	23° = 0,8740
40	0,85829	—	27 — 0,8690	40° — 0,8525	25° = 0,8707
50	0,84748	0,846170	33 — 0,8615	42° — 0,8501	28° = 0,8651
65	0,83078	—			30° = 0,8615
75	0,81923	0,818721			

Erstarrt unter 0° zu rhombischen Prismen (GROTH, *J.* 1870, 2). Schmelzp.: + 6°. Latente Schmelzwärme = 29,089 Cal. (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 160). Benzol siedet bei 80,36° (REGNAULT). Spec. Gew. bei 14,2°/4° = 0,8839; bei 80°/4° = 0,8111 (R. SCHIFF, *A.* 220, 91). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt $a^2 = 5,245$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 104). Molekularbrechungsvermögen = 44,02 (ber. = 37,8) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352). Verbrennungswärme (1 Mol., gasförmig, bei 18°) = 799,350 Cal. (THOMSEN, *Therm. Unters.* 4, 61). Verbrennungswärme des flüssigen Benzols = 776,000 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23,193); = 779,530 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 33, 257), — des gasförmigen Benzols bei 17° = 787,488 Cal. (ST., R., H.). Löst

leicht Fette („Fleckenwasser"), Oele u. s. w. Benzol, durch rothglühende Röhren geleitet, zersetzt sich in Diphenyl $C_{12}H_{10}$, Diphenylbenzol und Isodiphenylbenzol $C_{18}H_{14}$, Triphenylen $C_{18}H_{12}$, Benzerythren $C_{24}H_{48}$ und ölige Kohlenwasserstoffe (BERTHELOT, *J.* 1856, 540; SCHULTZ, *A.* 174, 229; SCHMIDT, *B.* 7, 1365; *A.* 203, 118). Lässt man Induktionsfunken durch flüssiges Benzol überspringen, so entweicht ein Gas, das 42—43% Acetylen und 57—58% Wasserstoff enthält (DESTREM, *Bl.* 42, 267).

Bei der Einwirkung von Ozon auf Benzin soll ein amorpher, sehr explosiver Körper entstehen, der schon von Wasser zersetzt wird (HOUZEAU, RENARD, *A.* 170, 123); daneben wird wenig Phenol gebildet (NENCKI, GIACOSA, *H.* 4, 339). Auch beim Schütteln von Benzol mit Palladiumwasserstoff und etwas Wasser, bei Luftzutritt, entsteht Phenol (HOPPE, *A.* 12, 1552). Ozon, in Benzol geleitet, erzeugt Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure, aber weder Phenol noch einen explosiven Körper (LEEDS, *B.* 14, 975). Bringt man Benzol zu nascirendem Ozon (mit Wasser übergossene Phosphorstücke), so entstehen Oxalsäure und Phenol, Letzteres aber nur beim Arbeiten an der Sonne. Auch durch Wasserstoffsuperoxyd wird Benzol zu Oxalsäure und Phenol oxydirt (LEEDS). Bei der Elektrolyse von Benzol, das mit Alkohol und wässeriger Schwefelsäure versetzt ist, entsteht Isobenzoglykol $C_6H_6(OH)_2$. Lässt man Schwefel bei 75—80°, neben $AlCl_3$, auf Benzol einwirken, so entstehen Thiophenol $C_6H_5.SH$, Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ und Phenylensulfid $(C_6H_4)_2S$ (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1878, 384). Benzol über glühendes Spiefsglanzerz Sb_2S_3 geleitet, erzeugt H_2S und Diphenyl (MERZ, WEITH, *B.* 4, 394). Mit SO_2Cl_2 entsteht bei 150° Chlorbenzol; mit PCl_3 bei Rothgluth Phosphenylchlorid $C_6H_5.PCl_2$. Beim Erhitzen von 5 Thln. Benzol mit 1 Thl. $AlCl_3$ auf 200°, im Rohr, entstehen: Toluol, Aethylbenzol und Diphenyl (Siedep.: 254°) (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 39, 306). Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Benzol und $C(NO_2)Cl_3$ mit Wasser, entstehen Triphenylmethan $CH(C_6H_5)_3$ und Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3C.OH$ (ELBS, *B.* 16, 1274). In Gegenwart von $AlCl_3$ entstehen aus Benzol und Aethylidenchlorid (oder Aethylidenbromid): α-Diphenyläther und Dimethylanthracenhydrür $C_{16}H_{16}$; aus Benzol und Vinylbromid: Aethylbenzol, a-Diphenyläthan und Dimethylanthracenhydrür, aus Benzol und Vinyltribromid: Dibenzyl.

Bei der Oxydation von Benzol mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure werden Ameisensäure, Benzoësäure und Phtalsäure, neben einigen anderen Körpern, gebildet (CARIUS, *A.* 148, 50). Chromoxychlorid, in Eisessig gelöst, oxydirt zu Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$. Mit unterchloriger Säure verbindet sich Benzol direkt zu Phenosechlorhydrin $C_6H_6(ClHO)_3$ (s. I, 842). Chlordioxyd erzeugt Chlorbenzol C_6H_5Cl, Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$, Trichlorchinon, Trichlorhydrochinon $C_6H_3Cl_3O_2$ und Trichlorphenomalsäure $C_5H_3Cl_3O_3$. Chlorschwefel (SCl) wirkt erst bei 250° auf Benzol und erzeugt Chlorbenzol C_6H_5Cl. Bei Gegenwart von Zinkstaub tritt aber eine sehr lebhafte Reaktion ein: man erhält wenig $(C_6H_5)_2S_2$ und andere Schwefelkörper (s. Thiophenol).

Bei längerem Einleiten von NO_2 in Benzol entstehen Nitrobenzol, Pikrinsäure und Oxalsäure. Einmal wurde hierbei auch ein Körper C_6H_4O (Isophenylenoxyd) erhalten, der bei 215°, ohne zu schmelzen, in feinen, hellgelben Nadeln sublimirte, geruchlos war und sich in Alkohol löste (LEEDS, *Am. chem.* 2, 277). — Ein Gemenge von Jodwasserstoffsäure und Phosphor ist bei 280° ohne Wirkung auf Benzol. Erhitzt man aber Benzol mit sehr viel höchst konzentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280°, so wird Hexahydrobenzol C_6H_{12}, aber kein Hexan C_6H_{14}, gebildet (WREDEN, *Ж.* 9, 252; vgl. BERTHELOT, *Bl.* 28, 498). Verhalten von Benzol gegen Natrium: SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 37, 50.

Benzol verbindet sich direkt mit Pikrinsäure zu einer wenig beständigen Verbindung (FRITZSCHE).

Benzolkalium C_6H_5K und $C_6H_4K_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzol mit Kalium auf 230—250° (ABELJANZ, *B.* 9, 10). — Blauschwarzes, krystallinisches Gemenge. Entzündet sich an der Luft explosionsartig. Lässt man Wasser (oder Aethylbromid) zu, unter Benzol befindlichem, Benzolkalium treten, so entstehen Diphenylbenzol $C_6H_4(C_6H_5)_2$, wenig Diphenyl $(C_6H_5)_2$ und ein bei 222° siedendes Oel (C_6H_8). — $AlCl_3.3C_6H_6$. *Bildung.* Man leitet Salzsäuregas in eine Mischung von $AlCl_3$ und Benzol (GUSTAVSON, *Ж.* 10, 390; *B.* 11, 2151). — Orangefarbenes, dickflüssiges Oel. Erstarrt bei —5° und schmilzt bei +3°. Spec. Gew. = 1,14 bei 0°; = 1,12 bei 20°. Wird von Wasser in seine Bestandtheile zerlegt. Brom wirkt äufserst heftig ein und liefert C_6Br_6. Auch CCl_4, $C_5H_{11}Cl$ u. s. w. wirken ein. — $AlBr_3.3C_6H_6$. *Bildung.* Man vermischt trockenes Bromaluminium mit Benzol und leitet Bromwasserstoffgas hindurch (GUSTAVSON, *Ж.* 10, 305). — Flüssig. Erstarrt bei —15° krystallinisch. Spec. Gew. = 1,49 bei 0°, = 1,47 bei 20°. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird von Wasser, unter Abgabe von Benzol, zerlegt. Brom wirkt sehr heftig ein. Toluol und Cymol scheiden aus der Verbindung einen Theil des Benzols ab, indem sie sich mit dem Aluminiumbromid verbinden (GUSTAVSON, *Ж.* 14, 354; 15, 53). — $3SbCl_3.2C_6H_6$. *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemisch aus

3 Thln. $SbCl_3$ und 4 Thln. Benzol und lässt dann in einem zugekorkten Kolben einige Tage stehen (SMITH, WATSON, *Soc.* 41, 411). — Sehr zerfliefsliche, monokline Tafeln.

Verbindung $C_6H_4.2CrO_2Cl$. *Bildung.* Beim Kochen von 4 Thln. Benzol mit 1 Thl. $CrO_2.Cl_2$ (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 269). — Brauner Niederschlag; giebt mit Wasser Chinon.

Hexahydrobenzol C_6H_{12}. *Bildung.* Bei fünfstündigem Erhitzen von je 0,6 ccm Benzol mit 20 ccm bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 280° (WREDEN, ZNATOWICZ, *A.* 187, 163). — Siedep.: 69°; spec. Gew. = 0,76 bei 0°.

Isomere Benzole: V. MEYER, *B.* 15, 2893.

2. Toluol $C_7H_8 = C_6H_5.CH_3$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Tolubalsam (DEVILLE, *A. ch.* [3] 3, 168), Drachenblut (GLÉNARD, BOUDULT, *C. r.* 19, 505), des Harzes von Pinus maritima (PELLETIER, WALTER, *A. ch.* [2] 67, 278). Aus Brombenzol C_6H_5Br, Methyljodid und Natrium (FITTIG, TOLLENS, *A.* 131, 303). Beim Einleiten von CH_3Cl in (5 Thle.) Benzol, vermischt mit (1 Thl.) $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 460).

Siedep.: 14,5° bei 14,56 mm; 23,0° bei 26,58 mm; 31,9° bei 42,0 mm; 38° bei 56,6 mm; 46,8° bei 92,0 mm; 111,0 bei 760 mm (KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck, 95). Siedep.: 110,3°; spec. Gew. = 0,8824 bei 0°; = 0,8720 bei 15° (WARREN, *Z.* 1865, 666). Spec. Gew. = 0,8708 bei 13,1°/4°; = 0,77805 bei 109°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 91). Kritische Temperatur: 320,8° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 63. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 4,746$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 104). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 955,680 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 62). Wird Toluoldampf durch ein hellroth glühendes Porzellanrohr geleitet, so entstehen Benzol, Naphtalin, Anthracen $C_{14}H_{10}$, Dibenzyl $C_{14}H_{12}$, u. a. (BERTHELOT, *Bl.* 7, 218). GRAEBE (*B.* 7, 48) bestätigte diese Beobachtungen, erhielt aber aufserdem Phenanthren, dagegen kein Naphtalin und Benzyltoluol. Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch flüssiges Toluol entweicht ein Gas, das 23—24 % Acetylen und 76—77 % Wasserstoff enthält (DESTREM, *Bl.* 42, 267). Toluol, über erhitztes Bleioxyd geleitet, liefert Diphenyl, Stilben, Anthracen, Phenanthren und flüssige Kohlenwasserstoffe (LORENZ, *B.* 7, 1098). Lässt man ein Gemisch gleicher Moleküle Benzol und Toluol durch eine eiserne, mit Bimsstein gefüllte Röhre tropfen, die auf Dunkelrothgluth erhitzt ist, so erhält man Naphtalin, Diphenyl, Phenyltolyl, isomere Ditolyle, isomere Methylendiphenylene $C_{13}H_{10}$, Phenanthren, Anthracen, p-Diphenylbenzol, ein Carbür $C_{32}H_{28}$ und flüssige Kohlenwasserstoffe: 1. Schmelzp.: 13°; Siedep.: 293—316°. 2. Siedep.: 359—383°. 3. Siedep.: 404—427° (CARNELLEY, *Soc.* 37, 702). Bei der Elektrolyse von Toluol, das mit Alkohol und wässeriger Schwefelsäure versetzt ist, entstehen Benzaldehyd und Phenose $C_6H_6(OH)_6$ (RENARD, *J.* 1881, 352). Beim Kochen von Toluol mit $AlCl_3$ entstehen Benzol und m- und wenig p-Xylol (ANSCHÜTZ, IMMENDORFF, *B.* 18, 659). Beim Erhitzen von Toluol mit Jodphosphonium PH_4J auf 350° entsteht ein Kohlenwasserstoff C_7H_{10}. Beim Erhitzen mit viel rauchender Jodwasserstoffsäure auf 280° entsteht Hexahydrotoluol C_7H_{14}. Verdünnte Salpetersäure und Chromsäuregemisch führen das Toluol in Benzoësäure über. Mit NO_2 längere Zeit in Berührung, entstehen o-Nitrotoluol, Dinitroorcin, Oxalsäure, Benzoësäure und eine Dioxybenzoësäure (LEEDS, *B.* 14, 482).

$AlCl_3.3C_7H_8$. *Bildung* wie $AlCl_3.3C_6H_6$ (GUSTAVSON, *Ж.* 10, 390; *B.* 11, 2151). — Bleibt bei —17° flüssig. Spec. Gew. = 1,08 bei 0°; = 1,06 bei 22°. Giebt mit Brom $C_6Br_5.CH_3$. $AlBr_3.3C_7H_8$. *Bildung.* Man leitet Bromwasserstoffgas durch eine Lösung von $AlBr_3$ in Toluol (GUSTAVSON). — Rothbraune Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,37 bei 0°; = 1,35 bei 20°. Nicht unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in Toluol. Wird von Wasser lebhaft zersetzt unter Abscheidung von Toluol.

Benzylidendichlorochromsäure $C_7H_8.2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. CrO_2Cl_2 in Toluol wird in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Thl. CS_2 und 10 Thln. Toluol getropft und der entstandene Niederschlag mit CS_2 gewaschen (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 225). Dunkelchokoladebrauner, krystallinischer Niederschlag. Löslich in Eisessig; löslich, unter Zersetzung, in Alkohol und Aether. Zieht begierig Wasser an und zerfällt mit Wasser unter Bildung von Bittermandelöl. Mit $(C_2H_5)_2O$ entstehen Bittermandelöl und $C_2H_5.Cl$. Zerfällt beim Erhitzen auf 240—250° in HCl und das Säurechlorid $C_7H_6.2CrO_2Cl = C_6H_5.CH(O.CrOCl)_2$, welche, sich gegen H_2O und Aether wie die ursprüngliche Verbindung $C_7H_8.2CrO_2Cl_2$ verhält. Sie ist dunkler und beständiger als diese.

Hydrotoluol C_7H_{10}. *Bildung.* Beim Erhitzen von Toluol mit PH_4J auf 350° (BAEYER, *A.* 155, 271). — Siedep.: 105—108°.

Tetrahydrotoluol C_7H_{12}. *Vorkommen.* In der Harzessenz (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 231). — Flüssig. Siedep.: 103—105°. Spec. Gew. = 0,797 bei 18°. Inaktiv. Absor-

birt lebhaft Sauerstoff; in Gegenwart von Wasser entstehen hierbei Krystalle $C_7H_{16}O_2$. Liefert beim Schütteln mit Vitriolöl zwei Diheptine $C_{14}H_{24}$, Hexahydrotoluol und etwas Toluol. In der Schwefelsäure gelöst, bleibt das α-Diheptin, das bei 230—235° siedet und sich sehr leicht oxydirt. Ungelöst bleibt das β-Diheptin, das auch bei 230 bis 235° siedet, sich aber an der Luft nicht oxydirt und auch von Vitriolöl nicht verändert wird, während α-Diheptin von H_2SO_4 kondensirt wird.

Hexahydrotoluol C_7H_{14}. *Bildung.* Aus Toluol und viel Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) bei 280° (WREDEN, ZNATOWICZ, *A.* 187, 161). Findet sich im Harzöl (RERARD, *A. ch.* [6] 1, 228). — Siedep.: 97°; spec. Gew. = 0,772 bei 0°, = 0,758 bei 20°/0° (W.). Spec. Gew. = 0,7741 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0{,}0_2\,11153 \,.\, t + 0{,}0_6 39949 \,.\, t^2 + 0{,}0_7 1654 \,.\, t^3$ (LOSSEN, ZANDER, *A.* 225, 109). Wird von Salpeterschwefelsäure in der Kälte nicht verändert, beim Erhitzen aber völlig zu CO_2 und H_2O verbrannt.

3. Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Aethylbenzol** $C_6H_5.C_2H_5$. *Vorkommen.* Neben Toluol im thierischen Oele (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 70). — *Bildung.* Aus Brombenzol C_6H_5Br, Aethylbromid und Natrium (TOLLENS, FITTIG, *A.* 131, 310). Aus Benzol, C_2H_5J und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 457). Auch aus Benzol, Chloressigsäureäthylester (oder Chlorameisensäureäthylester) und $AlCl_3$ entsteht Aethylbenzol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 527), wahrscheinlich infolge von zunächst auftretendem Aethylchlorid (RENNIE, *Soc.* 41, 33). Beim Einleiten von Aethylen in ein erwärmtes Gemenge von Benzol und Chloraluminium (BALSOHN, *Bl.* 31, 540). Beim Erhitzen von Benzol mit $AlCl_3$ auf 200° (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 39, 195). Beim Erhitzen von Benzol mit Aether $(C_2H_5)_2O$ und Chlorzink auf 180° (BALSOHN, *Bl.* 32, 618). Entsteht, neben anderen Kohlenwasserstoffen, beim Einleiten von Vinylbromid C_2H_3Br in ein Gemenge aus Benzol und $AlCl_3$ (ANGELBIS, ANSCHÜTZ, *B.* 17, 167). — *Darstellung.* Man leitet Aethylchlorid in siedendes Benzol und fügt von Zeit zu Zeit Chloraluminium hinzu (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1680). — Siedep.: 134°; spec. Gew. = 0,8664 bei 22,5° (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 278). Siedep.: 135,7 bis 135,9° bei 758,5 mm; spec. Gew. = 0,8760 bei 9,9°/4°; = 0,76115 bei 135,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 92). Siedep.: 136,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,88316 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0{,}0_3 86172 \,.\, t + 0{,}0_5 25344 \,.\, t^2 + 0{,}0_8 18319 \,.\, t^3$ (WEGER, *A.* 221, 67). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 4{,}495$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 68). Wird von Chromsäuregemisch (FITTIG, *A.* 133, 223) oder von verdünnter Salpetersäure (FITTIG, KÖNIG) zu Benzoësäure oxydirt. Mit Essigsäure und CrO_3 entsteht daneben Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$. Giebt mit Brom und $AlBr_3$: $C_6Br_5.C_2H_5$ (GUSTAVSON). Liefert beim Kochen mit $AlCl_3$: Benzol, p- und etwas m-Diäthylbenzol (ANSCHÜTZ, IMMENDORFF, *B.* 18, 661).

Phenyläthylidendichlorochromsäure $C_8H_{10}.2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH_3.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *Darstellung.* Aus Aethylbenzol und $CrO_2.Cl_2$ in Gegenwart von CS_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 246). — Hellbrauner Niederschlag. Giebt mit Wasser α-Toluylsäurealdehyd.

2. **Xylol** $C_6H_4(CH_3)_2$. Die drei isomeren Dimethylbenzole sind im Steinkohlenöle enthalten, und zwar in überwiegender Menge Metaxylol (FITTIG, *A.* 153, 265). Gehalt von (englischem) Xylol an o-, m-, p-Xylol: LEVINSTEIN, *B.* 17, 446. Beim Schütteln von rohem Xylol mit gewöhnlicher Schwefelsäure gehen (JACOBSN, *B.* 10, 1009) nur m- und o-Xylol in Lösung, p-Xylol bleibt ungelöst. Man verdünnt die saure Flüssigkeit mit Wasser, entfernt die freie Schwefelsäure durch $BaCO_3$ und neutralisirt dann mit Soda. Beim Eindampfen krystallisirt erst o-xylolsulfonsaures Natrium. Man zerlegt dieses Salz durch Erhitzen mit konc. HCl im Rohr.

Dimethylbenzole entstehen beim Durchleiten von $CH_3.Cl$, durch, auf 75—80° erwärmtes, Toluol, bei Gegenwart von (1/5 Thl.) Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS). Man erhält m-Xylol, neben sehr wenig (5 %) p-Xylol (ADOR, RILLIET, *B.* 11, 1627).

a. o-Xylol. *Vorkommen.* Im Theeröl (s. oben). — *Bildung.* Bei der Destillation von p-Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ mit Kalk (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 238). Aus o-Bromtoluol mit Methyljodid und Natrium (JANNASCH, HÜBNER, *A.* 170, 117; REYMANN, *Bl.* 26, 532). Beim Erhitzen von Cantharidin $C_{10}H_{12}O_4$ mit überschüssigem P_2S_5 entsteht reines o-Xylol (PICCARD, *B.* 12, 580). — *Darstellung.* Aus Steinkohlentheer (s. o.). — Man leitet CH_3Cl durch ein, auf 80—85° erwärmtes, Gemenge von 5 Thln. Toluol und 1 Thl. $AlCl_3$ (JACOBSEN, *B.* 14, 2628). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —28° bis —28,5° (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 128). Siedep.: 142—143° (i. D.) (JACOBSEN, *B.* 10, 1013). Siedep.: 141° bei 756,2 mm; spec. Gew. bei 141° 0,7559; Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte $a^2 = 4{,}437$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 66). Wird von verdünnter Salpetersäure zu o-Toluylsäure $C_8H_8O_2$ oxydirt, vom Chromsäuregemisch aber total verbrannt. Beim Schütteln mit einer kochenden Lösung von Kaliumpermanganat entstehen o-Toluylsäure und Phtalsäure.

Cantharen (Hydroxylol) C_8H_{12}. *Bildung.* Beim Glühen von Cantharsäure $C_{10}H_{12}O_4$ mit CaO (PICCARD, *B.* 11, 2122; 12, 578). Beim Kochen der Verbindung

$C_{10}H_{12}J_2O_3$ (aus Cauthoridin und HJ) mit koncentrirter Kalilauge (PICCARD, *B.* 19, 1406). — Flüssig. Siedep.: 134—135°. Riecht nach Terpentin und Campher. Oxydirt sich und verharzt sehr rasch an der Luft. Absorbirt in ätherischer Lösung Salzsäuregas. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure o-Toluylsäure und Phtalsäure.

b. m-Xylol (Isoxylol). *Vorkommen.* Im Theeröle. Im Steinöle. — *Bildung.* Aus m-Jodtoluol, Methyljodid und Natrium (WROBLEVSKY, *A.* 192, 200). Beim Einleiten von CH_3Cl in ein Gemenge von Toluol und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 461; ADOR, RILLIET, *B.* 11, 1627). Seine Abscheidung aus Steinkohlenxylol wurde oben erwähnt. Eine andere Methode, es von seinen Isomeren zu befreien, besteht darin, das Steinkohlenxylol anhaltend mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) zu kochen. p- und o-Xylol werden dadurch in Säuren übergeführt, das m-Xylol nicht (FITTIG, VELGUTH, *A.* 148, 10). Rein erhält man m-Xylol beim Glühen von Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 236) oder Mesitylensäure (FITTIG, VELGUTH) $C_9H_{10}O_2$ mit Kalk. — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei — 54 bis — 53° (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 128). Siedep.: 139,8° (kor.); spec. Gew. = 0,8780 bei 0°, = 0,8660 bei 15° (WARREN). Siedep.: 139,2° bei 759,2 mm; spec. Gew. = 0,8715 bei 12,3°/4°; = 0,7572 bei 139,2°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 92). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: $a^2 = 4,437$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 104). Charakteristisch für Metaxylol ist, dass es von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen wird, von Chromsäuregemisch aber zu Isophtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt wird. Beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert es ein Trinitroderivat $C_8H_7(NO_2)_3$, das bei 176° schmilzt und durch seine geringe Löslichkeit in Alkohol ausgezeichnet ist. Liefert beim Kochen mit $AlCl_3$: Benzol, Toluol, p-Xylol, Durol, Isodurol, Mesitylen und Pseudocumol (ANSCHÜTZ, IMMENDORFF, *B.* 18, 659; vgl. JACOBSEN, *B.* 18, 342). Beim Erhitzen mit überschüssiger, konc. HJ auf 280° entsteht Hexahydroxylol C_8H_{16}; mit PH_4J wird aber, selbst bei 350°, nur C_8H_{14} erhalten.

Xylidendichlorochromsäure $C_8H_{10}.2CrO_2Cl_2 = CH_3.C_6H_4.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *Darstellung.* Aus m-Xylol und CrO_2Cl_2 wie die Toluolverbindung (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 244). — Brauner Niederschlag. Giebt mit Wasser m-Toluylsäurealdehyd. Zerfällt bei 200—210° in HCl und die Verbindung $CH_3.C_6H_4.CH(CrO_2.Cl)_2$.

Tetrahydro-m-Xylol C_8H_{14}. *Bildung.* Durch Erhitzen von Oxycamphersäureanhydrid $C_{10}H_{14}O_4$ mit Wasser auf 180° oder mit HJ auf 150°; durch Destillation des Calciumsalzes des Oxycamphersäureanhydrids (WREDEN, *A.* 163, 336). Beim Erhitzen von Camphersäure mit syrupdicker Phosphorsäure auf 195—200° (GILLE); bei der Destillation von Camphersäure oder von camphersaurem Ammoniak mit $ZnCl_2$ (BALLO, *A.* 197, 322). Beim Erhitzen von je 8 g Camphersäure mit 12 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) auf 200° (WREDEN, *A.* 187, 171). — Siedep.: 119°; spec. Gew. = 0,814 bei 0°, = 0,794 bei 14° (WREDEN). Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure, Isotoluyl-, Isophtal- und Terephtalsäure oxydirt. Giebt mit Salpeterschwefelsäure Trinitro-m-Xylol.

Durch Erhitzen von camphersaurem Kupfer auf 200° erhielt MOITESSIER (*J.* 1866, 410) einen Kohlenwasserstoff C_8H_{14}. WREDEN (*A.* 187, 168) beobachtete für denselben den Siedep.: 104—107° und das spec. Gew. = 0,800 bei 0°.

Tetrahydro-m-Xylol wird sich wohl auch in dem Gemenge isomerer Carbüre C_8H_{14} befunden haben, welches BAEYER (*A.* 155, 273) durch Erhitzen von rohem Steinkohlenxylol mit $PH_3.HJ$ auf 350° erhielt. — Diese Carbüre C_8H_{14} siedeten bei 122—125° und lieferten bei der Oxydation Iso- und Terephtalsäure.

Hexahydro-m-Xylol C_8H_{16}. *Vorkommen.* Im Petroleum von Baku (BEILSTEIN, KURBATOW, *B.* 13, 1820). Im Harzöl (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 229). — *Bildung.* Aus m-Xylol oder Camphersäure und viel Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) bei 280° (WREDEN, *A.* 187, 155; *Ж.* 6, 55; 9, 247). — Flüssig. Siedep.: 116—120°; spec. Gew. = 0,781 bei 0°; = 0,765 bei 20°/0° (W.). Siedep.: 117,5—118,5°; spec. Gew. = 0,7814 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0,0_2 10389 . t + 0,0_6 97672 . t^2 + 0,0_8 74992 . t^3$ (LOSSEN, ZANDER, *A.* 225, 110). Giebt mit Salpeterschwefelsäure Trinitro-m-Xylol. Wird von Chromsäure zu CO_2 und H_2O verbrannt. Brom wirkt substituirend.

c. p-Xylol. *Vorkommen.* Im Theeröle. Im galizischen Steinöle (PAWLEWSKI, *B.* 18, 1915). — *Bildung.* Aus p-Bromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$, Methyljodid und Natrium (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 303; JANNASCH, *A.* 171, 79). Aus p-Dibrombenzol, Methyljodid und Natrium (V. MEYER, *B.* 3, 753). $C_6H_4Br_2 + 2CH_3J + 4Na = C_6H_4(CH_3)_2 + 2NaJ + 2NaBr$. — *Darstellung.* Man befreit Steinkohlenxylol durch Schütteln mit koncentrirter Schwefelsäure von o- und m-Xylol, löst den Rückstand unter mäfsigem Erwärmen in schwach rauchender Schwefelsäure und versetzt die schwefelsaure Lösung vorsichtig mit Wasser. Es scheidet sich p-Xylolsulfonsäure aus, die in verdünnter Schwefelsäure wenig löslich ist. Man reinigt sie durch Umkrystallisiren oder stellt das Natriumsalz

dar, krystallisirt dieses um und zerlegt dasselbe durch Destillation mit Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 10, 1009). — Man mengt je 50 g p-Dibrombenzol mit 80 g Methyljodid und 25 g dünn zerschnittenem Natrium und giebt absoluten Aether hinzu. Ist die Reaktion, welche man im Kolben am aufrechten Kühler vornimmt, beendet, so wird der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt und der Rückstand über freiem Feuer destillirt (JANNASCH, *B.* 10, 1356). — Erstarrt im Kältegemisch zu monoklinen Prismen und schmilzt bei + 15° (JANNASCH, *A.* 171, 80). Siedep.: 136—137°; spec. Gew. = 0,8621 bei 19,5° (FITTIG, GLINZER). Siedep.: 138°; spec. Gew. bei 138° = 0,7543. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: $a^2 = 4,430$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 67). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht p-Toluylsäure, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Terephtalsäure $C_8H_6O_4$.

Hexahydro-p-Xylol C_8H_{16}. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$ mit Chlorzink auf 150—160° (R. SCHIFF, *B.* 13, 1407). — Flüssig. Siedep.: 137,6° (kor.); spec. Gew. = 0,7956 bei 4°. Giebt mit Salpeterschwefelsäure Trinitro-p-Xylol.

4. Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Propylbenzol** $C_6H_5.C_3H_7$. a. Normalpropylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Brombenzol, Propylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 149, 324). Aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ und Zinkäthyl (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 294). Beim Eintröpfeln von 50 g Allylchlorid auf ein vorher bereitetes und abgekühltes Gemisch von 150 g Benzol und 50 g $AlCl_3$ (WISPEK, ZUBER, *A.* 218, 379). Nach SILVA (*Bl.* 43, 318) entsteht hierbei Isopropylbenzol. Entsteht, neben Tetramethylanthracenhydrür und Ditolyläthan, bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Aethylidenchlorid in Toluol (ANSCHÜTZ, ROMIG, *B.* 18, 605). — Siedep.: 157°; spec. Gew. = 0,881 bei 0° (P., S.). Siedep.: 158,5° bei 751,6 mm; spec. Gew. = 0,8702 bei 9,8°/4°; = 0,7399 bei 158,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 93). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: $a^2 = 4,219$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 68). Giebt mit Brom und Salpeterschwefelsäure nur flüssige Substitutionsprodukte. Chromsäure oxydirt zu Benzoësäure.

Phenylpropylidendichlorochromsäure $C_9H_{12}.2CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *Darstellung.* Aus Propylbenzol und CrO_2Cl_2, in Gegenwart von CS_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 252). — Braunes Pulver. Giebt mit Wasser Hydrozimmtsäurealdehyd.

b. Isopropylbenzol (Cumol) $C_6H_5.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ mit Kalk oder Baryt (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 88). Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und Zinkmethyl (LIEBMANN, *B.* 13, 46). Aus Benzol, Isopropyl- oder Normalpropylbromid und $AlBr_3$ entsteht stets Isopropylbromid (GUSTAVSON, *B.* 11, 1251), weil Normalpropylbromid beim Erhitzen mit $AlBr_3$ in Isopropylbromid übergeht (KEKULÉ, SCHRÖTTER, *B.* 12, 2280). Aus Brombenzol, Isopropyljodid und Natrium (JACOBSEN, *B.* 8, 1260). Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge aus Benzol und Propylchlorid (oder Isopropylchlorid, Allylchlorid, β_2-Dichlorpropan, β-Chlorpropylen $CH_3.CCl:CH_2$) (SILVA, *Bl.* 43, 317). — Siedep.: 152,5—153° (i. D.) (LIEBMANN). Spec. Gew. = 0,87976 bei 0°; = 0,85870 bei 25°, = 0,83756 bei 50°, = 0,79324 bei 100° (PISATI, PATERNÒ, *J.* 1874, 389). Giebt mit Brom und etwas Aluminium: C_6Br_6, Isopropylbromid und $C_3H_5Br_3$ (Siedep.: 215—220°) (GUSTAVSON). Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt. Charakteristisch für Cumol sind das Baryumsalz der Cumolsulfonsäure und besonders das Strontiumsalz, welches in heifsem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem.

Hexahydrocumol C_9H_{18}. *Vorkommen.* Im Harzöl (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 229). — Siedep.: 147—150°. Spec. Gew. = 0,787 bei 20°.

2. **Methyläthylbenzol** (Aethyltoluol) $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. a. o-Aethyltoluol. *Bildung.* Aus o-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium (CLAUS, MANN, *B.* 18, 1121). — Bleibt bei — 17° flüssig. Siedep.: 158—159°; spec. Gew. = 0,8731 bei 16°. Liefert bei der Oxydation mit verd. HNO_3 o-Toluylsäure; bei der Oxydation durch CrO_3 oder $KMnO_4$ entstehen kleine Mengen Terephtalsäure.

b. m-Aethyltoluol. *Bildung.* Aus m-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium bei Gegenwart von Aether (WROBLEVSKY, *A.* 192, 198). Bei der Destillation von Abietinsäure mit Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 11, 270). — Siedep.: 158—159°; spec. Gew. = 0,869 bei 20°. Wird von Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure oxydirt.

Dihydro-m-Aethyltoluol (?) C_9H_{14}. *Bildung* und *Vorkommen.* Im thierischen Oele (WEIDEL, CIAMICIAN, *B*, 13, 72). — Flüssig. Siedep.: 153,5° bei 748,7 mm. Riecht süfslich-ätherisch. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 oder mit Chromsäuregemisch Isophtalsäure.

c. p-Aethyltoluol. *Bildung.* Aus p-Bromtoluol, Aethyljodid und Natrium (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 312; JANNASCH, DIECKMANN, *B.* 7, 1513). — Siedep.: 161

bis 162° (JANNASCH, DIECKMANN). Spec. Gew. = 0,8652 bei 21°. Siedep.: 161,9—162,1° bei 756,3 mm; spec. Gew. = 0,8694 bei 11,3°/4°; = 0,73935 bei 162°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 93). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt a^2 = 4,184 (R. SCHIFF, *A.* 223, 68). Bei der Oxydation entstehen p-Toluylsäure und Terephtalsäure.

3. **Trimethylbenzol** $C_6H_3(CH_3)_3$. a. Benachbartes Trimethylbenzol (Hemimellithen) ($CH_3:CH_3:CH_3$ = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Beim Glühen des Calciumsalzes der α-Isodurylsäure $C_{10}H_{12}O_2(CO_2H:CH_3:CH_3:CH_3$ = 1 : 3 : 4 : 5) mit Kalk (JACOBSEN, *B.* 15, 1857). — Bleibt bei — 15° flüssig. Siedep.: 168—170°.

b. Unsymmetrisches Trimethylbenzol (Pseudocumol) ($CH_3:CH_3:CH_3$ = 1 : 3 : 4). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer, neben Mesitylen (BEILSTEIN, KÖGLER, *A.* 137, 317). Im Erdöle (ENGLER, *B.* 18, 2234). *Bildung.* Aus gebromtem Xylol, Methyljodid und Natrium (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 187). Es entsteht sowohl aus gebromtem p-Xylol (FITTIG, JANNASCH, *A.* 151, 286), wie aus gebromtem m-Xylol (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 257). Aus Dibromtoluol $C_6H_3Br_2.CH_3$, Methyljodid und Natrium (JANNASCH, *A.* 176, 286). Aus (Aceton-) Phoron $C_9H_{14}O$ und Phosphorsäureanhydrid [oder Chlorzink] (JACOBSEN, *B.* 10, 855). Aus Toluol mit Methylchlorid und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 461; ADOR, RILLIET, *B.* 12, 329). — *Darstellung.* Aus Steinkohlentheer (Trennung von Mesitylen). Man stellt Pseudocumolsulfonsäure (siehe diese) dar und zerlegt sie durch Destillation oder durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 173—175° (JACOBSEN, *A.* 184, 198). Mesitylensulfonsäure wird schon bei einstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 100° im Rohr zerlegt, Pseudocumolsulfonsäure aber nicht (ARMSTRONG, *B.* 11, 1697). Oder: Man stellt das Natriumsalz der rohen Cumolsulfonsäure dar, bereitet daraus mit PCl_5 ein Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$ und zerlegt dieses mit koncentrirtem Ammoniak. Beim Umkrystallisiren des Amids aus Alkohol erhält man zuerst Pseudocumolsulfamid und zuletzt das in Alkohol viel löslichere Mesitylensulfamid. Das Amid wird durch Erhitzen mit konc. HCl auf 175° zerlegt (JACOBSEN). — Siedep.: 169,8° (kor.); spec. Gew. = 0,8643 bei 0°, = 0,8530 bei 20° (WARREN). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 1281,510 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 64). Charakteristisch für Pseudocumol ist sein krystallisirtes Bromderivat $C_9H_{11}Br$, das ebenfalls krystallisirte Nitropseudocumol $C_9H_{11}.NO_2$ und das bei 185° schmelzende Trinitroderivat $C_9H_9(NO_2)_3$. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen zwei isomere Säuren $C_9H_{10}O_2$: Xylylsäure und Paraxylylsäure und wenig Xylidinsäure $C_9H_8O_4$. Beim Erhitzen mit $AlCl_3$ entstehen: Benzol, Toluol, Xylole, Durol und Isodurol (JACOBSEN, *B.* 18, 341); es entstehen hierbei dieselben Produkte wie aus m-Xylol und $AlCl_3$, aber in anderen Mengenverhältnissen (ANSCHÜTZ, IMMENDORFF, *B.* 18, 660).

c. Symmetrisches Trimethylbenzol, Mesitylen ($CH_3:CH_3:CH_3$ = 1 : 3 : 5). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröl (FITTIG, WACKENRORER, *A.* 151, 292). Im Erdöle (ENGLER, *B.* 18, 2234). — *Bildung.* Bei der Destillation von Aceton mit Schwefelsäure (KANE). $3C_3H_6O = C_9H_{12} + 3H_2O$. Aus Aceton-Phoron und Vitriolöl (JACOBSEN, *B.* 10, 858). $C_9H_{14}O = C_9H_{12} + H_2O$. Bei der Destillation einer Lösung von Allylen $CH_3.C:CH$ in koncentrirter Schwefelsäure mit Wasser (FITTIG, SCHROHE, *B.* 8, 17). Entsteht, neben (viermal mehr) Pseudocumol, beim Behandeln von Toluol mit CH_3Cl und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 461; ADOR, RILLIET, *B.* 12, 329). — *Darstellung.* Aus Aceton. In grofse Retorten bringt man Sand, dann 1 Vol. käufliches Aceton und giefst allmählich ein erkaltetes Gemisch von 1 Vol. koncentrirter Schwefelsäure und $^1/_2$ Vol. Wasser hinzu. Erst nach 24 Stunden wird destillirt und das Destillat, nach dem Waschen mit Natronlauge, fraktionnirt, zuletzt über Natrium (FITTIG, BRÜCKNER, *A.* 147, 43). Man mengt 180 g Aceton mit 300 g H_2SO_4, lässt eine Stunde lang stehen und destillirt dann über freiem Feuer (mit einem Kranzbrenner). Sowie die Masse zu schäumen anfängt, leitet man Wasserdampf durch dieselbe. Ausbeute: 40 g Mesitylen (VARENNE, *Bl.* 40, 267). — Aus Theeröl. Siehe Pseudocumolsulfonsäure. — Siedep.: 163° (CAHOURS, *A.* 74, 107); 162,6—163,6° bei 743 mm (BRÜHL, *A.* 200, 190). Siedep.: 164,5° bei 759,2 mm; spec. Gew. = 0,8694 bei 9,8°/4° = 0,7372 bei 164,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 94). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt a^2 = 4,085 (R. SCHIFF, *A.* 223, 68). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 1282,310 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 63). Mesitylen ist durch sein Trinitroderivat charakterisirt, das aus Benzol in derben Krystallen anschiefst (Unterschied von dem in Nadeln krystallisirenden Trinitropseudocumol). Verdünnte Salpetersäure erzeugt Mesisylensäure $C_9H_{10}O_2$ und Uvitinsäure $C_9H_8O_4$; mit Chromsäuregemisch entsteht nur Essigsäure (FITTIG, *A.* 141, 142). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Uvitinsäure und Trimesinsäure (JACOBSEN, *A.* 184, 191). Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ im Salzsäurestrome: m-Xylol, wenig Benzol und Toluol (JACOBSEN, *B.* 18, 342). — Den Beweis für die symmetrische Lagerung der Methylgruppen im Mesitylen hat LADENBURG geliefert (s. S. 7).

Hexahydromesitylen C_9H_{18}. *Bildung.* Durch Erhitzen von Mesitylen mit PH_3. HJ auf 280° (BAEYER, *A.* 155, 273). — Siedep.: 135—138°. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht ein, beim Erwärmen entsteht aber glatt Trinitromesitylen.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Butylbenzol** $C_6H_5.C_4H_9$. a. Normalbutylbenzol. *Bildung.* Aus Benzyl-chlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ oder -bromid, Normalpropylbromid und Natrium (RADZISZEWSKY, *B.* 9, 261). Aus Brombenzol, Normalbutylbromid und Natrium (BALBIANO, *B.* 10, 296). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 0,875 bei 0°, = 0,864 bei 15°, = 0,794 bei 99,3° (B.).

b. Isobutylbenzol. *Bildung.* Aus Isobutylbromid, Brombenzol und Natrium (LEEDS, *B.* 3, 779). Aus Isopropyljodid, Benzylchlorid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (KÖHLER, ARONHEIM, *B.* 8, 509). Durch möglichst rasches Erhitzen von 1 Thl. Benzol mit 1 Thl. Isobutylalkohol und 4 Thln. $ZnCl_2$ auf 300° (H. GOLDSCHMIDT, *B.* 15, 1066, 1425). Aus Benzol, Isobutylchlorid und $AlCl_3$ (GOSSIN, *Bl.* 41, 446). — *Darstellung.* Aus Brombenzol, Isobutyljodid und Natrium, in Gegenwart von Benzol (WREDEN, ZNATOWICZ, *B.* 9, 1606). — Siedep.: 167,5°, spec. Gew. = 0,89 bei 15° (RADZISZEWSKY, *B.* 9, 260). Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt. Liefert beim Ueberleiten über glühendes Bleioxyd Naphtalin $C_{10}H_8$.

c. Sekundärbutylbenzol $C_6H_5.CH(CH_3).C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenylbromäthyl $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und Zinkäthyl, in ätherischer Lösung (RADZISZEWSKY, *B.* 9, 261). — Siedep.: 170—172°, spec. Gew. = 0,8726 bei 16°.

Nach BERTHELOT (*A. Spl.* 5, 368) ist im Theeröle ein bei 180° siedendes **„Cymol"** $C_{10}H_{14}$ enthalten (vgl. ROMMIER, *J.* 1873, 368).

2. **p-Diäthylbenzol** p-$C_6H_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus p-Bromäthylbenzol p-$C_6H_4Br(C_2H_5)$, Aethylbromid und Natrium (FITTIG, KOENIG, *A.* 144, 285). Aus p-Dibrombenzol, Aethyljodid und Natrium (ASCHENBRANDT, *A.* 216, 212). — *Darstellung.* Man trägt 15 g Natrium in ein Gemisch aus 25 g p-Dibrombenzol, 50 g Aethyljodid und 20 g Benzol ein, lässt 1½ Tage in der Kälte stehen, giebt dann noch 10 g Aethyljodid hinzu und erhitzt schliesslich zwei bis drei Stunden lang auf 150°. Die gebildeten Kohlenwasserstoffe werden abdestillirt und das Destillat über Natrium fraktionnirt (ASCHENBRANDT). — Siedep.: 178—179°; spec. Gew. = 0,8707 bei 15,5°. Giebt bei der Oxydation erst Aethylbenzoësäure $C_6H_4(C_2H_5).CO_2H$ und dann Terephtalsäure.

Ein bei 179—185° siedendes Diäthylbenzol entsteht beim Einleiten von Aethylen in ein Gemenge von Benzol und $AlCl_3$ (BALSOHN, *Bl.* 31, 540).

Ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ (Diäthylbenzol) findet sich im kaukasischen Petroleum (MARKOWNIKOW, *A.* 234, 99, 101).

Phenyläthylidendichlorochromsäure $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2 = C_2H_5.C_6H_4.CH_2.CH(O.CrCl_2.OH)_2$. *Bildung.* Aus Diäthylbenzol (aus Benzol, C_2H_4 und $AlCl_3$ bereitet) und CrO_2Cl_2, in Gegenwart von CS_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 254). — Krystallpulver. Giebt mit Wasser den Aldehyd $C_{10}H_{12}O$.

Ein bei 176—179° siedendes Diäthylbenzol entsteht beim Einleiten von Aethylchlorid in Benzol, in Gegenwart von etwas Chloraluminium (ALLEN, UNDERWOOD, *Bl.* 40, 100). Dasselbe liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine Säure $C_9H_8O_4$ und mit $KMnO_4$ Isophtalsäure (?).

3. **Methylpropylbenzol** $CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. a. o-Methylpropylbenzol, o-Cymol. *Darstellung.* Durch Behandeln eines Gemisches von o-Bromtoluol und (Normal-) Propylbromid mit Natrium in ätherischer Lösung (CLAUS, HANSEN, *B.* 13, 897). — Flüssig. Siedep.: 181—182°. Giebt beim Auflösen in Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren.

b. m-Methylpropylbenzol, m-Cymol. *Darstellung.* Durch Behandeln eines Gemisches von m-Bromtoluol und Propylbromid mit Natrium (CLAUS, STÜSSER, *B.* 13, 899). — Flüssig. Siedep.: 176—177,5°; spec. Gew. = 0,863 bei 16°. Giebt mit Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren.

Hydro-m-Methylcumol $C_{10}H_{16}$ s. I. S. 166.

c. p-Methylpropylbenzol (Cymol). *Vorkommen.* Im römischen Kümmelöl (aus den Samen von Cuminum Cyminum) (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 71, 101 u. 345). Im flüchtigen Oele aus den Samen des Wasserschierlings (Cicuta virosa) (TRAPP, *A.* 108, 386). Im Oel von Ptychotis ajowân (H. MÜLLER, *B.* 2, 130; LANDOLPH, *B.* 6, 936). Im Thymianöl (LALLEMAND, *A.* 102, 119), neben Thymol $C_{10}H_{14}O$ und Thymen $C_{10}H_{16}$. Im Eucalyptusöl (von Eucalyptus globulus) (FAUST, HOMEYER, *B.* 7, 1429). Im Quendelöl (FEBVE, *J.* 1881, 1028). — *Bildung.* Beim Behandeln von Campher mit Chlorzink (?) (GERHARDT, *A.* 48, 234), Phosphorsäureanhydrid (DUMAS; DELALANDE, *A.* 38, 342) oder mit Schwefelphosphor (POTT, *B.* 2, 121). Bei der Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Isomere des Camphers, wie Wurmsamenöl (FAUST, HOMEYER, *B.*

7, 1428), Wermuthöl (BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* 170, 282). Bei der Destillation von Campher mit PCl_5 (WRIGTH, *J.* 1873, 366). Bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Thymol (POTT) und den sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Eucalyptusöles (Siedep.: 216—218°) (FAUST, HOMEYER). Aus $C_{10}H_{13}Cl$ (Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Thymol) und Natriumamalgam (CARSTANJEN, *J.* 1871, 456). Terpene $C_{10}H_{16}$ gehen ganz allgemein in Cymol über durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen. Es gelingt dies durch Destillation von Terpentinöl u. s. w. mit Brom (OPPENHEIM, *B.* 5, 94 und 628; BARBIER, *B.* 5, 215) oder einfacher durch Erhitzen mit Jod (KEKULÉ, *B.* 6, 437). Altes Terpentinöl hält kleine Mengen Cymol (ORLOWSKY, B. 6, 1258), mehr Cymol entsteht beim Schütteln von Terpentinöl oder Tereben mit koncentrirter Schwefelsäure (RICHTER, *B.* 6, 1257), und besonders beim Erhitzen von Terpentinöl mit Diäthylsulfat auf 120° (BRUÈRE, *J.* 1880, 444). Bei der Einwirkung von Brom auf Menthen $C_{10}H_{18}$ entsteht ebenfalls Cymol (BECKETT, WRIGHT, J. 1876, 397). Beim Kochen von Cuminalkohol $C_{10}H_{13}(OH)$ mit Zinkstaub (KRAUT, *A.* 192, 224; JACOBSEN, *B.* 12, 434). Aus Toluol, Normalpropylchlorid und $AlCl_3$ entsteht ein bei 180—182° siedendes Cymol (vgl. Isocymol) (SILVA, *Bl.* 43, 322).

Cymol ist Paramethylpropylbenzol. Es entsteht aus p-Bromtoluol, normalem Propylbromid und Natrium (FITTIG, SCHÄFFER, KÖNIG, *A.* 149, 334; FITTICA, *A.* 172, 320; JACOBSEN, *B.* 11, 2049). (Die synthetische Darstellung eines Isopropyltoluols aus p-Bromtoluol, Isopropyljodid und Natrium gelang nicht: FITTIG, *A.* 149, 337.)

Die p-Cymolderivate unterliegen häufig molekularen Umlagerungen, wobei die Propylgruppe in Isopropyl, und umgekehrt Isopropyl in Normalpropyl übergeht. Das Erstere beobachtet man, wenn die Methylgruppe in Carboxyl übergeht, das Letztere, sobald die Methylgruppe regenerirt wird (WIDMAN, *B.* 19, 254). Aus p-Cymol $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$ entsteht, bei der Oxydation, Cuminsäure $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. Aus $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3(SO_3H).CH_3$ entsteht $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$, aus $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3(OH).CH_3$ — $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(OH).CO_2H$ u. s. w. Bei der Reduktion entsteht aus $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH_2Cl$ — $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$; aus $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(NO_2).CHCl_2$ entsteht $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3(NH_2).CH_3$ u. s. w.

Darstellung. Man mengt gleiche Gewichtstheile Campher und P_2O_5 und befördert den Eintritt der Reaktion durch Erwärmen. Man giefst das gebildete Cymol ab, kocht zweimal über wenig P_2O_5 und rektificirt über Natrium. Ausbeute: 50—80 % (FITTICA, *A.* 172, 307). — Man leitet (1 Mol.) Chlor in Terpentinöl, das mit 4 % PCl_3 versetzt ist und konstant auf 25° gehalten wird. Das Produkt wird mit H_2O gewaschen, getrocknet und über Natrium rektificirt (NAUDIN, *Bl.* 37, 111).

Siedep.: 175° (i. D.). Spec. Gew. = 0,87226 bei 0°, = 0,85246 bei 25°, = 0,81219 bei 75°, = 0,79126 bei 100° (PATERNÒ, PISATI, *J.* 1874, 397), = 0,85965 bei 15° (KRAUT). Siedep.: 175,4—175,5° bei 749,5 mm; spec. Gew. = 0,864 bei 9,8°/4°; = 0,7248 bei 175,4°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 94). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte: $a^2 = 3,839$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 69). Chromsäure oxydirt zu Terephtalsäure; $KMnO_4$ zu Oxypropylbenzoësäure $OH.C(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2H$. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) erzeugt p-Toluylsäure und p-Methyltolylketon $CH_3.CO.C_6H_4.CH_3$. Mit NO_2 entstehen Oxalsäure und p-Toluylsäure (LEEDS, *B.* 14, 484). Beim Erhitzen von 1 Thl. Cymol mit $\frac{1}{2}$ Thl. Jod, im Rohr auf 250°, entstehen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (Toluol C_7H_8 bis $C_{13}H_{20}$ u. a.) (RAYMAN, PREIS, *B.* 13, 344). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 270° tritt Verkohlung ein, es werden Gase gebildet und daneben Toluol und Hexahydrotoluol C_7H_{14} (ORLOW, *Ж.* 15, 51). Cymol wird von Brom und Aluminiumbromid bei 0° glatt in Pentabromtoluol und Isopropylbromid gespalten (GUSTAVSON, *Ж.* 9, 287; *B.* 10, 1101), weil das zunächst entstehende Normalbromid durch $AlBr_3$ in das sekundäre Bromid übergeführt wird s. S. 21. Beim Einleiten von Chlor in siedendes Cymol entsteht Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$. — Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ über (ZIEGLER, NENCKI, *B.* 5, 749). JACOBSEN (*B.* 12, 1512) erhielt aus Hundeharn Cuminursäure $C_{12}H_{14}NO_2$ und nur höchst wenig Cuminsäure.

Cymol kann durch seine Absorptionsstreifen spektralanalytisch erkannt und quantitativ bestimmt werden (HARTLEY, *J.* 1879, 149). Die Methode ist besonders geeignet zum Nachweis von Cymol in Terpenen (HARTLEY, *Soc.* 37, 676).

$3C_{10}H_{14}.2AlCl_3$. Braunrothe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,139 bei 0°, = 1,127 bei 18° (GUSTAVSON, *Ж.* 11, 81). — $3C_{10}H_{14}.2AlBr_3$. *Darstellung.* Man leitet Bromwasserstoffgas in ein Gemenge von Bromaluminium und Cymol (GUSTAVSON). — Dunkelrothe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,493 bei 0° = 1,477 bei 16°. Wird durch Wasser zersetzt. Brom wirkt heftig ein und erzeugt Isopropylbromid und Pentabromtoluol.

Verbindung $C_{10}H_{14}.2CrO_2Cl_2$. *Darstellung.* Durch Zusammenbringen von (Terpentinöl-) Cymol und CrO_2Cl_2, beide Körper in der zehnfachen Menge CS_2 gelöst (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 258). — Dunkelbrauner, sandiger Niederschlag. Geht bei 200—210° über in $C_{10}H_{12}.2CrO_2Cl$. Giebt mit Wasser einen Aldehyd $C_{10}H_{12}O$.

Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$. *Vorkommen.* Im Harzöl (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 230). — Siedep.: 171—173°; spec. Gew. = 0,8116 bei 17°.

d. m-Methylisopropylbenzol, m-Isocymol, m-$CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *Vorkommen.* Im leichten Harzöle (erhalten durch Destillation von Fichtenharz) (KELBE, *A.* 210, 10; RENARD, *A. ch.* [6] 1, 249). — *Bildung.* Aus Toluol, Isopropyljodid und Chloraluminium (KELBE). Entsteht, neben p-Cymol, beim Behandeln von Campher mit P_2S_5 (SPICA, *G.* 12, 487, 543), mit $ZnCl_2$ oder mit P_2O_5 (ARMSTRONG, SPICA, *B.* 16, 2258). — *Darstellung.* Harzessenz wird dreimal mit Schwefelsäure (4 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O), dann zweimal mit koncentrirter Schwefelsäure kalt geschüttelt und dann, nach dem Waschen mit Natron, mit Wasser destillirt. Das Destillat erwärmt man mit Vitriolöl, dem ein Viertel des Volumens rauchende Schwefelsäure zugesetzt ist, auf 90° und giebt dann ein Drittel des Volumens Wasser hinzu. Es entstehen hierdurch zwei Schichten; die obere wird abgehoben, mit Wasser verdünnt und einige Tage in die Wärme gestellt, um beigemengte Harze auszufällen. Man neutralisirt nun mit $BaCO_3$, kocht die Baryumsalze mit Alkohol von 50 % aus und wandelt das in Lösung gegangene Baryumsalz in das Natriumsalz um. Dieses wird mit konc. HCl zwei Tage lang auf 180—190° erhitzt (KELBE, WARTH, *A.* 221, 158). Bleibt bei —25° flüssig. Siedep.: 174—176°; spec. Gew. = 0,865. Chlor und Brom wirken lebhaft ein, doch entstehen, selbst beim Operiren in der Kälte, Derivate, welche die Haloïde in der Seitenkette enthalten. Nur durch Eintragen von Brom in eine kochende Lösung von α-m-isocymolsulfonsaurem Natrium gelingt es, Brom-m-Isocymol darzustellen. Wird von verdünnter Salpetersäure zu m-Toluylsäure oxydirt. Mit Chromsäuregemisch oder beim Schütteln mit Chamäleonlösung entsteht Isophtalsäure. Beim Versetzen einer Lösung von m-Isocymol in CS_2 mit einer Lösung CrO_2Cl_2 in CS_2 entsteht ein chokoladebrauner Niederschlag, aus welchem durch Wasser ein flüchtiges Öel abgeschieden wird, das sich nicht mit $NaHSO_3$ verbindet und bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure m-Toluylsäure liefert. Liefert mit Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren.

e. p-Isocymol (p-Methylisopropylbenzol). *Bildung.* Aus p-Bromcumol, Methyljodid und Natrium (JACOBSEN, *B.* 12, 430). Aus Toluol, Isopropylchlorid und $AlCl_3$ (SILVA, *Bl.* 43, 321). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 171—172°; spec. Gew. = 0,8702 bei 0° (J.). Siedep.: 172—173°; spec. Gew. = 0,86948 bei 0°; = 0,86211 bei 21° (S.).

4. **Dimethyläthylbenzol** $C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$. a. Unsymmetrisches Aethyl-o-Xylol ($CH_3:CH_3:C_2H_5$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ oder Jod auf Campher (ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2258). — Flüssig. Siedep.: 189°. Liefert bei der Oxydation p-Xylylsäure.

b. Unsymmetrisches Aethyl-m-Xylol ($CH_3:CH_3:C_2H_5$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus Brom-m-Xylol, Aethylbromid und Natrium (ERNST, FITTIG, *A.* 139, 192). — Siedep.: 183—184°; spec. Gew. = 0,8783 bei 20°.

c. Symmetrisches Aethyl-m-Xylol ($CH_3:CH_3:C_2H_5$ = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Aceton und Methyläthylketon $CH_3.CO.C_2H_5$ mit Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 7, 1432). Aus symmetrischem Bromxylol $C_6H_4(CH_3)_2Br$, Aethylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (WROBLEVSKY, *A.* 192, 217). Entsteht, neben Dixylyläthan, bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Aethylidenchlorid in m-Xylol (ANSCHÜTZ, ROMIG, *B.* 18, 655). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 185°; spec. Gew. = 0,861 bei 20° (W.). Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Mesitylensäure und Uvitinsäure $C_9H_8O_4$.

Einen isomeren Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ erhielt HOLTMEYER (*Z.* 1867, 689) aus den Rückständen von der Mesitylendarstellung, also bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf (käufliches) Aceton. — Siedep.: 193—195°.

5. **Tetramethylbenzol** $C_6H_2(CH_3)_4$. a. Benachbartes v-Tetramethylbenzol (Prehnitol) $(CH_3)_4C_6H_2(CH_3:CH_3:CH_3:CH_3$ = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Die Sulfonsäure dieses Kohlenwasserstoffes entsteht bei zwölfstündigem Stehen von durolsulfonsaurem Natrium s-$(CH_3)_4.C_6H.SO_3Na$ mit Vitriolöl (JACOBSEN, *B.* 19, 1213). Man verdünnt mit H_2O, schüttelt die Lösung mit Ligroïn aus und sättigt sie dann mit BaCO. Die erhaltenen Baryumsalze werden in Natriumsalze übergeführt und aus diesen die Amide dargestellt. Die Amide krystallisirt man aus Alkohol um. Der in Alkohol am schwersten lösliche Antheil ist Prehnitolsulfamid, das man mit HCl auf 170° erhitzt. Durch zwölfstündiges Erhitzen von 100 g Bromcumol ($CH_3:Br:CH_3:CH_3$ = 1 : 2 : 3 : 4) mit 120 g CH_3J, 500 g Benzol und 50 g Natrium, im Rohr, auf 150° (KELBE, PATHE, *B.* 19, 1552). — Flüssig. — Erstarrt bei —4° grofskrystallinisch. Schmelzp.: —4; Siedep.: 204° (i. D.) (J.). Wird von verdünnter HNO_3 zu Prehnitylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO_2H$ oxydirt.

b. Unsymmetrisches Tetramethylbenzol (β-Isodurol) ($CH_3:CH_3:CH_3:CH_3$ = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Brommesitylen, Methyljodid und Natrium, bei Gegenwart von Benzol (JANNASCH, *B.* 8, 356). Bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ oder Jod auf

Campher (ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2259). Beim Behandeln von Pentamethylbenzol mit Vitriolöl (JACOBSEN, *B.* 19, 1216). — *Darstellung.* Man leitet bei 80—85° Methylchlorid durch ein Gemenge von 5 Thln. Mesitylen und 1 Thl. $AlCl_3$ (JACOBSEN, *B.* 14, 2629). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 195—197° (BIELEFELDT, *A.* 198, 381). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstehen, in nahezu gleicher Menge, drei isomere Säuren $C_{10}H_{12}O_2$; mit $KMnO_4$ wird schliefslich Mellophansäure $C_6H_2(CO_2H)_4$ gebildet.

Derselbe (?) Kohlenwasserstoff entsteht aus Toluol mit Methylchlorid und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 461; ADOR, RILLIET, *B.* 12, 331). — Erstarrt nicht bei — 18°. Siedep.: 185—190°. Giebt ein bei 199° schmelzendes Dibromderivat und mit rauchender Salpetersäure, in der Kälte, ein bei 165° schmelzendes Nitroderivat.

Ein Tetramethylbenzol entsteht auch beim Erhitzen von Tetramethylbenzoësäurenitril mit Salzsäure auf 250° (HOFMANN, *B.* 17, 1915). $(CH_3)_4.C_6H.CN + 2H_2O = (CH_3)_4.C_6H_2 + NH_3 + CO_2$.

c. Symmetrisches Tetramethylbenzol (Durol) ($CH_3:CH_3:CH_3:CH_3$ = 1:2:4:5). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (SCHULZE, *B.* 18, 3032). — *Bildung.* Aus Brompseudocumol $C_9H_{11}Br$, Methyljodid und Natrium (JANNASCH, FITTIG, *Z.* 1870, 161). Aus Dibromxylol $C_8H_8Br_2$ (aus käuflichem Xylol), Methyljodid und Natrium (JANNASCH, *B.* 7, 692; GISSMANN, *A.* 216, 203). Ebenso aus Dibrom-p-Xylol, CH_3J und Na (JANNASCH, *B.* 10, 1357). Aus Toluol mit Methylchlorid und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 461; ADOR, RILLIET, *B.* 12, 331). Entsteht in kleiner Menge beim Durchleiten von Terpentinöl durch ein glühendes Rohr (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 19, 164). — *Darstellung.* Man leitet bei 80—85° Methylchlorid durch ein Gemenge von 5 Thln. o-Xylol (oder p-Xylol, oder Pseudocumol) und 1 Thl. $AlCl_3$ (JACOBSEN, *B.* 14, 2629). — Kampherähnlich riechende, blätterige Krystallmasse. Monokline Krystalle (HENNIGES, *J.* 1882, 418). Schmelzp.: 79—80°. Siedep.: 189—191° (J.); 193—195° (A., R.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in kaltem Eisessig. Sublimirt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur. Liefert bei anhaltendem Oxydiren schliefslich Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch nur CO_2 und Essigsäure. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure nur Cumylsäure $C_{10}H_{12}O_2$ und mit verdünnter Salpetersäure Cumylsäure und Cumidinsäure $C_{10}H_{10}O_4$. Dieselbe Cumylsäure entsteht bei der Destillation von pseudocumolsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat. Da nun Pseudocumolsulfonsäure beim Erhitzen mit überschüssigem Kali in Pseudocumenol $C_6H_2(CH_3)_3(OH)$ und dann in Oxyxylylsäure $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2H)(OH)$ übergeht, Letztere aber beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Xylenol ($OH:CH_3:CH_3$ = 1:2:4) zerfällt, so muss, da Pseudocumol ($CH_3:CH_3:CH_3$ = 1:2:4) ist, das Durol nothwendig eine symmetrische Konsitution haben (REUTER, *B.* 11, 31).

6. **Naphtalinhexahydrür** $C_{10}H_{14}$ s. Naphtalin.

7. **Kohlenwasserstoff aus Santelöl** s. Santelöl.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. **Amylbenzol** $C_6H_5.C_5H_{11}$. a. Normalamylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von Brombenzol und Normalbutylbromid mit Natrium (SCHRAMM, *A.* 218, 388). — Flüssig. Siedep.: 200,5—201,5° bei 743 mm; spec. Gew. = 0,8602 bei 22°.

b. Isoamylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Brombenzol, Isoamylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Benzol (FITTIG, TOLLENS, *A.* 131, 313). Aus Benzol, Isoamylchlorid und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 454). — Siedep.: 193°; spec. Gew. = 0,859 bei 12°. Wird von Chromsäuregemisch äufserst langsam zu Benzoësäure oxydirt. Beim Erhitzen mit (½ Thl.) Jod, auf 250° im Rohr, entstehen Benzol und dessen Homologe (C_6H_6 bis $C_{11}H_{16}$) (RAYMAN, PREIS, *B.* 13, 346).

c. Diäthylphenylmethan (ω-Diäthyltoluol) $C_6H_5.CH(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ und Zinkäthyl, bei Gegenwart von Benzol (LIPPMANN, LUGININ, *Z.* 1867, 674). Aus Benzotrichlorid und Zinkäthyl (DAFERT, *M.* 4, 153). $2C_6H_5.CCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2C_{11}H_{16} + 2C_2H_4 + 3ZnCl_2$. — Siedep.: 178°; spec. Gew. = 0,8751 bei 0° (L., L.). Siedep.: 178—180°; spec. Gew. = 0,8731 bei 21° (DAFERT, *M.* 4, 617).

d. Dimethyläthylphenylmethan $(CH_3)_2.C(C_2H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Dimethyläthylcarbinolchlorid $C_5H_{11}Cl$ und Benzol mit $AlCl_3$ oder von Trimethyläthylen C_5H_{10} und Benzol mit $AlCl_3$ (ESSNER, *Bl.* 36, 212). — Flüssig. Siedep.: 185—190°; spec. Gew. = 0,8735 bei 0°. Giebt mit Brom ein öliges Substitutionsprodukt (Unterschied von Isoamylbenzol).

2. **Butyltoluole** $C_4H_9.C_6H_4.CH_3$. a. p-Butyltoluol. *Vorkommen.* In der Harzessenz (KELBE, BAUR, *B.* 16, 2562). — *Darstellung.* Man erhitzt die entsprechende Sulfonsäure mit HCl im Rohr. — Siedep.: 176—178°. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 p-Toluylsäure.

b. m-Isobutyltoluol $(CH_3)_2.CH.CH.C_6H_4.CH_3$. *Vorkommen.* In der Harzessenz (KELBE, *B.* 14, 1240; KELBE, BAUR, *B.* 16, 2560; RENARD, *A. ch.* [6] 1, 250). — *Bildung.* Aus Isobutylbromid, Toluol und $AlCl_3$ (KELBE, BAUR). Durch Behandeln des Diazosalzes von a- und v-Isobutyltoluidin ($CH_3 : NH_2 : C_4H_9$ = 1 : 2 : 5 und = 1 : 2 : 3) mit $SnCl_2$ (EFFRONT, *B.* 17, 2329, 2341). — *Darstellung.* Die bei 190—200° siedenden Antheile der Harzessenz (Destillationsprodukt des Fichtenharzes) werden mit Vitriolöl auf 100° erwärmt, die entstandene Sulfonsäure an Blei gebunden und das Bleisalz, in höherer Temperatur, durch HCl zerlegt. Flüssig. Siedep.: 186—188° (K.); 193—195° (R.). Riecht dem Isocymol ähnlich. Wird von Chromsäuregemisch langsam zu Isophtalsäure oxydirt (KELBE, *B.* 16, 620). Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 180° m-Tolylpropionsäure.

c. Isobutyltoluol. *Bildung.* Beim Erhitzen von 5 Thln. Toluol mit 4 Thln. Isobutylalkohol und 20 Thln. $ZnCl_2$ auf 300° (H. GOLDSCHMIDT, *B.* 15, 1067). — Flüssig. Siedep.: 190—195°. Identisch mit m-Isobutylbenzol (?).

3. **Symmetrisches Diäthyltoluol** $CH_3.C_6H_3(C_2H_5)_2(CH_3:C_2H_5:C_2H_5 = 1:3:5)$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Aceton und Methyläthylketon mit Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 7, 1434). — Siedep.: 198—200°; spec. Gew. = 0,8790 bei 20°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Uvitinsäure.

4. **Symmetrisches Dimethylpropylbenzol** s-$(CH_3)_2C_6H_3.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von 4 Vol. Aceton und 2 Vol. Methylpropylketon mit 3 Vol. Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 8, 1259). — Siedep.: 206—210°. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird Mesitylensäure erhalten.

5. **Laurol** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Campher und Chlorzink, neben niederen Homologen (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 149). — Siedep.: 188°, spec. Gew. = 0,887 bei 10°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Lauroxylylsäure $C_9H_{10}O_2$. Nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 14, 91) ist Laurol $C_{10}H_{14}$ mit Cymol isomer und siedet bei 195°. Nach REUTER (*B.* 16, 627) entstehen bei der Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Campher α- und β-Laurol. Man trennt beide Kohlenwasserstoffe durch Darstellung der Sulfonsäuren. Die α-Laurolsulfonsäure krystallisirt; ebenso ihr Baryumsalz. Das Baryumsalz der β-Säure ist viel löslicher.

α-Laurol. Flüssig. Siedep.: 190—191°. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 Paraxylylsäure $C_9H_{10}O_2$.

β-Laurol. Flüssig. Siedep.: 184—186°. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$.

6. **Pentamethylbenzol** $C_6H(CH_3)_5$. *Bildung.* Aus Benzol oder Toluol, Methylchlorid und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 472; ADOR, RILLIET, *B.* 12, 332). — Schmelzp.: 53°; Siedep.: 230°. Verbindet sich viel langsamer mit H_2SO_4 als die Tetramethylbenzole. Wird von Vitriolöl in a-Tetramethylbenzol umgewandelt. Wird von $KMnO_4$ zu Benzolpentacarbonsäure $C_{11}H_6O_{10}$ oxydirt. Beim Erhitzen mit $AlCl_3$ entstehen Isodurol, Hexamethylbenzol u. s. w. (JACOBSEN, *B.* 18, 340).

Nach ARMSTRONG und MILLER (*B.* 16, 2258) ist LAUROL (Siedep.: 189°) identisch mit (a-)Aethyl-o-Xylol.

7. **Kohlenwasserstoff** $C_{11}H_{16}$ aus kaukasischem Petroleum: MARKOWNIKOW, *A.* 234, 99.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

1. **Isohexylbenzol** (Caprylbenzol) $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$, Isoamylbromid und Natrium, bei Gegenwart von Aether (ARONHEIM, *A.* 171, 223). — Siedep.: 214—215° (A.). Siedep.: 212—213° bei 733 mm; spec. Gew. = 0,8568 bei 16° (SCHRAMM, *A.* 218, 391).

2. **Methylamylbenzol** (Amyltoluol) $CH_3.C_6H_4.C_5H_{11}$. a. o-Isoamyltoluol (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf eine Mischung von Toluol und Isoamylchlorid (PABST, *B.* 9, 503). — Siedep.: 203—205°; spec. Gew. = 0,8945 bei 0°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure keine Terephtalsäure.

b. m-Isoamyltoluol. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemenges von Toluol und aktivem oder inaktivem Isoamylchlorid mit $AlCl_3$; ebenso aus Toluol, Amylen und $AlCl_3$ (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* 42, 213). — Flüssig. Siedep.: 207—209°; spec. Gew. = 0,8679 bei 22°. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Isophtalsäure.

c. p-Isoamyltoluol. *Bildung.* Aus p-Bromtoluol, Aethylbromid und Natrium (FITTIG, BIGOT, *A.* 141, 162). — Siedep.: 213°; spec. Gew. = 0,8643 bei 9°. Chromsäure oxydirt zu Terephtalsäure.

3. **Dipropylbenzol** p-$C_6H_4(C_3H_7)_2$. a. p-Dinormalpropylbenzol. *Darstellung.*

Man lässt ein Gemisch aus 25 g p-Dibrombenzol, 39 g Normalpropylbromid, 14,6 g Natrium und 10 g Benzol 24 Stunden lang in der Kälte stehen, giebt dann noch 10 g Propylbromid hinzu und erhitzt zwei Stunden lang auf 120°. Das gebildete Dipropylbenzol wird abdestillirt (H. KÖRNER, *A.* 216, 223). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit, die im Kältegemisch nicht erstarrt. Siedep.: 218—220°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu p-Propylbenzoësäure oxydirt.

b. p-Normalpropylisopropylbenzol $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus p-Cymylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ und Zinkäthyl (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 1746. — Siedep.: 211—213° (kor.) bei 754 mm; spec. Gew. = 0,8713 bei 0°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Propylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_2$ und Homoterephtalsäure $C_9H_8O_4$.

c. Diisopropylbenzol $C_6H_4[CH(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus Benzol und Propylchlorid oder Isopropylchlorid (SILVA, *Bl.* 43, 320). — Flüssig. Siedep.: 202—206°.

4. **Symmetrisches Triäthylbenzol** s-$C_6H_3(C_2H_5)_3$ ($C_2H_5 : C_2H_5 : C_2H_5$ = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Aceton und Methyläthylketon (JACOBSEN, *B.* 7, 1435). Bei der Einwirkung von Aethylen auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 31, 540; 34, 635). — Siedep.: 217—220° (J.); 214—218° (F., B.). Wird vom Chromsäuregemisch zu Trimesinsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$ oxydirt; anfangs entsteht eine kleine Menge einer Säure $C_{10}H_8O_6$.

5. **Hexamethylbenzol** $C_6(CH_3)_6$. *Bildung.* Aus Benzol oder Toluol, Methylchlorid und Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 467). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Chlorzink auf Holzgeist (GREENE, LEBEL, *J.* 1878, 388) oder auf Aceton (GREENE, *J.* 1878, 389). Beim Erhitzen von Trimethylphenyliumjodid $N(C_6H_5)(CH_3)_3J$ auf 330° (HOFMANN, *B.* 5, 721). Beim Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Holzgeist auf 250—300° (HOFMANN, *B.* 13, 1730). Beim Schütteln von Crotonylen $CH_3.C : C.CH_3$ mit Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. H_2O) (ALMEDINGEN, *Ж.* 13, 392). Bei 12stündigem Stehen bei 40—50° von durolsulfonsaurem Natrium $(CH_3)_4.C_6H.SO_3Na$ mit Vitriolöl (JACOBSEN, *B.* 19, 1211). — Abgeplattete Prismen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°; Siedep.: 264° (FRIEDEL, CRAFTS; vgl. ADOR, RILLIET, *B.* 12, 332). Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht $C_{12}H_{12}Br_6$. Löst sich nicht in Schwefelsäure, da es keine Sulfonsäure zu bilden im Stande ist. (Trennung des Hexamethylbenzols von Pentamethylbenzol) (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 28, 529). Liefert mit $MnKO_4$ Mellithsäure $C_{12}H_6O_{12}$. Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 200° Durol (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1882, 371), Isodurol, Xylole, Trimethylbenzole und sehr wenig Benzol und Toluol (JACOBSEN, *B.* 18, 339). Erhitzt man 10 Thle. Hexamethylbenzol mit 1 Thl. $AlCl_3$ bis nahe über den Schmelzpunkt in einem Strome von Salzsäuregas, so entstehen dieselben Produkte, daneben aber Benzol und Toluol in erheblicher Menge (J.).

6. **α-Paracoten.** *Vorkommen.* In kleiner Menge in der Para-Cotorinde. Wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen (JOBST, HESSE, *A.* 199, 77). — Flüssig. Siedep.: 160°; spec. Gew. = 0,8727 bei 15°. Dampfdichte = 5,17 (ber. = 5,28). Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +9{,}34°$. Absorbirt kein Sauerstoffgas. (Ist unreines Terpen $C_{10}H_{16}$?).

7. **Kohlenwasserstoff aus Campher.** *Bildung.* Bei 12—18stündigem Erhitzen von Fluorboräthylen $C_2H_3BoFl_2$ mit (1 Mol.) Campher auf 200—220° (LANDOLPH, *Bl.* 32, 301). — Flüssig. Siedep.: 185—190°.

8. Ein **Kohlenwasserstoff** $C_{12}H_{18}$ soll beim Schütteln der unter 70° siedenden Antheile des Steinkohlenbenzols mit (10 Vol.) Schwefelsäure entstehen (WILLIAMS, *Z.* 1866, 223). — Flüssig. Siedep.: 215°; spec. Gew. = 0,8731 bei 13°. Oxydirt sich an der Luft (?). Lässt sich nitriren.

8. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{20}$.

1. **Dimethylisoamylbenzol** (Isoamylxylol) $(CH_3)_2C_6H_3.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Bromxylol, Isoamylbromid, Natrium und Aether (FITTIG, BIGOT, *A.* 141, 168). — Siedep.: 232—233°; spec. Gew. = 0,8951 bei 9°.

2. **Symmetrisches Methyldipropylbenzol** s-$(CH_3)C_6H_3(C_3H_7)_2$ ($CH_3 : C_3H_7 : C_3H_7$ = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Aceton und Methylnormalpropylketon (JACOBSEN, *B.* 8, 1259). — Siedep.: 243—248°. Giebt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Uvitinsäure.

3. **Kohlenwasserstoff** $C_{13}H_{20}$ gebildet durch Glühen von (1 Thl.) Ammoniakgummiharz mit (10 Thln.) Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 12, 1663). — Siedep.: 235°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Harze und daneben wenig Benzoësäure und Essigsäure.

4. **Kohlenwasserstoff** $C_{13}H_{20}$ gebildet durch Glühen von Pyrophotosantonsäure $C_{14}H_{20}O_4$ mit Barythydrat (SESTINI, DANESI, *G.* 12, 83). — Siedep.: 221,5—223°.

9. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$.

1. **Oktylbenzol** $C_6H_5.C_8H_{17}$. *Darstellung.* Aus 24 g Brombenzol, 31 g Normal-Oktylbromid, 11 g Natrium und das zweifache Volumen Aether (SCHWEINITZ, *B.* 19, 641). — Flüssig. Siedep.: 261—263°; spec. Gew. = 0,849 bei 15°. Chromsäuregemisch wirkt äufserst schwierig ein und erzeugt Benzoësäure.

2. **Diisobutylbenzole** $C_6H_4(C_4H_9)_2$ entstehen beim Erhitzen von Benzol mit Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ auf 270° (H. GOLDSCHMIDT, *B.* 15, 1067). — Siedep.: 230—240°.

3. **Tetraäthylbenzol** $C_6H_2(C_2H_5)_4$ (= 1 : 2 : 3 : 5 ?). *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch aus Benzol, C_2H_5Br und $AlCl_3$ 9 Stunden lang, im Rohr, im Wasserbade, unter drei- bis viermaligem Oeffnen des Rohres und Nachfüllen von C_2H_5Br (GALLE, *B.* 16, 1745). — Flüssig. Siedep.: 249°. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Prehnitsäure $C_6H_2(CO_2H)_4$.

4. **Kohlenwasserstoff** $C_{14}H_{22}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Lactucerin $C_{14}H_{24}O$ mit P_2S_5 (FRANCHIMONT, *B.* 12, 11). — Flüssig. Siedep.: 247—252°.

10. Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{26}$.

Diisoamylbenzol $C_6H_4(C_5H_{11})_2$. *Bildung.* Aus Benzol, Isoamylchlorid und Chloraluminium (AUSTIN, *Bl.* 31, 12). — Wird bei — 20° nicht fest. Siedep.: 265°; spec. Gew. = 0,8868 bei 0°.

11. Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{30}$.

Hexaäthylbenzol $C_6(C_2H_5)_6$. *Bildung.* Beim Einleiten von $C_2H_5.Cl$ in, mit Chloraluminium versetztes, Benzol (ALBRIGHT, MORGAN, WOOLWORTH, *Bl.* 31, 464). — *Darstellung.* Wie bei Tetraäthylbenzol, nur wird länger erhitzt (GALLE, *B.* 16, 1747). — Fingerlange, verzweigte, monokline Prismen. Schmelzp.: 126°; Siedep.: 292° (kor. 305°) (G.). Sehr leicht löslich in Aether, in Eisessig etwas schwerer als in Alkohol. Löst sich in warmer, rauchender Schwefelsäure und krystallisirt, beim Erkalten, unverändert zum Theil wieder aus. Zersetzt sich beim Erhitzen mit $C_2H_5Br + AlCl_3$. Liefert beim Behandeln mit Brom (+ Jod) Dibromtetraäthylbenzol (?) und mit Salpeterschwefelsäure Dinitrotetraäthylbenzol (?).

II. Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

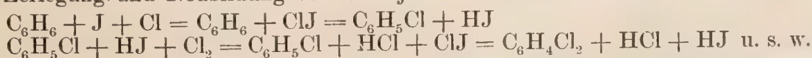
A. Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

1. Fluorbenzol C_6H_5Fl. *Bildung.* Beim Erhitzen von fluorbenzolsulfonsaurem Kalium mit koncentrirter Salzsäure im Rohr (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 13, 534). — Bleibt bei — 20° flüssig. Siedep.: 85—86°.

2. p-**Fluortoluol** $C_7H_7Fl = C_6H_4Fl.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Fluortoluolsulfonsäure (dargestellt aus p-Toluidin-m-Sulfonsäure) mit koncentrirter HCl, im Rohr (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 13, 535). — Flüssig. Riecht nach bittern Mandeln. Siedep.: 114°.

B. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Das Benzol verbindet sich direkt mit Chlor zu $C_6H_6.Cl_6$. Eine regelmäfsige Substitution im Benzol gelingt nicht mit Chlor allein. Fügt man aber zum Benzol wenig Jod, so erfolgt eine glatte und stufenweise Substitution (H. MÜLLER, *J.* 1862, 415) infolge steter Zerlegung und Neubildung von Chlorjod:

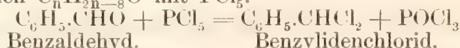


$$C_6H_6 + J + Cl = C_6H_6 + ClJ = C_6H_5Cl + HJ$$
$$C_6H_5Cl + HJ + Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl + ClJ = C_6H_4Cl_2 + HCl + HJ \text{ u. s. w.}$$

Die letzten Atome Wasserstoff im Benzol werden am besten durch Pentachlorantimon, oder durch Chloriren in Gegenwart von etwas $SbCl_5$ (resp. $SbCl_3$) ersetzt (MÜLLER). Beim

Chloriren in Gegenwart von Jod wird stets etwas eines Jodderivates erhalten. Leichter und reiner werden die Chlorderivate des Benzols erhalten, wenn man die Chlorirung bei Gegenwart von 1% Molybdänpentachlorid vornimmt (ARONHEIM, *B.* 8, 1400).

Die Homologen des Benzols verhalten sich gegen Chlor auf eine ganz eigenthümliche Weise. Lässt man Chlor bei Siedehitze einwirken, so substituirt es ausschliefslich den Wasserstoff in der Seitenkette. Wirkt das Chlor in der Kälte ein, so geht es in den Kern. Erhitzt sich aber das Gemenge während des Chlorirens, so geht natürlich das Chlor auch in die Seitenkette. Bei Gegenwart von Jod oder $SbCl_5$ tritt das Chlor, selbst bei Siedehitze, nur in den Kern ein (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 331). In der Hitze: $C_6H_5.CH_3 + Cl_2 = C_6H_5.CH_2Cl + HCl$ u. s. w. In der Kälte (oder bei Gegenwart von Jod): $C_6H_5.CH_3 + Cl_2 = C_6H_4Cl.CH_3 + HCl$ u. s. w. Der Eintritt des Chlors in den Kern erfolgt meist an der p-Stelle und daneben an der o-Stelle. Sonnenlicht befördert den Eintritt des Chlors in die Seitenkette (siehe Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}). Beim Einleiten von Chlor in Toluol an der Sonne entsteht, selbst beim Abkühlen, nur Benzylchlorid (SCHRAMM, *B.* 18, 608). Aus Phenylessigsäure und Chlor entstehen, an der Sonne, Phenylchloressigsäure $C_6H_5.CHCl.CO_2H$ und Phenyldichloressigsäure $C_6H_5.CCl_2.CO_2H$. Das Chlor im Kern ist äufserst fest gebunden und geht nur bei sehr hohen Temperaturen in doppelte Umsetzungen ein. Blofs Natrium ist im Stande, das Chlor direkt heraus zu nehmen. Dagegen gelingt es leicht, bei Chlorderivaten mit Chlor in der Seitenkette, das Chlor durch die verschiedensten Körper zu ersetzen. Die Umsetzungen erfolgen genau so wie bei den Alkylchloriden der Fettreihe. Schon durch Wasser kann alles Chlor ausgetrieben werden. Aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ entsteht, beim Kochen mit Wasser, Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2.OH$. Durch Erhitzen von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit Wasser, im Rohr, entsteht Benzaldehyd $C_6H_5.CHO$ und aus Benzotrichlorid geht, durch gleiche Behandlung, Benzoësäure hervor. $C_6H_5.CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + 3HCl$. Die Chlorderivate $C_nH_{2n-7}Cl$ (mit Chlor im Kerne) entstehen auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Phenole $C_nH_{2n-7}.OH$. In gleicher Weise entsteht Dichlorbenzol aus Chlorphenol und PCl_5; Trichlorbenzol aus Dichlorphenol und PCl_5 u. s. w. Man erhält sie ferner aus den Nitro-, resp. Amidoderivaten ($C_nH_{2n-7}.NO_2$, $C_nH_{2n-7}.NH_2$) durch Austausch von NO_2 (resp. NH_2) gegen Chlor (siehe Diazoderivate $C_nH_{2n-7}.N_2R$). Die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Chlor im Kern verhalten sich gegen rauchende Salpetersäure oder Schwefelsäure ähnlich wie das Benzol. Sie sieden meist unzersetzt, sind sehr beständig und haben einen schwachen Geruch. Die Chlorderivate mit Chlor in der Seitenkette sind weniger beständig und haben einen höheren Siedepunkt als die isomeren Derivate mit Chlor im Kerne. Ihr Dampf riecht heftig, die Augen zu Thränen reizend. Chlorderivate, welche das Chlor in der Seitenkette enthalten, werden auch gebildet durch Behandeln von Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ oder Ketonen $C_nH_{2n-8}O$ mit PCl_5.

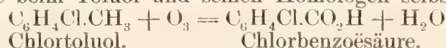


$$C_6H_5.CHO + PCl_5 = C_6H_5.CHCl_2 + POCl_3$$
Benzaldehyd. Benzylidenchlorid.

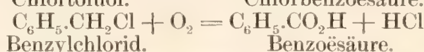
Ferner durch direkte Vereinigung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-8} mit Chlor. $C_6H_5.CH{:}CH_2 + Cl_2 = C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$.

Den Chlorderivaten der Homologen des Toluols, mit Chlor in der Seitenkette, kann das Chlor als HCl entzogen werden; etwa durch alkoholisches Kali. $C_6H_5.C_2H_4Cl = C_6H_5.CH{:}CH_2 + HCl$.

Die Oxydation der Chlorderivate des Toluols und seiner Homologen erfolgt nach denselben Gesetzen wie beim Toluol und seinen Homologen selbst.

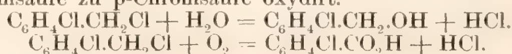


$$C_6H_4Cl.CH_3 + O_3 = C_6H_4Cl.CO_2H + H_2O$$
Chlortoluol. Chlorbenzoësäure.



$$C_6H_5.CH_2Cl + O_2 = C_6H_5.CO_2H + HCl$$
Benzylchlorid. Benzoësäure.

Im Toluol und seinen Homologen kann das Chlor gleichzeitig den Wasserstoff im Kern und in der Seitenkette vertreten. Ein Körper $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ kann auf zweierlei Weise dargestellt werden. Entweder man leitet zunächst Chlor in siedendes Toluol und erhält dadurch Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$, aus welchem, durch darauf folgendes Chloriren in Gegenwart von Jod, Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ entsteht. Oder umgekehrt man chlorirt erst in Gegenwart von Jod (Bildung von Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$) und dann bei Siedehitze und bei Abwesenheit von Jod (Bildung von $C_6H_4Cl.CH_2Cl$). Das Verhalten der Chlorderivate des Toluols und Chlor im Kern und in der Seitenkette gegen Oxydationsmittel, Wasser u. s. w. entspricht ganz dem Verhalten der einfachen Chlorderivate des Toluols. p-Chlorbenzylchlorid liefert z. B. beim Kochen mit Wasser p-Chlorbenzylalkohol und wird von Chromsäure zu p-Chromsäure oxydirt.



$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + H_2O = C_6H_4Cl.CH_2.OH + HCl.$$
$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + O_2 = C_6H_4Cl.CO_2H + HCl.$$

Eine völlige Chlorirung gelingt nur beim Benzol C_6H_6, das in einen Chlorkohlenstoff C_6Cl_6 umgewandelt werden kann. Aus dem Toluol C_7H_8 kann nur ein Heptachlorderivat C_7HCl_7 dargestellt werden, und zwar existiren beide theoretisch möglichen, isomeren Modifikationen $C_6HCl_4.CCl_3$ und $C_6Cl_5.CHCl_2$. Versucht man, das letzte Wasserstoffatom durch Chlor zu verdrängen, so erfolgt ein Zerfall des Moleküls unter Bildung von Perchlorbenzol C_6Cl_6. Ebenso verhält sich Xylol beim Chloriren (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 309). Schon beim Einleiten von Chlor in siedendes Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ wird etwas Tetrachlorbenzol $C_6H_2Cl_4$ gebildet, und beim Chloriren von Tetrachlorbenzylchlorid $C_6HCl_4.CH_2Cl$ tritt auch Pentachlorbenzol C_6HCl_5 auf.

1. Derivate des Benzols C_6H_6.

Additionsprodukte. 1. **Benzolhexachloride** $C_6H_6.Cl_6$. a. α-Verbindung. *Bildung.* Aus Benzol und Chlor im Sonnenlicht (MITSCHERLICH, *P.* 35, 370). Beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol (LESIMPLE, *A.* 137, 123; HEYS, *Z.* 1871, 293). — *Darstellung.* Man leitet im Sonnenlicht Chlor auf die Oberfläche von, in grofsen Kolben befindlichem, Benzol (LEEDS, EVERHART, *Am. Chem.* 2, 205).

Monokline Krystalle. Schmelzp.: 157° (HEYS). Siedet bei 288°, dabei in Salzsäure und a-Trichlorbenzol zerfallend. Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung glatt gespalten in HCl und a-Trichlorbenzol. $C_6H_6Cl_6 = C_6H_3Cl_3 + 3HCl$. Rauchende Salpetersäure ist ohne Wirkung. Zink entzieht der alkoholischen Lösung von Benzolhexachlorid das Chlor und bildet Benzol (ZININ, *Z.* 1871, 284). Wasser wirkt bei 200° wenig ein; mit Ag_2O entsteht bei 200° etwas schwarzer Theer (LEEDS, EVERHART). Bei 30stündigem Erhitzen einer essigsauren Lösung von Benzolhexachlorid mit 6 Mol. Silberacetat auf 160° entstehen mehrere ölige Verbindungen, welche man — nach dem Neutralisiren der Essigsäure mit Soda — durch Aether ausziehen kann. Erwärmt man das hierbei erhaltene Oel mit verdünnter H_2SO_4, so scheiden sich kleine Krystalle $C_6H_6.Cl_6 + C_6H_6Cl_3(C_2H_3O_2)_3$ aus, löslich in Wasser, Alkohol, Aether (ROSENSTIEL, *J.* 1862, 482).

b. β-Verbindung. *Bildung.* Entsteht, neben der α-Verbindung, beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol, an der Sonne (J. MEUNIER, *Bl.* 41, 530; SCHÜPPHAUS, *B.* 17, 2256). — *Darstellung.* Findet sich wesentlich in den, beim Operiren, sublimirten Antheilen. Diese werden abgepresst und in gelinder Wärme umsublimirt, wobei zunächst die α-Verbindung entweicht. Oder man kocht 30 Stunden lang 4 Thle. des rohen Gemenges mit 3 Thln. KCN und Alkohol, wodurch nur α-$C_6H_6Cl_6$ zerlegt wird. Man destillirt den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. Die erhaltenen Krystalle werden umsublimirt (M.). — Regelmässige Würfel. Schmilzt und sublimirt gegen 310°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in HCl und a-$C_6H_3Cl_3$.

2. **Chlorbenzolhexachlorid** $C_6H_5Cl_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid $(C_6H_5)_2SO_2$ im Sonnenlichte (OTTO, *A.* 141, 101). — Kleine, quadratische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 255—257°. Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in heifsem Alkohol.

3. **Dichlorbenzolhexachlorid** $C_6H_4Cl_2.Cl_6$. *Bildung.* Aus Chlorbenzol und Chlor im Sonnenlichte (JUNGFLEISCH, *Z.* 1868, 486). — Schiefe, rhomboïdale Prismen (aus Chloroform). Schmilzt nicht bei 250°. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Salzsäure und Pentachlorbenzol. $C_6H_4Cl_8 = 3HCl + C_6HCl_5$.

Substitutionsprodukte (JUNGFLEISCH, *A. ch.* [4] 14, 186). 1. **Chlorbenzol** C_6H_5Cl. *Bildung.* Aus Phenol $C_6H_5.OH$ und PCl_5 (GERHARDT, LAURENT, *A.* 75, 79). Aus Benzol und SO_2Cl_2 bei 150° im Rohre (DUBOIS, *Z.* 1866, 705). $C_6H_6 + SO_2.Cl_2 = C_6H_5Cl + SO_2 + HCl$. Chlorschwefel und Benzol wirken erst bei 250° aufeinander, nach der Gleichung: $C_6H_6 + S_2Cl_2 = C_6H_5Cl + HCl + S_2$ (E. SCHMIDT, *B.* 11, 1173). — *Darstellung.* Man leitet in, mit Jod (oder $MoCl_5$) versetztes, Benzol etwas weniger als 2 Atome Chlor ein, wäscht mit Natronlauge und destillirt. Durch Aussetzen an die Sonne werden beigemengte Jodverbindungen entfernt.

Erstarrt bei —55° und schmilzt bei —40°. Siedep.: 24,0° bei 8,34 mm; 34,3° bei 16,62 mm; 51,0° bei 46 mm; 60,0° bei 81,24 mm; 129,0° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 88). Siedep.: 132°; spec. Gew. = 1,12837 bei 0°, = 1,11807 bei 9,8°, = 1,10577 bei 21°, = 1,04428 bei 77,3° (ADRIEENZ, *B.* 6, 443). Siedep.: 132—132,1° bei 762,8 mm; spec. Gew. = 0,98175 bei 132°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 98). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 751,700 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 102). Beim Lösen in rauchender Salpetersäure bildet sich ein Gemenge von flüssigem o- und festem p-Chlornitrobenzol. Chlorbenzol, dampfförmig durch ein rothglühendes Eisenrohr geleitet, zerfällt in Diphenyl $(C_6H_5)_2$, gechlortes Diphenyl $C_{12}H_9Cl$ und $C_{12}H_8Cl_2$

und in Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$ (KRAMERS, *A.* 189, 135). Bei der Einwirkung von Chlor auf Chlorbenzol, im Sonnenlicht, entstehen $C_6H_5Cl.Cl_4$. $C_6H_4Cl_8$ u. a. (JUNGFLEISCH). Bleibt beim Kochen mit Chloraluminium unverändert (Unterschied von Brombenzol und Jodbenzol). Liefert mit Natrium Diphenyl $(C_6H_5)_2$. Giebt bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure: Ameisensäure und p-Chlorbenzoësäure. — Chlorbenzol, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn als Chlorphenylmercaptursäure $C_{12}H_{12}ClNSO_3$ über. Chlorbenzol ist viel weniger giftig als Nitrobenzol.

2. **Dichlorbenzole** $C_6H_4Cl_2$. a. o-Dichlorbenzol. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Chloriren von Benzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 42; 182, 94). Leichter erhält man den Körper aus o-Chlorphenol und PCl_5 (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 40). Da o-$C_6H_4Cl_2$ (durch Chloriren von Benzol gewonnen) flüssig ist, kann man es durch Absaugen vom festen p-$C_6H_4Cl_2$ trennen. Es enthält dann noch von Letzterem gelöst. Man erhitzt es 2 Tage lang mit käuflicher rauchender Schwefelsäure auf 210°, wodurch p-$C_6H_4Cl_2$ ungelöst bleibt. Die schwefelsaure Lösung neutralisirt man mit Baryt und destillirt die freie o-Dichlorbenzolsulfonsäure (B., K.). — Erstarrt nicht bei — 14°. Siedep.: 179° (i. D.); spec. Gew. = 1,3278 bei 0°. Giebt beim Nitriren bei 43° schmelzendes $C_6H_3Cl_2(NO_2)$.

b. m-Dichlorbenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von zweifach-gechlortem Anilin $C_6H_3Cl_2.NH_2$ mit Salpetrigäther (KÖRNER; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 97). Aus m-Dinitrobenzol, wenn Chlor an die Stelle der Nitrogruppen tritt (KÖRNER, *J.* 1875, 317). Zu diesem Zweck führt man das m-Dinitrobenzol, durch Reduktion, in m-Nitroanilin m-$C_6H_4(NO_2).NH_2$ über, stellt aus Diesem ein Diazoderivat dar und zerlegt das Platinchloriddoppelsalz desselben durch Glühen mit Soda. Man erhält m-Chlornitrobenzol, das man in m-Chloranilin m-$C_6H_4Cl.NH_2$ überführt, in welchem dann wieder durch das Diazodoppelsalz die NH_2-Gruppe gegen Chlor ausgewechselt wird. — Siedep.: 172° (i. D.) bei 767 mm (B., K.). Spec. Gew. = 1,307 bei 0°. Giebt beim Nitriren bei 33° schmelzendes m-Dichlornitrobenzol.

c. p-Dichlorbenzol. *Bildung.* Ist neben wenig o-Dichlorbenzol das Hauptprodukt der Einwirkung von (2 Mol.) Chlor auf Benzol, bei Gegenwart von Jod (H. MÜLLER, *J.* 1864, 524). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf p-Phenolsulfonsäure p-$C_6H_4(OH)(SO_3H)$ (KEKULÉ, *B.* 6, 944) oder auf p-Chlorphenol p-$C_6H_4Cl(OH)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 32). — Monokline Blätter (aus Alkohol). Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 172° [(KÖRNER, *J.* 1875, 318) giebt die Temperaturen 56,4°, resp. 173,2° bei 757,6 mm]. Schmelzp.: 52,72° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Spec. Gew. = 1,4581 bei 20,5°, = 1,2410 bei 63°, = 1,2062 bei 93°, = 1,1366 bei 161° (JUNGFLEISCH). Spec. Gew. im flüssigen Zustande bei t° = 1,2499 — 0,000998 (t — 55,1°) — 0,00001334 . (t — 55,1°) (R. SCHIFF, *A.* 223, 263). In jedem Verhältniss löslich in heifsem absolutem Alkohol. Leicht löslich in Aether, Benzol, CS_2 u. s. w. Beim Lösen in rauchender Salpetersäure entsteht bei 54,5° schmelzendes p-Dichlornitrobenzol.

3. **Trichlorbenzole** $C_6H_3Cl_3$. a. Benachbartes (Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Aus dem benachbarten Trichloranilin (NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4) und Salpetrigäther (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 234). Aus (v-)o-Dichloranilin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (B., K.). — Krystallisirt aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, in grofsen Tafeln. Schmelzp.: 53—54°. Siedep.: 218—219°. Giebt beim Nitriren benachbartes Trichlornitrobenzol (Cl : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4).

b. Gewöhnliches, unsymmetrisches (Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Chloriren von Benzol in Gegenwart von Jod (JUNGFLEISCH); beim Zerlegen von α- oder β-Benzolhexachlorid (s. diese) mit alkoholischem Kali. Aus o p-Dichlorphenol und PCl_5; aus p-m-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4) oder p-o-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4) beim Ersetzen der Amidopruppe durch Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 229). — Schmelzp.: 16°; Siedep.: 213° (i. D.). Spec. Gew. = 1,5740 bei 10° (im festen Zustande); = 1,4658 bei 10° (flüssig); = 1,4460 bei 26°; = 1,4111 bei 56°; = 1,2427 bei 196° (JUNGFLEISCH). Giebt beim Nitriren Trichlornitrobenzol (Schmelzp.: 58°).

c. Symmetrisches (Cl : Cl : Cl = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus s-Trichloranilin $C_6H_2Cl_3$.NH_2 und Salpetrigäther (KÖRNER). Aus Chlorbenzoltetrachlorid $C_6H_5Cl.Cl_4$ (?) und alkoholischem Kali (JUNGFLEISCH). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 63,4° (K.); Siedep.: 208,5° (i. D.) bei 763,8 mm (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 232). Beim Nitriren entsteht bei 68° schmelzendes Trichlornitrobenzol.

4. **Tetrachlorbenzole** $C_6H_2Cl_4$. a. Benachbartes (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Aus dem benachbarten Trichloranilin (NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4) durch Austauschen der NH_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 238). — Nadeln. Schmelzp.: 45—46°. Siedep.: 254° (i. D.). Schwer löslich in Weingeist, sehr

leicht in Aether, CS_2, Ligroïn und Essigsäure (von 90%). Giebt beim Nitriren ein bei 64,5° schmelzendes Tetrachlornitrobenzol.

b. Unsymmetrisches (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von Chlor auf Sulfobenzid (OTTO, *A.* 141, 105) oder auf Chlorbenzol (JUNGFLEISCH) mit alkoholischem Kali. Rein erhält man es aus gewöhnlichem a-Trichloranilin durch Austauschen der NH_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 237). — *Darstellung* aus Benzol: ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 391. — Nadeln. Schmelzp.: 50—51°; Siedep.: 246°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Giebt ein bei 21—22° schmelzendes Nitroderivat.

c. Gewöhnliches, symmetrisches (Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Chloriren von Benzol (JUNGFLEISCH). Aus Trichlornitrobenzol (Cl : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6) beim Ersetzen der Nitrogruppe durch Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 236). Entsteht auch in kleiner Menge bei der Einwirkung von Chlor, in der Siedehitze, auf Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 247).

Monokline Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 137—138°. Siedep.: 243—246° (i. D.) (B., K.). Spec. Gew. = 1,7344 bei 10°; = 1,4339 bei 149°; = 1,3958 bei 179°; = 1,3281 bei 230° (JUNGFLEISCH). Unlöslich in kaltem Weingeist, wenig löslich in siedendem. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Benzol, Aether, CS_2. Beim Nitriren entsteht bei 98° schmelzendes Tetrachlornitrobenzol. Rauchende Salpetersäure erzeugt daneben Tetrachlorchinon $C_6Cl_4O_2$.

5. **Pentachlorbenzol** C_6HCl_5. *Bildung.* Beim Chloriren von Benzol (JUNGFLEISCH). Bei der Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid (OTTO, OSTROP, *A.* 141, 93; 154, 182) oder auf Tetrachlorbenzylchlorid $C_6HCl_4.CH_2Cl$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 247). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85—86°; Siedep.: 275—277° (LADENBURG, *A.* 172, 344). Spec. Gew. = 1,8422 bei 10°, = 1,8342 bei 16,5°, = 1,6091 bei 84°, = 1,5732 bei 114°, = 1,3824 bei 261° (JUNGFLEISCH). Fast unlöslich in kaltem Weingeist, reichlich löslich in kochendem, oder in Aether, C_6H_6, CS_2. Wird von rauchender Salpetersäure in der Wärme nitrirt.

6. **Perchlorbenzol** (JULIN's Chlorkohlenstoff) C_6Cl_6. *Bildung.* Beim Durchleiten von $CHCl_3$ oder C_2Cl_4 durch glühende Röhren (REGNAULT, *A.* 30, 350; BASSET, *Z.* 1867, 732). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Chloranil $C_6Cl_4O_2$ oder auf Perchlorphenol $C_6Cl_5.OH$. Bei 100-stündigem Erhitzen von Acetylenchlorid auf 360° (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *A. Spl.* 7, 256). $3C_2H_2Cl_4 = C_6Cl_6 + 6HCl$. Beim völligen Chloriren des Benzols in Gegenwart von Antimonchlorid (H. MÜLLER, *J.* 1864, 523); ebenso aus Toluol und Xylol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 309). Perchlorbenzol tritt ganz konstant als schliefsliches Zersetzungsprodukt aromatischer Kohlenwasserstoffe auf, beim Chloriren mit überschüssigem Chlorjod bei 200°. RUOFF (*B.* 9, 1483) erhielt so C_6Cl_6 aus Diphenylmethan, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Diphenyl, Terpentinöl, aber auch aus Anilin, Phenol, Thymol, Campher.

Krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in langen, dünnen Prismen. Schmelzp.: 226°; Siedep.: 326°. Spec. Gew. = 1,569 bei 236°, = 1,5191 bei 266°, = 1,4624 bei 306° (JUNGFLEISCH). Unlöslich in kaltem Weingeist, sehr schwer löslich in siedendem, leichter in Benzol, namentlich in kochendem. Schwer löslich in Aether. 20 ccm einer bei 16,5° gesättigten Lösung in CS_2 halten 0,4045 g C_6Cl_6 (BEILSTEIN, KUHLBERG). Liefert beim Erhitzen mit Natron und Glycerin Perchlorphenol $C_6Cl_5.OH$.

2. Derivate des Toluols C_7H_8.

Additionsprodukt. **Dichlortoluoltetrachlorid** $C_7H_6Cl_6 = Cl_4.C_6H_3Cl_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Toluol mit überschüssigem Chlor und Stehenlassen (PIEPER, *A.* 142, 304). — Grofse Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in kaltem Weingeist, etwas leichter in heifsem, noch leichter in Aether und sehr leicht in warmem Schwefelkohlenstoff. Wird von Wasser bei 200° nur unvollkommen zersetzt. Mit alkoholischem Natron auf 110° erhitzt entstehen: Tetrachlortoluol $C_6HCl_4.CH_3$ (bei 280—290° siedende Flüssigkeit) und eine bei 203° schmelzende Dichlorbenzoësäure $C_7H_4Cl_2O_2$.

Im Folgenden werden immer erst die Substitutionsprodukte mit Haloïden im Kern und dann jene mit Haloïden in der Seitenkette aufgeführt.

Substitutionsprodukte. 1. **Monochlortoluol** C_7H_7Cl. a. o-Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (HÜBNER, MAJERT, *B.* 6, 790). Aus o-Toluidin durch Vertreten von NH_2 durch Cl (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 79). — Siedep.: 157°. Wird vom Chromsäuregemisch völlig verbrannt, ohne eine Säure zu bilden.

b. m-Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$. *Bildung.* Aus m-Toluidin, durch Austauschen von NH_2 gegen Cl; aus gechlortem p-Toluidin ($CH_3 : Cl : NH_2 = 1 : 3 : 4$) durch Austausch von NH_2 gegen H (WROBLEVSKY, *A.* 168, 199). — Siedep.: 156°. Chromsäure oxydirt zu m-Chlorbenzoësäure.

c. p-Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 334) oder besser von $MoCl_5$ (ARONHEIM, DIETRICH, *B.* 8, 1402). Aus p-Diazotoluolchlorid und HCl (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* 18, 1939). Dem durch Chloriren von Toluol dargestellten p-Chlortoluol hängen Spuren von Beimengungen (wahrscheinlich o-Chlortoluol) an, welche das Krystallisiren desselben verhindern. Bereitet man es aber aus krystallisirtem p-Toluidin durch Austausch der Amidogruppe gegen Chlor, so erstarrt es bei 0° blätterig, schmilzt dann bei + 6,5° und siedet bei 160,5° (HÜBNER, MAJERT, *B.* 6, 794). Spec. Gew. = 1,0735 bei 27,2° (A., D.). Siedep.: 159,8 bis 160,5° bei 760,8 mm; spec. Gew. = 0,9351 bei 159,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 99). Siedep.: 48° bei 9,58 mm; 64° bei 26,26 mm; 65,8° bei 29 mm; 66,8° bei 30,94 mm; 76,3° bei 48 mm; 82,2° bei 63,04 mm; 84,2° bei 71,82 mm; 87,8° bei 92 mm; 161,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 86). Wird vom Chromsäuregemisch zu p-Chlorbenzoësäure oxydirt.

d. Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Benzylalkohol (CANNIZZARO, *A.* 88, 130). Beim Einleiten von Chlor in siedendes Toluol (CANNIZZARO, *A. ch.* [3] 45, 768; BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 337). Beim Einleiten von Chlor in Toluol, an der Sonne, wird, selbst beim Abkühlen, nur Benzylchlorid gebildet (SCHRAMM, *B.* 18, 608). — Siedep.: 176°. Spec. Gew. = 1,107 bei 14° (LIMPRICHT). Siedep.: 175—175,2° bei 769,3 mm; spec. Gew. bei 175°/4° = 0,94525 (R. SCHIFF, *A.* 220, 99; vgl. *B.* 19, 563). Siedep.: 63,0° bei 8,16 mm; 73,9° bei 17,0 mm; 78,2° bei 22,14 mm; 81,8° bei 26,74 mm; 83,6° bei 28,64 mm; 89,9° bei 40,0 mm; 93,3° bei 47,8 mm; 98,8° bei 62 mm; 103° bei 76,1 mm; 106,2° bei 92 mm; 179° bei 760 mm (KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck, 84). Unterscheidet sich von seinen Isomeren durch die grofse Leichtigkeit, mit der es doppelte Zersetzungen eingeht. Sehr lebhaft wirkt z. B. eine alkoholische Lösung von KHS ein. Bei der Oxydation wird nur Benzoësäure gebildet. Zerfällt bei längerem Kochen mit 30 Thln. Wasser fast glatt in HCl und Benzylalkohol (NIEDERIST, *A.* 196, 353). Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° und darauf folgende Destillation entstehen Anthracen $C_{14}H_{10}$, Benzyltoluol $C_{14}H_{14}$ (DORP, *B.* 5, 1070) u. a. Körper. Anthracen und Benzyltoluol sind in dem Rohprodukt der Reaktion nicht enthalten. Sie entstehen erst bei der Destillation eines zunächst gebildeten Chlorides $C_{14}H_{13}Cl(2C_7H_7Cl = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2Cl + HCl)$. Dieses Chlorid zerfällt beim Destilliren in Benzylchlorid, Benzyltoluol, HCl und einen Rückstand, der sich bei weiterem Erhitzen in Toluol und Anthracen spaltet. Aufserdem entstehen in kleiner Menge Bittermandelöl C_7H_6O, Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ und ein Kohlenwasserstoff (ZINCKE, *B.* 7, 276). (Die Chlortoluole $C_6H_4Cl.CH_3$ werden von Wasser bei 190° nicht angegriffen.) Chloraluminium wirkt heftig auf Benzylchlorid ein und erzeugt Toluol und Anthracen. Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Essigäther entstehen Essigsäureanhydrid und Stilben $C_{14}H_{12}$ (?). Phenylacetat, Benzylchlorid und etwas Aluminiumchlorid liefern Essigsäureanhydrid, Toluol, Anthracen und ein bei 310—320° siedendes Oel $C_{25}H_{24}O_3$, wahrscheinlich ein Gemenge von Benzylphenolacetat $C_2H_3O_2.C_{13}H_{11}$ und einem indifferenten Körper $C_{10}H_{10}O$ (Schmelzp.: 38°; Siedep.: 290—300°) (PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* 37, 722). Jodwasserstoffsäure reducirt bei 140° das Benzylchlorid (aber nicht Chlortoluole) zu Toluol. Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und Zinkstaub wird die Benzylgruppe in die Kohlenwasserstoffe eingeführt. Mit Benzol erhält man auf diese Weise Benzylbenzol. $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + HCl$. Mit Natrium liefert Benzylchlorid Dibenzyl $(C_7H_7)_2$, das auch beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Kupferpulver entsteht (ONUFROWICZ, *B.* 17, 836). Beim Kochen von Benzylchlorid mit einer wässerigen Lösung von Bleinitrat wird Bittermandelöl gebildet. Beim Kochen von Benzylchlorid mit Kalisalzen in alkoholischer Lösung oder mit Silbersalzen entstehen Ester des Benzylalkohols. Mit Kaliumnitrat und wenig Wasser entstehen aber bei 150° Bittermandelöl, Benzoësäure, Anthracen u. a. flüssige Körper (BRUNNER, *B.* 9, 1745). Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitrobenzylchlorid. Alkoholisches Ammoniak liefert Mono-, Di- und Tribenzylamin. Mit CS_2 und $AlCl_3$ entsteht ein unlöslicher Kohlenwasserstoff $(C_7H_6)x$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 43, 53).

Chlorbenzylidenchlorochromsäure $C_6H_5.CH_2Cl.CrO_2Cl_2 = C_6H_5.CHCl.O.CrCl_2.OH$. — *Bildung.* Durch Eintröpfeln einer Lösung von CrO_2Cl_2 (in 1 Thl. CS_2) in ein Gemisch gleicher Theile Benzylchlorid und CS_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 236). — Brauner Niederschlag. Entwickelt mit Wasser Bittermandelöl. Zerfällt bei 170—180° in HCl und Chlorbenzylidenchromchlorid $C_7H_6Cl.CrO_2Cl = C_6H_5.CHCl.O.CrOCl$.

2. **Dichlortoluole** $C_7H_6Cl_2 = C_6H_3Cl_2.CH_3$. a. Unsymmetrisches (m)-op-Dichlor-

toluol ($CH_3:Cl:Cl = 1:2:4$). *Bildung.* Aus o-Chlor-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 314). — Flüssig. Siedep.: 194° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,24597 bei 20°. Wird von verdünnter Salpetersäure bei 140° zu op-Dichlorbenzoësäure oxydirt.

b. (a)-om- (oder p-) Dichlortoluol ($CH_3:Cl:Cl = 1:2:5$). *Bildung.* Aus (a-)m-Chlor-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 318). — Erstarrt im Kältegemisch; schmilzt bei 4—5°. Siedep.: 194°; spec. Gew. = 1,2535 bei 20°. Wird von verd. HNO_3 bei 140° zu p-Dichlorbenzoësäure oxydirt.

c. Benachbartes m-Dichlortoluol (?) ($CH_3:Cl:Cl = 1:2:6$). *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von $MoCl_5$ (SCHULTZ).

d. (a-)mp-Dichlortoluol ($CH_3:Cl:Cl = 1:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben isomerem Dichlortoluol, beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 341; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 313) oder besser von $MoCl_5$ (SCHULTZ, *A.* 187, 263; vgl. ARONHEIM, DIETRICH, *B.* 8, 1401). Aus m-Chlor-p-Kresol und PCl_5 (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2535). Aus m-Chlor-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 312). — Flüssig. Siedep.: 200,5° bei 741 mm; spec. Gew. = 1,2512 bei 20° (L., K.). Wird von verdünnter Salpetersäure bei 140° zu mp-Dichlorbenzoësäure oxydirt.

e. mm-Dichlortoluol ($CH_3:Cl:Cl = 1:3:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von mm-Dichlor-p-Toluidin mit Aethylnitrit (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 323). — Krystalle. Schmelzp.: 26°. Siedep.: 195° bei 729 mm. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Liefert bei der Oxydation mit verd. HNO_3 mm-Dichlorbenzoësäure.

f. p-Chlorbenzylchlorid p-$C_6H_4Cl.CH_2Cl$. *Bildung.* Drei Isomere $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ sind möglich. Genauer untersucht ist nur das **Paraderivat** (NEUHOF, *A.* 146, 320). Es entsteht durch Chloriren von Benzylchlorid bei Gegenwart von Jod oder bequemer durch Chloriren von p-Chlortoluol bei Siedehitze. — Schmelzp.: 29° (JACKSON, FIELD, *B.* 11, 904). Siedep.: 213—214°. Der Dampf reizt heftig zu Thränen. Leicht löslich in warmem Alkohol, weniger in kaltem, sehr leicht in Aether und CS_2. Liefert beim Kochen mit Wasser p-Chlorbenzylalkohol und HCl (J., F.). Ein Chloratom geht leicht in doppelte Zersetzungen ein. Bei der Oxydation entseht p-Chlorbenzoësäure; beim Kochen mit einer Bleinitratlösung p-Chlorbenzoëaldehyd (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 320; 147, 352).

g. Benzylidenchlorid (Chlorobenzol, Benzalchlorid, Bittermandelölchlorid) $C_6H_5.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl $C_6H_5.CHO$ und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 39). Beim Chloriren von Toluol bei Siedehitze (BEILSTEIN, *A.* 116, 336; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 322; vgl. LIMPRICHT, *A.* 139, 318). Aus Bittermandelöl und Succinylchlorid (REMBOLD, *A.* 138, 189). $C_7H_6O + C_4H_4O_2.Cl_2 = C_7H_6Cl_2 + C_4H_4O_2.O$. Aus Bittermandelöl und $CO.Cl_2$ (KEMPF, *Z.* 1871, 79). — Siedep.: 206°. Spec. Gew. = 1,2557 bei 14° (LIMPRICHT), = 1,245 bei 16° (CAHOURS). Siedep.: 212—214° (i. D.); spec. Gew. = 1,295 bei 16° (HÜBNER, BENTE, *B.* 6, 804). Siedep.: 203,5° bei 756,2 mm; spec. Gew. = 1,2699 bei 0°/4°; = 1,2122 bei 56,8°/4°; = 1,1877 bei 79,2°/4°; = 1,1257 bei 135,5°/4°; = 1,0407 bei 203,5°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 563). Tauscht leicht beide Chloratome aus. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140—160° entsteht Bittermandelöl. Noch leichter erfolgt diese Umwandlung, wenn man Benzylidenchlorid mit 2 Mol. Vitriolöl auf 50° erwärmt und, nach beendeter HCl-Entwicklung, mit Wasser destillirt (OPPENHEIM, *B.* 2, 213). Auch beim Kochen mit Potaschelösung entsteht Bittermandelöl. Bei der Einwirkung von Kali- oder Silbersalzen entstehen Derivate des Bittermandelöls. Oxalsaures Silber wirkt bei vorsichtigem Erwärmen, unter einer Schicht Steinöl, nach der Gleichung: $C_6H_5.CHCl_2 + Ag_2.C_2O_4 = C_6H_5.CHO + 2AgCl + CO + CO_2$ (GOLOWKINSKY, *A.* 111, 252). Natrium erzeugt Stilben $C_{14}H_{12}$ (LIMPRICHT). Liefert mit (2 Mol.) alkoholischem Kaliumsulfhydrat: Benzyldisulfid, Dithiobenzoësäure und ein rothes Oel $2(C_6H_5.CHS).H_2S$. Wendet man überschüssiges Kaliumsulfhydrat an, so entstehen nur Benzyldisulfid und Dithiobenzoësäure. Mit Methyljodid und Natrium entsteht Cumol $C_6H_5.CH(CH_3)_2$. Beim Erwärmen mit Kupferpulver auf 100° wird Stilbenchlorid $C_6H_5.CCl:CCl.C_6H_5$ gebildet. Ammoniak bildet Hydrobenzamid $(C_7H_6)_3N_2$. Triäthylphosphin wirkt, in Gegenwart von Alkohol, bei 120—130° nach der Gleichung: $3P(C_2H_5)_3 + C_7H_6Cl_2 + H_2O = (C_6H_5.CH_2)(C_2H_5)_3PCl + (C_2H_5)_3P.HCl + (C_2H_5)_3PO$ (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 323). Beim Erhitzen mit PH_4J wird Tribenzylphosphin gebildet. Beim Chloriren oder Nitriren entstehen Paraderivate (HÜBNER, BENTE). — Verhalten gegen NH_3, Anilin, Toluidin u. s. w.: BÖTTINGER, *B.* 11, 840.

3. **Trichlortoluol** $C_7H_5Cl_3$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 317). a. α-Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3 = (CH_3:Cl:Cl:Cl = 1:2:4:5)$. *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (LIMPRICHT, *A.* 139, 326), $MoCl_5$ (ARONHEIM, DIETRICH) oder $FeCl_3$ (SEELIG, *Dissertation* 1884, S. 1). Man schüttelt das rohe Trichlortoluol mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure einige Minuten lang bei 60°, wobei nur β-Trichlortoluol in Sul-

fonsäuren übergeht. Man fällt mit Wasser, destillirt das α-Trichlortoluol mit Wasserdämpfen über und krystallisirt es aus Holzgeist um (SEELIG, *Dissertation*, 7). — Lange Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°; Siedep.: 229—230° (SEELIG). Liefert beim Nitriren das Dinitroderivat $C_6(CH_3)Cl(NO_2)Cl_2(NO_2)$. Chromsäurelösung oxydirt zu Trichlorbenzoësäure.

b. β-Trichlortoluol ($CH_3:Cl_3 = 1:2:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben α-Trichlortoluol, beim Chloriren von o- oder p-Chlortoluol in Gegenwart von Molybdänchlorid (SEELIG, *Dissertation*, 1884, 7). — *Darstellung.* Siehe α-Trichlortoluol. Man zerlegt die Sulfonsäuren des β-Trichlortoluols durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf erst bei 160° (wobei etwas Dichlortoluol entweicht) und dann bei 210°. — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 41°; Siedep.: 231—232°. Liefert mit Salpeterschwefelsäure das Derivat $C_6(CH_3)$, $Cl_3(NO_2)(NO_2)$.

c. Dichlorbenzylchlorid $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von Benzylchlorid in Gegenwart von Jod (B., K.). — Siedep.: 241°.

d. o-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Salicylaldehyd o-$C_6H_4(OH).CHO$ und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 135). — Siedep.: 227—230°; spec. Gew. = 1,413 bei 9°. Setzt sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 170°, in HCl und Chlorsalicylaldehyd um. Bei der Oxydation mit CrO_3 wird o-Chlorbenzoësäure gebildet.

e. p-Chlorbenzylidenchlorid $C_6H_4Cl.CHCl_2$. *Bildung.* Durch Chloriren von Benzylidenchlorid, in Gegenwart von Jod (B., K.). — Siedep.: 234°. Zerfällt mit Wasser bei 170° in Salzsäure und p-Chlorbenzoëaldehyd. HÜBNER und BENTE (*B.* 6, 804) erhielten, durch Chloriren von $C_6H_5.CHCl_2$, ein bei 255—260° (i. D.) siedendes Chlorbenzylidenchlorid, das bei der Oxydation unreine p-Chlorbenzoësäure lieferte.

f. Benzotrichlorid (Toluoltrichlorid) $C_6H_5.CCl_3$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und PCl_5 (SCHISCHKOW, RÖSING, *J.* 1858, 279; LIMPRICHT). Beim völligen Chloriren von Toluol in der Hitze (LIMPRICHT, *A.* 135, 50; 139, 323). — Siedep.: 213—214° (B., K.); spec. Gew. = 1,380 bei 14° (L.). Zerfällt mit Wasser bei 150° in HCl und Benzoësäure, mit Alkohol in HCl und Benzoësäureester. Mit Natriumalkoholat entsteht der Aether $C_6H_5.C(OC_2H_5)_3$. NH_3 erzeugt Benzoësäure, Benzamid und Benzonitril; mit Anilin entsteht das Amidin $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5$, mit Dimethylanilin und Chlorzink Malachitgrün. Mit salzsaurem Anilin, Nitrobenzol und Eisenfeile entsteht, bei 180°, Diamidotriphenylcarbinol $(NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).OH$. Beim Erhitzen mit Diphenylamin und $ZnCl_2$ wird ein blaugrüner Farbstoff gebildet, wahrscheinlich das Carbinol $[NH(C_6H_5).C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$ (DÖBNER, *B.* 15, 237). Wird von Kupferpulver in der Wärme heftig angegriffen und zu Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4$ und dann zu Tolandichlorid $C_{14}H_{10}Cl_2$ reducirt. Liefert mit Zinkäthyl Amylbenzol. Mit rauchender Salpetersäure wird sofort m-Nitrobenzoësäure erhalten (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 333). Vitriolöl mit 4,6% Wasser bildet Benzoësäureanhydrid. Benzotrichlorid wirkt, beim Erwärmen, sehr leicht auf Phenole ein, und zwar erfolgt stets Einwirkung zwischen 1 Mol. $C_7H_5Cl_3$ und 2 Mol. des (ein- oder zweiatomigen) Phenols. Es resultiren zunächst Chloride, welche durch die darauf folgende Behandlung mit Wasser in HCl und (gefärbte) Phenolalkohole (Dioxytriphenylcarbinole) zerfallen. I. $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5(OH) = C_6H_5.CCl(C_6H_4.OH)_2 + 2HCl$. II. $C_6H_5.CCl(C_6H_4.OH)_2 + H_2O = C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.OH)_2 + HCl$. Die erhaltenen Produkte enthalten die Hydroxyle (im $C_6H_4.OH$) in der p-Stellung (DÖBNER, *A.* 217, 223). Genau so wie auf Phenole wirkt Benzotrichlorid auch auf Basen $C_nH_{2n-5}N$ ein, d. h. es findet Wechselwirkung zwischen einem Molekül Benzotrichlorid und zwei Molekülen der Base statt. $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.CCl[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + 2HCl$. Die Reaktion erfolgt jedoch nicht ohne Zusatz von Chlorzink. Sie verläuft aber dann fast quantitativ bei den tertiären Basen (Dimethylanilin), etwas schwerer bei den sekundären und noch schwerer bei den primären Basen. Beim Anilin gelingt die Reaktion überhaupt nur unter besonderen Verhältnissen (s. Diamidotriphenylcarbinol). Die erhaltenen Produkte leiten sich, ganz wie jene aus den Phenolen, vom Triphenylmethan ab. Die gebildeten Chloride erweisen sich als Farbstoffe, und zwar sind die Produkte aus primären Basen violette, jene aus sekundären Basen blaugrüne und jene aus tertiären Basen smaragdgrüne Farbstoffe. Die letzteren finden Anwendung in der Farbentechnik. Ganz wie bei den Produkten aus Phenolen und Benzotrichlorid erfolgt, auch bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Basen, der Eintritt des Kohlenstoffes (in der Gruppe CCl_3) an der p-Stelle der Basen. Daraus erklärt sich, warum aus p-Dimethyltoluidin und $C_7H_5Cl_3$ kein Farbstoff entsteht. Uebrigens reagiren auch α- und β-Dimethylnaphtylamin nicht mit Benzotrichlorid (DÖBNER). Das Verhalten von Dimethylanilin gegen Benzotrichlorid giebt ein sehr empfindliches Mittel ab zum Nachweise des Benzotrichlorids.

Beim Behandeln von Benzotrichlorid mit Chlor im Sonnenlicht entsteht der **Chlorkohlenstoff** $C_{21}Cl_{26}$. Dieser Körper ist unzersetzt flüchtig, schmilzt bei 152—153°, krystallisirt, löst sich nicht in Alkohol, aber leicht in $CHCl_3$. Durch Zink und Schwefelsäure wird er in den Körper $C_{21}HCl_{25}$ übergeführt, welcher aus Alkohol in Tafeln

krystallisirt, bei 102° schmilzt und sich leicht in $CHCl_3$ löst (SMITH, *J.* 1877, 420). Beim Erhitzen von $C_{21}Cl_{26}$ mit Anilin auf 180° entsteht eine krystallisirte, äufserst lösliche Base (SMITH, *B.* 13, 33).

4. **Tetrachlortoluol** $C_7H_4Cl_4$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 286). a. Tetrachlortoluol $C_6HCl_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol, zuletzt unter Zusatz von $SbCl_5$. — Kurze, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°; Siedep.: 276,5° (kor.) (LIMPRICHT, *A.* 139, 327); 91—92°, resp. 271° (B., K.). Sehr leicht löslich in CS_2 und C_6H_6, schwerer in Alkohol.

Ein isomeres flüssiges Tetrachlortoluol, Siedep.: 280—290°, erhielt PIEPER (*A.* 142, 305) beim Erhitzen von $C_7H_6Cl_6$ (s. S. 33) mit alkoholischem Kali auf 110°.

b. Trichlorbenzylchlorid $C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$. *Bildung.* Durch Chloriren von Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ in der Hitze (B., K.). — Siedep.: 273°; spec. Gew. = 1,547 bei 23°.

c. o-Dichlorbenzylidenchlorid $C_6H_3Cl_2.CHCl_2$ ($CHCl_2$:Cl:Cl = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Durch Chloriren von Dichlortoluol bei Siedehitze (B., K.). — Siedep.: 257°; spec. Gew. = 1,518 bei 22°. Giebt mit Wasser bei 220° den Aldehyd der mp-Dichlorbenzoësäure.

d. Chlorbenzotrichlorid $C_6H_4Cl.CCl_3$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit PCl_5 (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 195). — Krystalle. Schmelzp.: 30°. Siedep.: 260°. Spec. Gew. = 1,51 (im flüssigen Zustande). Zerfällt mit Wasser bei 150° in HCl und o-Chlorbenzoesäure.

2. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Sulfobenzoësäure $C_7H_5O_2(SO_3H)$ und PCl_5 (CARIUS, KÄMMERER, *A.* 131, 158). — Siedep.: 235°.

3. p-Derivat. *Bildung.* Durch Chloriren von Benzotrichlorid bei Gegenwart von Jod (B., K.). Beim Erhitzen von p-Oxybenzid $C_6H_4\langle{}^{O}_{CO}$ mit PCl_5 auf 290—300° (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 204). — Siedep.: 245°. Zerfällt mit Wasser bei 200° in HCl und p-Chlorbenzoësäure.

LIMPRICHT (*A.* 134, 57) erhielt, beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit PCl_5 auf 180°, neben Benzotrichlorid, wenig eines Körpers $C_6H_4Cl.CCl_3$, der gegen 250° siedete. Mit Wasser entstand daraus bei 140—150° Chlorbenzoësäure. Bei späteren Darstellungen (*A.* 139, 326) wurde der Siedep.: 255° und das spec. Gew. = 1,495 bei 14° beobachtet. Vielleicht lag das Para- oder Orthoderivat vor.

5. **Pentachlortoluol** $C_7H_3Cl_5$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 298). a. Pentachlortoluol $C_6Cl_5.CH_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod und zuletzt von $SbCl_5$. — Lange, haarfeine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 218°. Siedep.: 301°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in kaltem CS_2, leichter in siedendem; sehr wenig löslich in kochendem Alkohol oder Aether.

b. Tetrachlorbenzylchlorid $C_6HCl_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von Tetrachlortoluol $C_6HCl_4.CH_3$ in der Hitze (B., K.). — Siedep.: 296°; spec. Gew. = 1,634 bei 25°.

c. α-Trichlorbenzylidenchlorid $C_6H_2Cl_3.CHCl_2$ (CH_3:Cl_3 = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Chloriren von α-Trichlortoluol in der Siedehitze (B., K.). — Flüssig, erstarrt unter 0° zu feinen, nadelförmigen Krystallen. Siedep.: 280—281°; spec. Gew. = 1,607 bei 22°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 250° in HCl und Trichlorbenzaldehyd. Dieser Körper entsteht auch schon beim Schütteln von α-$C_6H_2Cl_3.CHCl_2$ mit rauchender Schwefelsäure.

d. β-Trichlorbenzylidenchlorid (CH_3:Cl_3 = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, nahe zum Sieden erhitztes, β-Trichlortoluol (SEELIG, *Dissertation* [1884] 17). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°. Siedep.: 275—285°. Liefert mit rauch. Schwefelsäure β-Trichlorbenzaldehyd.

e. Dichlorbenzotrichlorid $C_6H_3Cl_2.CCl_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Dichlortoluol bei Siedehitze (B., K.). — Siedep.: 273°: spec. Gew. = 1,587 bei 21°.

Die Versuche von ARONHEIM und DIETRICH, sowie von SCHULTZ, machen es wahrscheinlich, dass beim Chloriren von Dichlortoluol drei isomere Verbindungen entstehen, weil das angewandte (rohe) Dichlortoluol selbst ein Gemenge von drei isomeren Körpern ist. Beim Erhitzen des Produktes mit Wasser auf 200° entstehen nämlich drei Dichlorbenzoësäuren.

6. **Hexachlortoluol** $C_7H_2Cl_6$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 302). a. Pentachlorbenzylchlorid $C_6Cl_5.CH_2.Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von Benzylchlorid in Gegenwart $SbCl_5$. — Feine Krystallnadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 103°. Siedep.: 325 bis 327°. Schwer löslich in kochendem absolutem Alkohol, gar nicht in kaltem. Leicht löslich in kochendem Aether.

b. Tetrachlorbenzylidenchlorid $C_6HCl_4.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von Tetrachlortoluol in der Siedehitze (B., K.). — Flüssig. Siedep.: 305—306°; spec. Gew. =

1,704 bei 25°. Zerfällt mit Wasser bei 250° in HCl und den Aldehyd der Tetrachlorbenzoësäure.

c. Trichlorbenzotrichlorid $C_6H_2Cl_3.CCl_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Trichlortoluol (B., K.). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°. Siedep.: 307—308°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Zerfällt mit Wasser bei 250° in HCl und s-Trichlorbenzoësäure.

7. **Heptachlortoluol** C_7HCl_7 (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 150, 306). a. Pentachlorbenzylidenchlorid $C_6Cl_5.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von Benzylidenchlorid bei Gegenwart von Jod und schliefslich von $SbCl_5$. — Flache, längliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Siedep.: 334°. Wenig löslich in kaltem Weingeist, leicht in siedendem. Wird von Wasser bei 300° nicht angegriffen.

b. Tetrachlorbenzotrichlorid $C_6HCl_4.CCl_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Tetrachlortoluol in der Siedehitze (B., K.). — Feine kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Siedep.: 316°. Zerfällt mit Wasser bei 270° langsam in HCl und Tetrachlorbenzoësäure.

3. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivate des Aethylbenzols. Chloräthylbenzol** C_8H_9Cl. a. (en-)Chloräthylbenzol (Aethylchlorbenzol) $C_6H_4Cl.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemenge aus 5 Thln. Chlorbenzol und 1 Thl. $AlCl_3$ entsteht m-Aethylchlorbenzol, neben weniger der isomeren p- und noch weniger der o-Verbindung (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 402). Das Gemenge der drei Chloride ist flüssig, siedet bei 179—182°, hat ein spec. Gew. = 1,068 bei 0° und liefert bei der Oxydation o-, m- und p-Chlorbenzoësäure.

b. ω-Chloräthylbenzol (β-Phenyläthylchlorid) $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in siedendes Aethylbenzol (FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 246). (Beim Bromiren von Aethylbenzol entsteht α-Phenylbromäthyl.) — Siedet bei 200—204°, dabei zum grofsen Theile in HCl und Styrol C_8H_8 zerfallend. Geht beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium in Hydrozimmtsäurenitril $C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$ über.

c. α-Chloräthylbenzol $C_6H_5.CHCl.CH_3$. *Bildung.* Durch Einleiten von Salzsäure in kalt gehaltenes Methylphenylcarbinol $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ (ENGLER, BETHGE, *B.* 7, 1127). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 194°.

Dichloräthylbenzol $C_8H_8Cl_2$. a. Aethyl-p-Dichlorbenzol $C_6H_3Cl_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Aethylen in ein, auf 125—150° erhitztes, Gemisch aus p-Dichlorbenzol und $AlCl_3$ (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 476). — Flüssig. Siedep.: 213,5°; spec. Gew. = 1,239 bei 0°. Löslich in 3 Vol. Benzol und in 9 Vol. Alkohol von 90%.

b. Styrolchlorid (αω-Dichloräthylbenzol) $C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Styrol C_8H_8 und Chlor (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 309). — Dicke Flüssigkeit, nicht destillirbar. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und ω-Chlorstyrol C_8H_7Cl.

c. α-Dichloräthylbenzol $C_6H_5.CCl_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ und PCl_5 in der Kälte (FRIEDEL, *Bl.* I. [1858/59] 7; LADENBURG, *A.* 217, 105). — Liefert, beim Behandeln mit KCN und Alkohol, das Nitril der Atrolaktinäthyläthersäure $C_2H_5O.C_9H_9O_2$.

d. ω-Dichloräthylbenzol $C_6H_5.CH_2.CHCl_2$. *Bildung.* Aus Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ und PCl_5 bei 0° (FORRER, *B.* 17, 982). — Stechend riechendes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich bald unter Abgabe von HCl. Wird durch alkoholisches Kali erst in ω-Chlorstyrol und dann in Phenylacetylen C_8H_6 übergeführt.

Aethyl-a-Trichlorbenzol $C_8H_7Cl_3 = C_6H_2Cl_3.C_2H_5$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus a-Trichlorbenzol und $AlCl_3$ entsteht ein flüssiges Gemisch von Aethyltrichlorbenzolen, das bei 244° siedet; spec. Gew. = 1,389 bei 0° (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 490).

Tetrachloräthylbenzol $C_8H_6Cl_4$. a. Aethyl-a-Tetrachlorbenzol $C_6HCl_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus a-Tetrachlorbenzol und $AlCl_3$ (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 497). — Flüssig. Siedep.: 270—275°; spec. Gew. = 1,543 bei 0°. Löslich in 5½ Vol. Benzol und in 16 Vol. Alkohol (von 90%). Liefert ein bei 28—30° schmelzendes Nitroderivat.

b. Phenyl-$ω_2α_2$-Tetrachloräthan (Phenylacetylentetrachlorid) $C_6H_5.CCl_2.CHCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Dichlorstyrol $C_6H_5.CCl:CHCl$ (DYCKERHOFF, *B.* 10, 533). — Flüssig. Zerfällt bei der Destillation in HCl und Phenyltrichloräthylen $C_6H_5.CCl:CCl_2$.

Aethylpentachlorbenzol $C_8H_5Cl_5 = C_6Cl_5.C_2H_5$. *Bildung.* Man leitet Aethylen erst durch rauchende Salzsäure und dann durch ein Gemisch aus 4 Thln. $AlCl_3$ und 35 Thln. Pentachlorbenzol (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 502). — Krystalle. Schmelzp.: 85°; Siedep.: 300°; spec. Gew. = 1,7205 bei 19°. Löst sich bei 15° in 9 Vol. Benzol und in 108 Vol. Alkohol (von 90%).

2. **Derivate des o-Xylols** $CH_3.C_6H_4.CH_3$. **Chlorxylole** C_8H_9Cl. a. v-Chlorxylol

$C_6H_3Cl(CH_3)_2$. (CH_3 : CH_3 : Cl = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Entsteht, neben a-Chlorxylol, beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, o-Xylol (KRÜGER, *B.* 18, 1755; vgl. CLAUS, KAUTZ, *B.* 18, 1368). Das bei 190—192° siedende Gemenge der beiden Chlorxylole wird mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt und die Lösung der gebildeten Sulfonsäuren mit Baryt neutralisirt. Man erhält zwei Baryumsalze von sehr verschiedener Löslichkeit in Wasser; das schwerer lösliche leitet sich vom v-Chlorxylol ab. Man führt es in das Natriumsalz über und zerlegt dieses durch Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 180° (KR.). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 189,5° (kor.). Liefert bei der Oxydation durch verdünnte HNO_3 (v-)m-Chlor-o-Toluylsäure.

b. a-Chlorxylol $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ (CH_3 : CH_3 : Cl = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Siehe v-Chlorxylol (KRÜGER, *B.* 18, 1757). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 191,5° (kor.); spec. Gew. = 1,0692 bei 15°. Liefert beim Kochen mit verdünnter HNO_3 zwei Chlor-o-Toluylsäuren.

c. o-Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von o-Xylol bei Siedehitze (RAYMAN, *Bl.* 26, 534). — Siedep.: 197—199°. Giebt beim Kochen mit Bleinitratlösung o-Toluylsäurealdehyd.

Dichlorxylol $C_8H_8Cl_2$. a. Verbindung $C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Wie bei $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ (CLAUS, KAUTZ, *B.* 18, 1368). — Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt bei 3°. Siedep.: 227°. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Dichlorphtalsäure.

b. ω_2-Dichlorxylol $C_6H_4(CH_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus Phtalylalkohol und koncentrirter Salzsäure (HESSERT, *B.* 12, 648). Durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen von 10—11 ccm o-Xylol mit 35 g PCl_5 von 160—180° (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 109). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54,6—54,8°; Siedep.: 239—241°; spec. Gew. = 1,393 bei 0°, spec. Wärme bei 0—50° = 0,283 (COLSON, *Bl.* 46, 2). Sehr leicht löslch in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn; die Lösungen riechen höchst stechend.

c. Tolylidenchlorid $CH_3.C_6H_4.CHCl_2$ (?). *Bildung.* Beim Chloriren von o-Xylol in der Hitze (RAYMAN). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 103°. Siedet nicht unzersetzt bei 225°. Beim Kochen mit Bleinitratlösung entsteht ein in Tafeln krystallisirender Körper [Phtalsäurealdehyd $C_6H_4(CHO)_2$?].

Beim Chloriren von o-Xylol in der Hitze erhielt RAYMAN noch eine in Aether schwerer lösliche Verbindung $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ (?), die bei 83° schmolz.

Trichlorxylol $C_8H_7Cl_3 = C_6HCl_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Wie bei $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ (CLAUS, KAUTZ, *B.* 18, 1369). — Lange, glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 93°; Siedep.: 265°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Aether. Wird von $KMnO_4$ nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 200° entsteht Trichlorphtalsäure.

Tetrachlorxylol $C_8H_6Cl_4$. a. Tetrachlorxylol $C_6Cl_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Wie bei $C_6H_3Cl(CH_3)_2$ (CLAUS, KAUTZ, *B.* 18, 1369). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 215°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Benzol. Wird von koncentrirter Salpetersäure bei 200° nicht angegriffen.

b. ω_4-Tetrachlorxylol $C_6H_4(CHCl_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in o-Xylol bei 140° und dann bei 160—170° (HJELT, *B.* 18, 2879). Aus o-Xylol und PCl_5 bei 150° (COLSON, GAUTIER, *Bl.* 45, 10). — Trikline (WIIK, *B.* 18, 2879) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 89°; Siedep.: 273—274° (H.). Schmelzp.: 86° (C., G.). Spec. Gew. bei 0° = 1,601; spec. Wärme bei 0—50° = 0,240 (COLSON, *Bl.* 46, 2). Löslich in 1 Thl. Aether bei 15°. Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 200—210° Phtalid.

ω-**Pentachlorxylol** $C_8H_5Cl_5 = CHCl_2.C_6H_4.CCl_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 3,2 ccm o-Xylol mit 40 g PCl_5, im Rohr, auf 200° (COLSON, GAUTIER, *Bl.* 45, 507). — Schmelzp.: 53,6°. Liefert durch Kochen mit viel Wasser die Säure $CHO.C_6H_4.CO_2H$.

3. **Derivate des m-Xylols. Chlorxylol** C_8H_9Cl. a. Chlorxylol $C_6H_3Cl(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von m-Xylol in Gegenwart von Jod (VOLLRATH, *Z.* 1866, 488). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 186,5° bei 767 mm; spec. Gew. = 1,0598 bei 20° (JACOBSEN, *B.* 18, 1761). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Chlor-m-Toluylsäure.

b. m-Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von m-Xylol bei Siedehitze (GUNDELACH, *Bl.* 26, 43; vgl. VOLLRATH, *Z.* 1866, 489). — Siedep.: 195—196°; spec. Gew. = 1,079 bei 0°; = 1,064 bei 20°. Giebt beim Kochen mit Bleinitratlösung m-Toluylsäurealdehyd.

Dichlorxylol $C_8H_8Cl_2$. a. (en-)Dichlorxylol $C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Chloriren von m-Xylol in Gegenwart von Jod (HOLLEMANN, *A.* 144, 268). — Blätter; schmilzt bei Blutwärme. Siedep.: 222°. Leicht löslich in Weingeist und Benzol. Wird von Chromsäuregemisch in eine Dichlortoluylsäure $C_8H_6Cl_2O_2$ umgewandelt.

b. ω_2-Dichlorxylol (m-Tolylenchlorid) $C_6H_4(CH_2Cl)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des Alkohols m-$C_6H_4(CH_2.OH)_2$ mit HCl (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 113). — Krystalle. Schmelzp.: 34,2°; Siedep.: 250—255°; spec. Gew. = 1,302 bei 20°; = 1,202 bei 40°.

Trichlorxylol $C_8H_7Cl_3 = C_6HCl_3(CH_3)_2$ (HOLLEMANN, *A.* 144, 270). Nadeln. Schmelzp.: 150°; Siedep.: 255°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in heifsem. Wird durch Kochen mit Chromsäuregemisch nicht oxydirt.

ω_2-**Tetrachlorxylol** $C_6H_4(CHCl_2)_2$. Siedep.: 273°; spec. Gew. = 1,536 (COLSON, GAUTIER, *Bl.* 45, 509).

4. **Derivate des p-Xylols. Chlorxylol** C_8H_9Cl. a. (en-)Chlorxylol $C_6H_3Cl(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von p-Xylol in Gegenwart von Jod (KLUGE, *B.* 18, 2099). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei + 2°. Siedep.: 186°.

b. Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von p-Xylol in der Siedehitze (LAUTH, GRIMAUX, *Z.* 1867, 381). — Siedep.: 192°. Greift die Augenstark an. Bei einstündigem Kochen mit einer Lösung von Bleinitrat (in 6—7 Thln. Wasser) entsteht p-Toluylsäurealdehyd.

Dichlorxylol $C_8H_8Cl_2$. a. (en-)Dichlorxylol $C_6H_2Cl_2(CH_3)_2$ ($CH_3 : Cl : CH_3 : Cl$ = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Chloriren von p-Xylol (KLUGE, *B.* 18, 2099). Aus Chlorxylidin ($CH_3 : Cl : CH_3 : NH_2$ = 1 : 2 : 4 : 5) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (KL.). — Blätter oder flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°; Siedep.: 221° (i. D.). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

b. Tolylenchlorid $C_6H_4(CH_2Cl)_2$. *Bildung.* Beim Chloriren von (reinem) p-Xylol in der Siedehitze (LAUTH, GRIMAUX, *Z.* 1867, 381). Bei der Destillation von p-Tolylenglykol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ mit Salzsäure (GRIMAUX, *Z.* 1870, 394). Aus p-Xylol und PCl_5 bei 190° (COLSON, GAUTIER, *Bl.* 45, 6). — Blättchen oder rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Siedet unter Zersetzung bei 240—250°. Spec. Gew. = 1,417 bei 0°; spec. Wärme bei 0—50° = 0,282 (COLSON, *Bl.* 46, 2). Beim Erhitzen mit 30 Thln. Wasser auf 170—180° entsteht Tolylenglykol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$. Mit alkoholischem Kali entsteht Tolylenmonoäthyläther $OH.C_6H_4.OC_2H_5$. Beim Kochen mit Bleinitratlösung wird Terephtalsäurealdehyd gebildet.

ω_2-**Tetrachlorxylol** $C_8H_6Cl_4 = C_6H_4(CHCl_2)_2$. *Bildung.* Bei 2½ stündigem Erhitzen von je 5,5 ccm p-Xylol mit 40 g PCl_5 auf 190° (COLSON, GAUTIER, *Bl.* 45, 9). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 93°. Spec. Gew. = 1,606 bei 0°; spec. Wärme bei 0—50° = 0,242 (COLSON, *Bl.* 46, 2). Löslich in 1 Thl. kochenden Aethers, in 1½ Thln. kalten Aethers, in 14 Thln. Ligroïn. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Terephtalaldehyd.

ω-**Hexachlorxylol** $C_8H_4Cl_6 = C_6H_4(CCl_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Xylol mit (6,5 Mol.) PCl_5, im Rohr, auf 180—200° (COLSON, GAUTIER, *Bl.* 45, 507). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 110°. Wird durch Kochen mit viel Wasser in Terephtalsäure umgewandelt.

4. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Derivate des Propylbenzols** $C_3H_7.C_6H_5$. **Chlorpropylbenzol** $C_9H_{11}Cl = C_3H_6Cl.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Propylbenzol (ERRERA, *G.* 14, 506). — Flüssig. Siedep.: 205—209°. Zersetzt sich etwas beim Sieden. Wird von alkoholischem Kali in HCl und Allylbenzol zerlegt.

2. **Derivat des Aethyltoluols** (?). **Dichloräthyltoluol** $C_9H_{10}Cl_2$. *Bildung.* Pentachlorthymol $C_{10}H_9Cl_5O$ zerfällt bei der Destillation in Propylen, gechlortes Kresol und ein bei 365° siedendes Oel $C_9H_{10}Cl_2$ (LALEMAND, *J.* 1856, 621).

3. **Derivat des Pseudocumol** a-$C_6H_3(CH_3)_3$. **Chlorcumol** $C_9H_{11}Cl = (CH_3)_3.C_6H_2Cl$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : Cl$ = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Pseudocumidin $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$ durch Austausch der Amidgruppe gegen Chlor (S. HALLER, *B.* 18, 93). — Blätter. Schmelzp.: 70—71°.

4. **Derivate des Mesitylens** s-$C_6H_3(CH_3)_3$. Trockenes Chlor wirkt sehr energisch auf kalt gehaltenes Mesitylen. Man erhält ein Gemenge von Mono-, Di- und Trichlormesitylen, welches man in siedendem Alkohol löst. Beim Erkalten scheidet sich Trichlormesitylen ab. Mono- und Dichlormesitylen werden durch Fraktionniren getrennt (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 323).

Monochlormesitylen $C_9H_{11}Cl$. a. (en-)Chlormesitylen $C_6H_2Cl(CH_3)_3$. Erstarrt nicht bei — 20°. Siedep.: 204—206° (F., H.). Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Chlormesitylensäure.

b. ω-Chlormesitylen $C_9H_{11}Cl = (CH_3)_2.C_6H_3.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, auf 215° erhitztes, Mesitylen (ROBINET, *Bl.* 40, 315). — Schmelzp.: 41,5°; Siedep.: 260—265°. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Mesitylensäure.

Dichlormesitylen $C_9H_{10}Cl_2$. a. (en-)Dichlormesitylen $C_6HCl_2(CH_3)_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 59°. Siedep.: 243—244° (F., H.). Verflüchtigt sich stark bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtiger als Monochlormesitylen. Leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Oxydationsmittel (CrO_3, HNO_3) wirken kaum ein.

b. ω_2-Dichlormesitylen $CH_3.C_6H_3(CH_2Cl)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Mesitylen (ROBINET, COLSON, *Bl.* 40, 110). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 41,5°; Siedep.: 260—265°. Liefert, beim Kochen mit Wasser und $PbNO_3$, den Alkohol $CH_3.C_6H_3(CH_2.OH)_2$.

(en-)**Trichlormesitylen** $C_9H_9Cl_3 = C_6Cl_3(CH_3)_3$. Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 204 bis 205° (F., H.). Sublimirt in Spiefsen. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; leichter in heifsem. Leicht löslich in Aether. Sehr beständig. Chromsäuregemisch und koncentrirte Salpetersäure sind ohne Einwirkung.

5. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Derivat des Normalbutylbenzols.** **α-Chlorbutylbenzol** $C_{10}H_{13}Cl = C_6H_5.CHCl.C_3H_7$. *Bildung.* Aus dem Alkohol $C_6H_5.CH(OH).C_3H_7$ und HCl (ENGLER, BETHGE, *B.* 7, 1128). — Flüssig. Nicht destillirbar.

2. **Derivate des Diäthylbenzols.** **Diäthylchlorbenzol** $C_{10}H_{13}Cl = C_6H_3Cl(C_2H_5)_2$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus 5 Thln. Chlorbenzol und 1 Thl. $AlCl_3$ entstehen mehrere Diäthylchlorbenzole (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 413). — Siedep.: 216—219°.

Diäthyl-p-Dichlorbenzol $C_{10}H_{12}Cl_2 = C_6H_2Cl_2(C_2H_5)_2$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus p-Dichlorbenzol und $AlCl_3$ entstehen mehrere Diäthyldichlorbenzole (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 482). — Das flüssige Gemenge siedet bei 247°; spec. Gew. = 1,179 bei 0°.

Diäthyl-a-Trichlorbenzol $C_{10}H_{11}Cl_3 = C_6HCl_3(C_2H_5)_2$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus a-Trichlorbenzol und $AlCl_3$ entsteht ein flüssiges Gemisch $C_{10}H_{11}Cl_3$, das bei 269° siedet; spec. Gew. = 1,305 bei 0° (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 491).

Diäthyl-a-Tetrachlorbenzol $C_{10}H_{10}Cl_4 = C_6Cl_4(C_2H_5)_2$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus a-Tetrachlorbenzol und $AlCl_3$ (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 500). — Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 45°; Siedep.: 290°; spec. Gew. = 1,431 bei 15°. Löslich in 7 Vol. Benzol und in 40 Vol. Alkohol (von 90%).

3. **Derivate des Cymols** (p-Normalpropyltoluol) p-$CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. **Monochlorcymol** $C_{10}H_{13}Cl$. a. Verbindung o-$CH_3.C_6H_3Cl.C_3H_7$ ($CH_3:Cl:C_3H_7 = 1:2:4$). *Bildung.* Aus Carvakrol $C_6H_3(CH_3)(OH)(C_3H_7)$ und PCl_5 (FLEISCHER, KEKULÉ, *B.* 6, 1090). Beim Chloriren von Camphercymol in Gegenwart von Jod (GERICHTEN, *B.* 10, 1249). — Siedep.: 208—211°; spec. Gew. = 1,014 bei 14°. Wird von verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,24) zu m-Chlor-p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$ (Schmelzp.: 194—196°) oxydirt.

b. Verbindung m-$CH_3.C_6H_3Cl.C_3H_7$ ($CH_3:Cl:C_3H_7 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus Thymol $C_6H_3(CH_3)(OH)(C_3H_7)$ und PCl_5 (GERICHTEN, *B.* 11, 364). — Siedep.: 208—210°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Methylchlorhydrozimmtsäure $(CH_3)C_6H_3Cl.(CH_2.CH_2.CO_2H)$ oxydirt. Natriumamalgam reducirt zu Cymol (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 63).

c. Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes Cymol (ERRERA, *G.* 14, 277). — Flüssig. Siedep.: 225—229°. Zersetzt sich beim Sieden unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{24}$. Liefert, beim Kochen mit wässeriger Bleinitrat lösung, Cuminol. Mit alkoholischem Kali entsteht Aethylcumyläther $C_{10}H_{13}O.C_2H_5$. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Cymol über.

d. Verbindungen $CH_3.C_6H_4.C_3H_6Cl$. Beim Einleiten von Chlor in siedendes Cymol (aus Campher bereitet) entsteht ein bei 225—229° siedendes Chlorid $C_{10}H_{13}Cl$, das Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ enthält, daneben aber zwei isomere Chloride $C_3H_6Cl.C_6H_4.CH_3$. Behandelt man dieses Gemenge der drei Chloride mit alkoholischem Kali, so entstehen: Aethylcumyläther $C_{10}H_{13}O.C_2H_5$ (aus Cumylchlorid) und Allyltoluol $CH_3.C_6H_4.C_3H_5$ (aus dem einen Chloride $C_3H_6Cl.C_6H_4.CH_3$), während das andere Chlorid $C_3H_6Cl.C_6H_4.CH_3$ vom alkoholischen Kali nicht angegriffen wird (ERRERA, *G.* 14, 283).

Dichlorcymol $C_{10}H_{12}Cl_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Chloriren von Cymol in Gegenwart von Jod (GERICHTEN, *B.* 10, 1252). — Flüssig. Siedep.: 240—244°.

4. **Derivat des m-Isocymols.** **Tetrachlorisocymol** $C_{10}H_{10}Cl_4 = CH_3.C_6Cl_4.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer mit Chlor gesättigten wässerigen Lösung von α-Chlor-m-Isocymolsulfonsäure auf 40° (KELBE, *B.* 16, 617). — Lange Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 158,5°. Sublimirt leicht. Sehr beständig. Wird von Chromsäuregemisch, HNO_3, oder $KMnO_4$ nicht angegriffen. Wird von CrO_3 und Essigsäure total verbrannt. Liefert beim Erhitzen mit Brom auf 150° und dann mit HNO_3 eine Säure $C_{10}H_8Cl_4O_2$ (?).

5. **Derivate des p-Isocymols** (p-Isopropyltoluol) $CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. **Cumylchlorid** $C_{10}H_{13}Cl = C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben carbaminsaurem Cumylester $NH_2.CO_2.C_{10}H_{13}$, beim Einleiten von Chlorcyan in Cuminalkohol (SPICA, *J.* 1875, 414). Aus Cuminalkohol und HCl (PATERNÒ, SPICA, *J.* 1879, 369). — Flüssig. Siedep.: 220—240°.

Cumilydenchlorid $C_{10}H_{12}Cl_2 = CHCl_2.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Cuminol und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 44). Bei der Darstellung dieses Körpers wendet man zweckmäfsig auf 2 Thle. Cuminol 5 Thle. PCl_5 an (SIEVEKING, *A.* 106, 258). — Flüssig. Siedep.: 255—260° (CAHOURS). Geht beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Wasser auf 140—150° in Cuminol über (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 311).

6. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

Triäthylchlorbenzol $C_{12}H_{17}Cl = C_6H_2Cl(C_2H_5)_3$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus C_6H_5Cl und $AlCl_3$ entstehen mehrere isomere Verbindungen $C_{12}H_{17}Cl$ (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 425). — Siedep.: 248° und 252°; spec. Gew. = 1,028 bei 8°.

Triäthyl-p-Dichlorbenzol $C_{12}H_{16}Cl_2 = C_6HCl_2(C_2H_5)_3$. Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus C_6H_5Cl und $AlCl_3$ entstehen mehrere Verbindungen $C_{12}H_{16}Cl_2$ (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 483). Das Gemenge ist flüssig; Siedep.: 270—276°; spec. Gew. = 1,131 bei 0°.

Triäthyl-a-Trichlorbenzol $C_{12}H_{15}Cl_3 = C_6Cl_3(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus a-Trichlorbenzol und $AlCl_3$ (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 493). — Flüssig. Siedep.: 291°; spec. Gew. = 1,240 bei 0°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Aether.

7. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$.

Teträthylchlorbenzol $C_{14}H_{21}Cl = C_6HCl(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Ein Gemenge isomerer Körper $C_{14}H_{21}Cl$ entsteht beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Chlorbenzol und $AlCl_3$ (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 427). — Das Gemisch ist flüssig. Siedep.: 269°; spec. Gew. = 1,022 bei 0°.

Teträthyl-p-Dichlorbenzol $C_{14}H_{20}Cl_2 = C_6Cl_2(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus p-Dichlorbenzol und $AlCl_3$ (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 485). — Flüssig. Siedep.: 296°; spec. Gew. = 1,129 bei 0°. Löslich in 6 Vol. Benzol und in 46 Vol. Alkohol (von 90%).

8. Chlorderivat der Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{26}$.

Pentäthylchlorbenzol $C_{16}H_{25}Cl = C_6Cl(C_2H_5)_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Aethylen in ein Gemisch aus Chlorbenzol und $AlCl_3$ (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 428). — Flüssig. Siedep.: 290—295°; spec. Gew. = 1,065 bei 0°. Löst sich in 5½ Vol. Benzol und in 32 Vol. Alkohol (von 90%).

C. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Brom wirkt auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} wie Chlor, nur langsamer. Bei Gegenwart von Jod erfolgt die Bromirung rascher und im Kern. Bei Siedehitze tritt das Brom in die Seitenkette, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Ist dem zu bromirenden Körper nicht genug Jod zugesetzt, so erfolgt bei höherer Temperatur auch eine Bromirung im Kern (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 10). Die Einwirkung des Broms wird beeinflusst durch das Licht. Auf Aethylbenzol und p-Bromtoluol wirkt Brom, in der Kälte und im Dunkeln, überhaupt nicht ein. Am Lichte, besonders schnell an der Sonne, erfolgt aber Einwirkung und Substitution in der Seitenkette. Es entstehen dann, selbst in der Kälte, folgende Derivate: $C_6H_5.CHBr.CH_3$ (aus Aethylbenzol), $C_6H_4Br.CH_2Br$ (aus p-Bromtoluol) (SCHRAMM, *B.* 18, 350). Bei Gegenwart von wenig Bromaluminium wirkt Brom auf Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sehr lebhaft ein. Es entstehen zunächst Additionsprodukte, die sehr leicht mit Brom reagiren (GUSTAVSON, *Ж.* 10, 306). Auch der Zusatz von $ZnCl_2$ oder Zinkpulver beschleunigt sehr erheblich die Wirkung des Broms (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 70). Am wirksamsten ist ein keiner Zusatz von trockenem Eisenchlorid (SCHEUFELEN, *A.* 231, 186). Das Brom tritt hierbei in den aromatischen Kern. Durch Ersetzen der NO_2-, NH_2- oder HO-Gruppe durch Brom in den Nitro- u. s. w. derivaten der Kohlenwasserstoffe entstehen natürlich ebenfalls Bromderivate, ebenso aus Phenolen mit PBr_5 u. s. w.

1. Derivate des Benzols C_6H_6.

Additionsprodukt. **Benzolhexabromid** $C_6H_6.Br_6$. *Bildung.* Aus (kaltgehaltenem) Benzol und Brom an der Sonne (MITSCHERLICH, *P.* 35, 374). — Krystallisirt aus Aether in mikroskopischen, schiefen rhombischen Säulen (LASSAIGNE). Wenig löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und a-Tribrombenzol. Lässt man auf eine Lösung von Benzolhexabromid in Benzol Zinkäthyl einwirken und behandelt das Produkt mit Chromsäuregemisch, so werden Benzoësäure, Dibrombenzoësäure, Iso- und Terephtalsäure erhalten (ADOR, RILLIET, *Bl.* 24, 485).

Substitutionsprodukte. 1. **Brombenzol** C_6H_5Br. *Bildung.* Brom und Benzol setzen sich, selbst an der Sonne, nur zu 50% in Brombenzol und HBr um (SCHRAMM, *B.* 18, 606). Eine bessere Ausbeute wird erzielt durch Zusatz von Jod zu dem Gemische aus Benzol und Brom (RILLIET, ADOR, *B.* 8, 1287). Bleibt bei — 20° flüssig (COUPER, *A.* 104, 225). Siedep.: 154,86—155,52°; spec. Gew. = 1,51768 (bei 0°), = 1,50236 bei 11,46°, = 1,48977 bei 20,96, = 1,41163 bei 77,76° (ADRIEENZ, *B.* 6, 443). Siedep.: 151,5° bei 733 mm; spec. Gew. = 1,5258 bei 0°; spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 651. Spec. Gew. = 1,3090 bei 156°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 564). Siedep.: 155,6° (i. D.); spec. Gew. = 1,5203 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_3 83368 . t + 0,0_6 90506 . t^2 + 0,0_8 28245 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 71). Siedep.: 39° bei 8,9 mm; 56,2° bei 23,5 mm; 77,5° bei 75,84 mm; 156,0° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 88). Beim Nitriren entstehen zwei isomere Bromnitrobenzole. Liefert beim Kochen mit (10 Thln.) Vitriolöl (s-)m-Dibrombenzolsulfonsäure und zwei Brombenzoldisulfonsäuren (HERZIG, *M.* 2, 192). Liefert bei acht- bis zwölfstündigem Kochen mit $AlCl_3$: Benzol und isomere Dibrombenzole (DUMREICHER, *B.* 15, 1867). Viel weniger giftig als Nitrobenzol. Wird Brombenzol einem Hunde innerlich eingegeben, so treten im Harn p-Bromphenylmercaptursäure $C_{11}H_{10}BrNSO_3$, p-Bromphenol, ein isomeres Bromphenol, Brombrenzkatechin und Bromhydrochinon auf; die gebromten Phenole und Oxyphenole werden dabei, an H_2SO_4 gebunden, ausgeschieden (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 340).

2. **Dibrombenzol** $C_6H_4Br_2$. a. o-Dibrombenzol. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Bromiren von Benzol (RIESE, *A.* 164, 176). Leichter erhält man es aus o-Bromnitrobenzol durch Ersetzen der Nitrogruppe durch Brom (KÖRNER). — Erstarrt bei — 6° und schmilzt bei — 1°; Siedep.: 223,8° bei 751,6 mm (K.); spec. Gew. = 2,003 bei 0°, = 1,977 bei 17,6°, = 1,858 bei 99° (K.).

b. m-Dibrombenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dibromanilin mit Salpetrigäther (V. MEYER, STÜBER, *A.* 165, 169). Aus m-Dinitrobenzol durch Austauschen der Nitrogruppen gegen Brom (KÖRNER; WURSTER, *A.* 176, 170). — Erstarrt nicht bei — 26°. Siedep.: 219,4° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 1,955 bei 18,6°/4,2°. Geht beim Behandeln mit Chlorameisenester und Natrium in m-Brombenzoësäureester und dann in Isophtalsäureester über. Bei mehrtägigem Behandeln einer ätherischen Lösung von m-$C_6H_4Br_2$ mit Natrium entstehen Diphenyl und ein amorphes Pulver $C_{48}H_{32}Br_2$ und dann ein Bromid $C_{78}H_{52}Br_2$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 7, 45).

p-Dibrombenzol. *Bildung.* Entsteht, neben wenig o-Dibrombenzol, beim Bromiren von Benzol (COUPER, *A. ch.* [3] 52, 309). Aus p-Bromphenol und PBr_5 (MAYER, *A.* 137, 221). Aus p-Bromanilin durch Austauschen von NH_2 gegen Br (GRIESS, *J.* 1866, 454). — *Darstellung.* Man kocht 36—48 Stunden lang 1 Thl. Benzol mit 8 Thln. Brom (RICHE, BÉRARD, *A.* 133, 51; RIESE, *A.* 164, 162). Man versetzt 250 g Benzol mit 20—30 g Jod und trägt (2 Mol.) Brom ein. Das mit Natronlauge und dann mit heifsem Wasser gewaschene Produkt wird abgepresst (JANNASCH, *B.* 10, 1355). — Monokline Prismen oder Blätter (FRIEDEL, *J.* 1869, 387). Schmelzp.: 87,04° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27); 89,3° (kor.); Siedep.: 219°. Spec. Gew. = 2,220 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563); im flüssigen Zustande bei t° = 1,8408 — 0,0009696 . (t — 89,3°) — 0,0002023 (t — 89,3°) (R. SCHIFF, *A.* 223, 263). Liefert mit Methyljodid und Natrium p-Xylol (MEYER, *A.* 156, 281). Bei dreitägigem Behandeln seiner ätherischen Lösung mit Natrium entsteht wesentlich ein Bromid $C_{48}H_{32}Br_2$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 7, 42), daneben Diphenyl $(C_6H_5)_2$ und Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$ (RIESE, *A.* 164, 164). Setzt man die Einwirkung des Natriums fünf Tage lang fort, so bildet sich ein Bromid $C_{78}H_{52}Br_2$ (GOLDSCHMIEDT). Beim Kochen von p-Dibrombenzol mit Vitriolöl entstehen: Tetrabrombenzol (Schmelzp.: 136 bis 138°) und etwas Perbrombenzol, aber keine Sulfonsäure (HERZIG, *M.* 2, 195). Liefert, beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf 190°, Bromphenetol $C_6H_4Br.OC_2H_5$, Brombenzol und wenig Benzol (BALBIANO, *G.* 11, 401).

3. **Tribrombenzol** $C_6H_3Br_3$. a. Benachbartes (Br_3 = 1:2:3). *Bildung.* Dibrom-p-Nitranilin (NH_2 : Br : Br : NO_2 = 1:2:6:4) wird in Tribromnitrobenzol übergeführt und aus Letzterem die NO_2-Gruppe eliminirt, indem man zunächst Tribromanilin darstellt und dieses mit Salpetrigäther behandelt (KÖRNER). — Grofse rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87,4°.

b. Unsymmetrisches (gewöhnliches) (Br_3 = 1:3:4). *Bildung.* Aus Benzolhexabromid und alkoholischem Kali (MITSCHERLICH). Aus op-Dibromphenol und PBr_5 (MAYER, *A.* 137, 224). Aus o-, m-, p-Dibromnitrobenzol durch Ersetzen von NO_2 durch Brom (KÖRNER). Aus op-Dibromanilin durch Einführung von Brom an die Stelle von NH_2 (GRIESS, *J.* 1866, 454; WURSTER, *B.* 6, 1490). Aus allen drei Dibrombenzolen durch Erhitzen mit Brom und etwas Wasser im Rohr (WROBLEVSKY, *B.* 7, 1060). — Nadeln. Schmelzp.: 44°; Siedep.: 275—276°. Schwer löslich in Alkohol.

c. Symmetrisches (Br_3 = 1:3:5). *Bildung.* Aus s-Tribromanilin durch Elimination der NH_2-Gruppe (V. MEYER, STÜBER, *A.* 165, 173). Aus symmetrischem mm-Dibromanilin bei Ersatz von NH_2 durch Br (KÖRNER). Bromacetylen C_2HBr wandelt sich am Lichte theilweise in s-Tribrombenzol um (SABANEJEW, *Ж.* 17, 176). — *Darstellung.* Man löst Tribromanilin in warmem Weingeist von 95 %, fügt genügend viel einer koncentrirten, heifsen, wässerigen Lösung von Kaliumnitrit hinzu und dann nach und nach verdünnte H_2SO_4 bis zur stark sauren Reaktion (BAESSMANN, *A.* 191, 206). — Nadeln. Schmelzp.: 119,6° (K.); Siedep.: 278°. Schwierig löslich in siedendem Alkohol. Beim Kochen mit Vitriolöl entsteht Perbrombenzol, aber keine Sulfonsäure. Eine Verkohlung erfolgt durch das Kochen nicht, nur wird durch zu lange Einwirkung das Perbrombenzol weiter zersetzt (HERRIG, *M.* 2, 197). Natrium wirkt auf eine ätherische Lösung von s-Tribrombenzol nicht ein (GOLDSCHMIEDT, *M.* 7, 47).

4. **Tetrabrombenzol** $C_6H_2Br_4$. a. Unsymmetrisches (Br_4 = 1:3:4:5). *Bildung.* Aus Tribromphenol und PBr_5 (KÖRNER, *A.* 137, 218; MAYER, 137, 227). Aus Tetrabromanilin durch Elimination der NH_2-Gruppe oder aus Tribromanilin durch Austauch von NH_2 gegen Br (WURSTER, NOELTING, *B.* 7, 1564). — *Darstellung.* Man übergiefst Tribromanilin mit Eisessig und koncentrirter Bromwasserstoffsäure und leitet, unter Erwärmen, salpetrige Säure ein, bis die Stickstoffentwickelung aufhört (RICHTER, *B.* 8, 1428). Feine Nadeln. Schmelzp.: 98,5°; Siedep.: 329° (KÖRNER, *J.* 1875, 343). Fast unlöslich in kaltem Weingeist, ziemlich löslich in heifsem, leicht in Aether, C_6H_6, CS_2.

b. Symmetrisches (gewöhnliches) (Br_4 = 1:2:4:5). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Dibrombenzol mit Brom auf 150° (RICHE, BÉRARD, *A.* 133, 52). Aus Nitrobenzol und Brom bei 250° (KEKULÉ, *A.* 137, 172). — *Darstellung.* Aus Benzol, Brom und Eisenchlorid (SCHEUFELEN, *A.* 231, 187). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—175° (R. MEYER, *B.* 15, 48).

c. Tetrabrombenzol. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Brom auf 270—290° (HALBERSTADT, *B.* 14, 911). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

d. Tetrabrombenzol Schmelzp.: 136—138° (s. p-Dibrombenzol S. 43).

5. **Pentabrombenzol** C_6HBr_5. *Bildung.* Aus Nitrobenzol und Brom bei 250° (KEKULÉ, *A.* 137, 172). Bei 8—14tägigem Erhitzen von s-Tribrombenzol mit rauchender Schwefelsäure auf 100° (BÄSSMANN, *A.* 191, 208). Aus Alizarin und Bromjod bei 250° (DIEHL, *B.* 11, 191). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 260° (DIEHL). Wenig löslich in siedendem Alkohol.

6. **Perbrombenzol** C_6Br_6. *Bildung.* Beim Bromiren von Benzol (oder Toluol) mit Bromjod, zuletzt bei 350—400° (GESSNER, *B.* 9, 1507). Aus Bromanil $C_6Br_4O_2$ und PBr_5 (RUOFF, *B.* 10, 403). — *Darstellung.* Man tröpfelt Benzol in überschüssiges, trocknes Brom, das mit einigen Grammen Eisenchlorid versetzt ist (SCHEUFELEN, *A.* 231, 189). — Sehr ähnlich dem Perchlorbenzol. Krystallisirt aus Toluol in langen Nadeln. Schmilzt oberhalb 315°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, schwer löslich in Toluol, $CHCl_3$, C_6H_6.

Chlorbrombenzol C_6H_4ClBr. a. m-Chlorbrombenzol. *Bildung.* Aus gebromtem p-Chloranilin und Salpetrigäther (KÖRNER, *J.* 1875, 326). — Siedep.: 196°. Giebt beim Nitriren zwei Chlorbromnitrobenzole.

b. p-Chlorbrombenzol. *Bildung.* Aus p-Bromanilin durch Einführung von Cl an die Stelle NH_2 oder aus p-Chloranilin durch Eintritt von Br an die Stelle von NH_2 (GRIESS, *Z.* 1866, 201). Durch Kochen von Chlorbenzol mit Brom (KÖRNER). — Schmelzp.: 67,4°; Siedep.: 196,3° bei 756,1 mm (KÖRNER, *J.* 1875, 319).

Chlortribrombenzol $C_6H_2ClBr_3$ (Cl : Br_3 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Behandeln von Chlortribromanilin mit Isoamylnitrit (LANGER, *A.* 215, 113). Durch Erwärmen des Perbromides $C_6H_2Br_3N_2Cl.Br_2$ (aus Tribromdiazobenzolnitrat und HCl) mit Eisessig (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] 27, 115). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° (S.); 82° (L.). Sublimirt leicht. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Dichlortribrombenzol $C_6HCl_2Br_3$ (HBrClBrClBr). *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlortribromanilin mit Isoamylnitrit (LANGER, *A.* 215, 122). — Dünne, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°.

Trichlordibrombenzol $C_6HCl_3Br_2$ (HClBrClBrCl). *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlordibromanilin mit Isoamylnitrit (LANGER, *A.* 215, 119). — Kleine, feine Nadeln. Schmelzp.: 119°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

2. Derivate des Toluols C_7H_8.

1. **Monobromtoluol** C_7H_7Br. a. o-Bromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Bromtoluol, beim Bromiren von Toluol (HÜBNER, JANNASCH, *A.* 170, 117). Die

Ausbeute an o- und p-Bromtoluol bleibt dieselbe, gleichviel ob man im Dunkeln, im zerstreuten Tageslicht oder unter Zusatz von Jod (und dann selbst an der Sonne) operirt (SCHRAMM, *B.* 18, 607). Aus o-Toluidin durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom (WROBLEVSKY, *A.* 168, 171). — *Darstellung.* Das vom festen Bromtoluol durch Abpressen getrennte Bromtoluol (durch Bromiren von Toluol bereitet) wird in einer Kältemischung möglichst von p-Bromtoluol befreit. Durch Destillation seiner alkoholischen Lösung verflüchtigt sich mit den Alkoholdämpfen noch beigemengtes p-Bromtoluol. Man kann Letzteres auch durch Natrium zerstören, da Natrium auf o-Bromtoluol, in der Kälte, ohne Wirkung ist (LUGININ, *B.* 4, 514). Man löst das Bromtoluol in Benzol, giebt Natrium hinzu und lässt acht Tage lang stehen. Dann wird destillirt und das bei 170—190° Siedende noch 3—4mal in gleicher Weise behandelt (REYMAN, *Bl.* 26, 533). — Siedep.: 182—182,5° bei 761,8 mm; spec. Gew. = 1,2031 bei 182,5°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 564). Spec. Gew. = 1,401 bei 18° (W.). Liefert mit Chromsäuregemisch keine Säure, verdünnte Salpetersäure oxydirt aber zu o-Brombenzoësäure (ZINCKE, *B.* 7, 1502). Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz langsam oxydirt zu o-Brombenzoësäure (NOYES, *Am.* 7, 145). Mit Methyljodid und Natrium entsteht o-Xylol.

b. m-Bromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$. *Bildung.* Aus m-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br; aus bromirtem p-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY, *A.* 168, 155). — *Darstellung:* GRETE, *A.* 177, 231. — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 184,3° bei 758,7 mm (KÖRNER, *J.* 1875, 334). Spec. Gew. = 1,4009 bei 21°. Wird von Chromsäuregemisch zu m-Brombenzoësäure oxydirt.

c. p-Bromtoluol $C_6H_4Br.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben o-Bromtoluol (s. d.), beim Bromiren von Toluol in der Kälte (HÜBNER, WALLACH, *A.* 154, 293; vgl. GLINZER, FITTIG, *A.* 136, 301). — *Darstellung.* Durch Abkühlen des gebromten Toluols gelingt es, das meiste o-Bromtoluol wegzuschaffen. Schneller erfolgt die Reinigung, wenn man flüssiges, rektificirtes Bromtoluol mit dem halben Volumen rauchender Schwefelsäure schüttelt. Die nach einigem Stehen in der Kälte abgeschiedene feste Masse wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 28,5°; Siedep.: 185,2° (i. D.) (HÜBNER, POST, *A.* 196, 6). Spec. Gew. = 1,4092 bei 21,5° (F., G.), = 1,4109 bei 22°/4° (KEKULÉ, *A.* 137, 192). Latente Schmelzwärme = 20,15 Cal. (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 162). Giebt mit Methyljodid und Natrium p-Xylol. Wird bei der Oxydation in p-Brombenzoësäure übergeführt. Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren. Wird, in Aether oder Ligroïn gelöst, leicht von Natrium zersetzt unter Bildung von Ditolyl $C_{14}H_{14}$ und Toluol (Unterschied und Trennung von o-Bromtoluol). p-Bromtoluol einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als p-Brombenzoësäure und p-Bromhippursäure über (PREUSSE, *H.* 5, 63).

Verbindung $C_7H_5Br.2CrO_2Cl = C_6H_4Br.CH(O.CrOCl)_2$. *Darstellung.* Durch Uebergiefsen von (rohem) p-Bromtoluol mit CrO_2Cl_2 (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 241). — Brauner Niederschlag. Liefert mit H_2O p-Brombenzaldehyd.

d. Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Sättigen von Benzylalkohol mit Bromwasserstoff (KEKULÉ, *A.* 137, 190). Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Toluol (BEILSTEIN, *A.* 143, 369). Lässt sich am leichtesten darstellen durch Eintröpfeln von Brom in dem direkten Sonnenlichte ausgesetztes Toluol (SCHRAMM, *B.* 18, 608; vgl. GRIMAUX, LAUTH, *Bl.* 7, 108). — Siedep.: 198—199°; spec. Gew. = 1,4380 bei 22°/0°. Der Dampf reizt heftig zu Thränen. Das Zinkkupferelement wirkt auf Benzylbromid heftig ein unter Entwickelung von HBr und Bildung von zwei isomeren Benzylenen $(C_7H_6)x$, von denen das eine in Aether und Alkohol unlöslich und harzig ist, und sich in Benzol löst, das andere Benzylen zwar ebenfalls harzig ist, bei 42° schmilzt, aber sich in Aether löst (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 47, 448). Lässt man die Reaktion in Gegenwart von Aether vor sich gehen, so verläuft dieselbe ebenfalls lebhaft, es entweicht aber kein HBr, und beim Uebergiefsen des Produktes mit Wasser resultiren Dibenzyl und Toluol. Bei der Einwirkung von Zinkkupfer auf eine alkoholische Lösung von Benzylbromid wird vorzugsweise Toluol gebildet und, in Gegenwart von Wasser, hauptsächlich Dibenzyl, neben etwas Toluol (GLADSTONE, TRIBE.).

2. **Dibromtoluole** $C_7H_6Br_2 = C_6H_3Br_2.CH_3$ (WROBLEVSKY, *A.* 168, 181; NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 962). a. Benachbartes o-(v-om)-Dibromtoluol (CH_3:Br:Br = 1:2:3). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Dibrom-m-Toluidin mit Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 27,4—28°. Liefert ein bei 56,5—57,5° schmelzendes Nitroderivat. Giebt beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 130° (v-)o-Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 146—148°).

b. (a)m-(op-)Dibromtoluol (CH_3:Br:Br = 1:2:4). *Bildung.* Aus p-Brom-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br; durch Behandeln von (s-)m-Dibrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 75°) mit Aethylnitrit (NEVILLE, WINTHER). — Bleibt bei —20° flüssig. Giebt

ein bei 81° schmelzendes Mononitroderivat. Wird von verd. HNO_3 zu (a-)m-Dibrombenzoësäure oxydirt.

Nach FITTIG (*A.* 147, 39) entsteht beim Bromiren von Toluol in der Kälte, ohne Zusatz von Jod, eine kleine Menge eines bei 107—108° schmelzenden Dibromtoluols, das aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt.

c. p-Dibromtoluol (CH_3:Br:Br = 1:2:5). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Bromtoluol; aus (a-)m-Brom-o-Toluidin (WROBLEVSKY), oder aus (a-)o-Brom-m-Toluidin (NEVILE, WINTHER). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 236°. Spec. Gew. = 1,8127 bei 19°. Wird von Chromsäuregemisch nicht oxydirt; geht aber bei mehrtägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure in p-Dibrombenzoësäure über. Liefert ein bei 87° schmelzendes Dibromnitrotoluol.

d. (v-)m-Dibromtoluol (CH_3:Br:Br = 1:2:6). *Bildung.* Aus zweifach gebromtem m-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY); ebenso aus Dibrom-p-Toluidin (CH_3:NH_2:Br:Br = 1:4:2:6) (NEVILE, WINTHER). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 246°. Spec. Gew. = 1,812 bei 22°. Giebt ein bei 79° schmelzendes Dibromnitrotoluol und ein bei 162° schmelzendes Dinitroderivat.

e. Unsymmetrisches o-(mp)-Dibromtoluol (CH_3 : Br : Br = 1:3:4). *Bildung.* Beim Bromiren von Toluol, namentlich bei Gegenwart von Jod und an der Sonne (JANNASCH, *A.* 176, 286). Aus gebromtem p-Toluidin (CH_3:Br:NH_2 = 1:3:4) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (WROBLEVSKY). — Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 239—241° (J.). Spec. Gew. = 1,812 bei 19°. Eine Lösung von CrO_3 in Eisessig oxydirt zu (a-)o-Dibrombenzoësäure. Giebt mit Salpetersäure ein bei 86—87° schmelzendes Dibromnitrotoluol.

f. (s-)m-Dibromtoluol (CH_3:Br:Br = 1:3:5). *Bildung.* Aus zweifach-gebromtem p-Toluidin (CH_3:NH_2:Br:Br = 1:4:3:5) durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY); ebenso aus zweifach-gebromtem o-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 966). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 39°. Siedep.: 246° (N., W.). Giebt ein bei 124° schmelzendes Dibromnitrotoluol. Liefert, beim Erhitzen mit Kali auf 280—300°, Orcin $C_7H_6(OH)_2$. Geht durch Oxydation in (s-)m-Dibrombenzoësäure über.

g. o-Brombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Verbindung, durch Bromiren von rohem Bromtoluol (JACKSON, *B.* 9, 932). Durch Abpressen des abgekühlten Produktes wird das Meiste der p-Verbindung entfernt. Destillirt man das Flüssige mit Wasser, so geht zunächst die o-Verbindung über. Rein erhält man dieselbe durch Bromiren von o-Bromtoluol. — Krystallisirt bei 0° in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 30° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 315). Siedet nicht unzersetzt. Mit Wasserdampf flüchtig. Liefert beim Behandeln mit Natrium, in ätherischer Lösung, Anthracen, etwas Phenanthren, Dibenzyl, Ditolyl (?) u. s. w. (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 391). Chromsäuregemisch ist ohne Wirkung.

h. m-Brombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Bromiren von m-Bromtoluol in der Hitze (JACKSON, *B.* 9, 932). — Blätter oder blätterige Nadeln. Schmelzp.: 41°. Schwer mit Wasserdampf flüchtig, aber sehr leicht mit Aetherdampf. Chromsäuregemisch ist ohne Wirkung. Beim Behandeln mit alkoholischem Natriumacetat entsteht Brombenzylacetat. Der daraus gewonnene Brombenzylalkohol geht bei der Oxydation in m-Brombenzoësäure über.

i. p-Brombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf in siedendes (rohes) p-Bromtoluol (JACKSON, *B.* 9, 931). Entsteht auch aus p-Bromtoluol und Brom, in der Kälte (SCHRAMM, *B.* 17, 2922), am Lichte, aber nicht im Dunkeln (SCHRAMM, *B.* 18, 350). — Nadeln (aus Alkohol) oder große rhombische Prismen (aus o-Brombenzylbromid). Schmelzp.: 61°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem, in CS_2, Aether u. s. w. Chromsäuregemisch oxydirt zu p-Brombenzoësäure. Geht schneller doppelte Umsetzungen ein als o- oder m-Brombenzylbromid. In derselben Zeit, wo (z. B. mit alkoholischem Natriumacetat) 100 Thle. p-Brombenzylbromid in Wechselwirkung treten, setzen sich (im Mittel) nur 76 Thle. m-Brombenzylbromid um (JACKSON, *Am.* 3, 262). p-Chlor- und p-Jodbenzylbromid verhalten sich hierbei genau wie p-Brombenzylbromid.

k. ω-Dibromtoluol (Benzylidenbromid) $C_6H_5.CHBr_2$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und PBr_5 (MICHAELSON, LIPPMANN, *Bl.* 4, 251). — Siedet (nur im Vakuum) unzersetzt bei 130—140° bei 20 mm. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natrium auf 180°, in Toluol und Dibenzyl $C_{14}H_{14}$.

3. **Tribromtoluol** $C_7H_5Br_3$ (WROBLEVSKY, *A.* 168, 194; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419.

a. (v-)v-Tribromtoluol $C_6H_2Br_3.CH_3$ (CH_3 : Br_3 = 1:2:3:4). *Bildung.* Durch Behandeln des v-Tribrom-m-Toluidins (CH_3 : NH_2 : Br_3 = 1:3:4:5:6) mit Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 44—44,7°. Giebt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein bei 106—107° schmelzendes Nitroderivat.

b. (a-)v-Tribromtoluol ($CH_3 : Br_3 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Aus zweifach-gebromtem p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br. — Schmelzp: 88—89° (N., W.).

c. s-Tribromtoluol ($CH_3:Br_3 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus dreifach-gebromtem m-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe. — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 66° (N., W.). Siedep.: 290° (W.). In Alkohol sehr schwer löslich. Giebt ein bei 215° schmelzendes Tribromnitrotoluol und ein bei 217—220° schmelzendes Dinitroderivat.

d. (v-)a-Tribromtoluol ($CH_3:Br_3 = 1:2:5:6$). *Bildung.* Aus dem Tribrom-m-Toluidin ($CH_3:NH_2:Br_3 = 1:3:2:5:6$) (Schmelzp.: 93—94°) und Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 58—59°. Giebt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein bei 91° schmelzendes Nitroderivat.

e. (a-)a-Tribromtoluol ($CH_3:Br_3 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Aus Dibrom-o-Toluidin (Schmelzp.: 45—46°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER). — Lange flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52—53°. Giebt beim Lösen in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein bei 95—170° schmelzendes Nitroprodukt.

f. (s-)a-Tribromtoluol ($CH_3:Br_3 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Aus Dibrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 74—75°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER). Aus nitrirtem (a-)o-Dibromtoluol durch Reduktion u. s. w. (N., W., *B.* 14, 417). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111,2—112,8°.

Nach PFANKUCH (*J. pr.* [2] 6, 103) soll beim Erhitzen von Tribromphenolkalium mit Kaliumacetat ein in kleinen Nadeln krystallisirendes **Tribromtoluol** entstehen, das bei 150° schmilzt, sich leicht in heifsem Alkohol und wenig in Aether löst.

4. **Tetrabromtoluol** $C_7H_4Br_4 = C_6HBr_4.CH_3$ (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). a. v-Tetrabromtoluol ($CH_3 : Br_4 = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Aus Tribrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 96°) durch Austausch von NH_2 gegen Br. — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 111 bis 111,5°. Giebt ein bei 212° schmelzendes Nitroprodukt.

b. a-Tetrabromtoluol ($CH_3:Br_4 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Aus Tribrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 100—101°) durch Austausch von NH_2 gegen Br; durch Behandeln von Tetrabrom-m-Toluidin mit Aethylnitrit. — Schmelzp.: 105—108°. Giebt ein bei 215—216° schmelzendes Nitroderivat.

c. s-Tetrabromtoluol ($CH_3 : Br_4 = 1:2:3:5:6$). *Bildung.* Aus Tribrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 93—94°) durch Austausch von NH_2 gegen Br. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 116—117°. Wenig löslich in Alkohol. Liefert ein bei 213° schmelzendes Nitroderivat.

5. **Pentabromtoluol** $C_7H_3Br_5 = C_6Br_5.CH_3$. *Bildung.* Man tröpfelt Toluol in, auf 0° abgekühltes, reines (chlorfreies) Brom, dem etwas Bromaluminium zugesetzt ist (GUSTAVSON, *Ж.* 9, 286). Aus Tetrabrom-m-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 976). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 282—283°. Sublimirbar. Wenig löslich in Eisessig und Alkohol.

Erhitzt man Toluol mit überschüssigem, jodhaltigem Brom, zuletzt bis auf 350—400°, so wird Perbrombenzol C_6Br_6 gebildet (GESSNER, *B.* 9, 1508).

6. **p-Chlorbenzylbromid** $C_7H_6ClBr = p\text{-}C_6H_4Cl.CH_2Br$. *Bildung.* Durch Bromiren von p-Chlortoluol bei 160° (JACKSON, FIELD, *Am.* 1, 102). — Lange Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 48,5°. Riecht angenehm aromatisch, aber die Schleimhäute heftig angreifend. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Krystalle verflüchtigen sich rasch an der Luft. Leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, CS_2 und Eisessig. Wird von Chromsäuregemisch kaum angegriffen.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivate des Aethylbenzols** $C_6H_5.C_2H_5$. **Bromäthylbenzol** $C_8H_9Br = C_6H_4Br.C_2H_5$. a. o-Aethylbrombenzol. *Bildung.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Bromiren von Aethylbenzol im Dunkeln oder in Gegenwart von Jod (SCHRAMM, *B.* 18, 1273). — Flüssig. Siedep.: 202—204° (i. D.). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ o-Brombenzoësäure.

b. p-Aethylbrombenzol. *Bildung.* Beim Bromiren von Aethylbenzol in der Kälte, unter Zusatz von ½ % Jod (THORPE, *Z.* 1871, 131; FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 282). Aus p-Dibrombenzol, Aethyljodid und Natrium (ASCHENBRANDT, *A.* 216, 222). — Siedep.: 199° (F., K.); 204° (A.). Spec. Gew. = 1,34 bei 13,5°. Wird zu p-Brombenzoësäure oxydirt.

c. ω-Bromäthylbenzol $C_6H_5.CH_2.CHBr$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von 1 Vol. Styrol C_8H_8 mit 3 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (BERNTHSEN, BENDER, *B.* 15, 1983). — Gelbliche Flüssigkeit. Riecht rosenähnlich, nach Benzylchlorid. Spec. Gew. = 1,3108 bei 23°. Zerfällt beim Erwärmen in HBr und Styrol. Liefert, beim Behandeln mit Benzol und Zinkstaub, einen bei 287—295° siedenden

Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$ (?), aus dem durch Oxydation eine bei 184—186° schmelzende Säure $C_{15}H_{12}O_3$ entsteht.

Dasselbe(?) ω-Bromäthylbenzol entsteht, neben Styrol und $C_6H_4(C_2H_4Br)_2$, beim allmählichen Eintragen von 2 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 50 Thln. C_2H_3Br und 23 Thln. Benzol (HANRIOT, GILBERT, *J.* 1884, 562). — Siedep.: 145—150° bei 30 mm.

d. α-Bromäthylbenzol $C_6H_5.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf in siedendes Aethylbenzol (BERTHELOT, *Bl.* 10, 343). Ueberschüssiges Brom wirkt, im Dunkeln, auf Aethylbenzol ein, unter Bildung von o- und p-Aethylbrombenzol. Am Lichte (besonders rasch an der Sonne) erfolgt aber die Bildung von α-Bromäthylbenzol (SCHRAMM, *B.* 18, 351). Aus Methylphenylcarbinol und HBr (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 142; ENGLER, BETHGE, *B.* 7, 1126). — Siedet unter erheblicher Zersetzung in HBr und Styrol C_8H_8. Destillirt unzersetzt bei 148—152° bei 500 mm (THORPE, *Z.* 1871, 131). Liefert mit Kalisalzen Ester des Methylphenylcarbinols. Liefert mit Brom, an der Sonne, $α_2$-Dibromäthylbenzol $C_6H_5.CBr_2.CH_3$, während im zerstreuten Tageslicht $α_2$-Dibromäthylbenzol und Styrolbromid $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ entstehen. Bei 100° und im Dunkeln wird nur Styrolbromid gebildet (SCHRAMM, *B.* 18, 353). Beim Behandeln mit Zinkstaub entsteht symmetrisches Dimethyldiphenyläthan $C_{16}H_{18}$.

Styrolbromid $C_8H_8Br_2 = C_6H_5.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Styrol C_8H_8 und Brom (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 306). Aus Aethylbenzol und 2 Mol. Brom bei 145—150° (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 493). — *Darstellung.* Man giefst Brom in eine, auf 0° abgekühlte, Lösung von Styrol in gleich viel Chloroform (GLASER, *A.* 154, 154). ZINCKE (*A.* 216, 288) wendet eine Lösung von 1 Vol. Styrol in 2 Vol. reinem Aether an. Man lässt Brom in heifses, reines Aethylbenzol (aus krystallisirtem Benzol bereitet) eintropfen (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 35, 55). Das Produkt wird dreimal mit etwas Alkohol zerrieben und abgepresst und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (ZINCKE). — Blättchen oder breite Nadeln (aus Alkohol von 80 %). Schmelzp.: 74—74,5° (Z.); 73° (MILLER, *B.* 11, 1450; ERDMANN, *A.* 216, 194). Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder mit Wasser auf 190°, in HBr und ω-Bromstyrol C_8H_7Br (GLASER). Liefert, beim Erhitzen mit Kaliumacetat und absolutem Alkohol auf 150—160°, α-Bromstyrol und Styrolenalkohol $C_8H_8(HO)_2$. Mit Silberacetat entstehen α-Bromstyrol, Styrolenalkohol und Benzoësäure. Auch mit Silberbenzoat und Alkohol entsteht nur freier Styrolenalkohol, neben α-C_8H_7Br, während mit Silberbenzoat und Toluol Styrolendibenzoat gebildet wird. Auch beim Kochen von Styrolbromid mit Potaschelösung erhält man Styrolenalkohol.

Bromstyrolbromid $C_8H_7Br_3 = C_6H_5.CBr_2.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von α-Bromstyrol $C_6H_5.CBr:CH_2$ in CS_2 (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 142). — Lange Nadeln (aus $CHCl_3$ oder Ligroïn). Schmelzp.: 37—38°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn.

Dibromstyrolbromid $C_8H_6Br_4$. *Bildung.* Aus Dibromstyrol und Brom (KINNICUTT, PALMER, *Am.* 5, 387). — Zähes Oel. Löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

2. **Derivate des o-Xylols. Bromxylol** C_8H_9Br. a-Bromxylol $(CH_3)_2.C_6H_3Br(CH_3:CH_3:Br = 1:2:4)$. *Bildung.* Ist das einzige Produkt der Einwirkung von Brom auf kaltgehaltenes o-Xylol, in Gegenwart von etwas Jod (JACOBSEN, *B.* 17, 2372). — Erstarrt unter 0° zu einer langfaserig-krystallinischen Masse. Schmelzp.: —0,2°. Siedep.: 214,5° (i. D.). Spec. Gew. = 1,3693 bei 15°. Liefert mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam Paraxylylsäureester. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Brom-o-Toluylsäure.

b. ω-Bromxylol (Xylylbromid) $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$. *Bildung.* Durch Einleiten von Brom in siedendes o-Xylol (RADZISZEWSKI, WISPEK, *B.* 15, 1747; 18, 1281). Aus o-Xylol und Brom an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 18, 1278). — Prismen. Schmelzp.: 21°. Siedep.: 216—217° bei 742 mm. Spec. Gew. = 1,3811 bei 23°.

Dibromxylol $C_8H_8Br_2$. a. (v-)Dibromxylol $(CH_3)_2.C_6H_2Br_2(CH_3:CH_3:Br:Br = 1:2:3:4)$. *Bildung.* Siehe s-Dibromxylol (JACOBSEN, *B.* 17, 2377). — Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Schmelzp.: 6,8°; Siedep.: 277°. Spec. Gew. = 1,7842 bei 15°. Liefert mit CH_3J, Natrium und etwas Essigäther viel o-Xylol und etwas v-Trimethylbenzol.

b. (s-)Dibromxylol $(CH_3)_2.C_6H_2Br_2(CH_3:CH_3:Br:Br = 1:2:4:5)$. *Bildung.* Entsteht, neben dem v-Derivat, beim Versetzen von Brom-o-Xylol mit (1 Mol.) Brom, in Gegenwart von Jod (JACOBSEN, *B.* 17, 2376). Man trennt beide Isomere durch Eintragen in ein Kältegemisch und Absaugen auf einem Filter des bei möglichst niedriger Temperatur verflüssigten Gemisches. — Sehr grofse, rhombische Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°; Siedep.: 278°. Sehr schwer löslich in eiskaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem Alkohol oder Essigsäure. Liefert mit CH_3J + Natrium Durol.

c. $ω_2$-Dibromxylol (Xylylenbromid) $C_6H_4(CH_2Br)_2$. *Bildung.* Wie Xylylbromid (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 18, 1281; BAEYER und PERKIN (*B.* 17, 123). Aus o-Xylol und Brom an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 18, 1279). — Grofse trimetrische

(HAUSHOFER, *J.* 1884, 581) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 93°. Löst sich in 5 Thln. Aether. Schmelzp.: 94,9° (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 105). Spec. Gew. = 1,988 bei 0°; spec. Wärme bei 0—50° = 0,183 (COLSON, *Bl.* 46, 2). Löslich in 6 Thln. Ligroïn, leichter in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zersetzt sich bei der Destillation. Liefert beim Kochen mit Sodalösung Phtalalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Phtalsäure oxydirt. Alkohol spaltet aus ω_2-Dibrom-o-Xylol viel rascher HBr ab, als aus ω_2-Dibrom-p-Xylol, aber langsamer als aus ω_2-Dibrom-m-Xylol. Wasser wirkt, bei kurzer Dauer, anders: es zerlegt am raschesten ω_2-Dibrom-p-Xylol und am langsamsten das ω_2-Dibrom-m-Xylol.

Tetrabromxylol $C_8H_6Br_4 = (CH_3)_2.C_6Br_4$. *Bildung.* Aus o-Xylol und Brom, in der Kälte (JACOBSEN, *B.* 17, 2378). — Lange, glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 262° (J.). Schmelzp.: 254—255°; Siedep.: 374—375° (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2493). Destillirt fast unzersetzt. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in heifsem Benzol. Liefert beim Erhitzen mit verd. HNO_3 und Brom auf 170° Tetrabromphtalsäure.

3. **Derivate des m-Xylols. Bromxylol** $C_8H_9Br = C_6H_3Br(CH_3)_2$. a. (a-)Bromxylol ($CH_3$:$CH_3$:Br = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Xylol (FITTIG, *A.* 147, 31). — Siedep.: 203—204°. Wird durch Chromsäuregemisch zu Brom-m-Toluylsäure oxydirt. Beim Austausch der Bromatome gegen Methyl entsteht a-Trimethylbenzol.

b. s-Bromxylol (CH_3:CH_3:Br = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus gebromtem m-Xylidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEVSKY, *A.* 192, 215). — Erstarrt nicht bei — 20°. Siedep.: 204°; spec. Gew. = 1,362 bei 20°. Giebt mit Aethylbromid und Natrium s-Dimethyläthylbenzol.

c. Xylylbromid (ω-Bromxylol) $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$. *Bildung.* Durch Einleiten von Brom in siedendes m-Xylol (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 15, 1745; 18, 1282). Aus m-Xylol und Brom an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 18, 1277). — Siedet nicht unzersetzt bei 212—215° bei 735 mm. Spec. Gew. = 1,3711 bei 23°.

Dibromxylol $C_8H_8Br_2$. a. (en-)Dibromxylol $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von m-Xylol (FITTIG, *A.* 147, 25; 156, 236). — Schmelzp.: 72°; Siedep.: 255—256°.

b. Ein isomeres Dibromxylol CH_3 : CH_3 : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 5 (?) erhielt WROBLEVSKY (*A.* 192, 216) beim Behandeln von gebromtem m-Xylidin mit Salpetrigäther [neben s-$C_6H_3Br(CH_3)_2$]. — Bleibt bei — 20° flüssig. Siedep.: 252°.

c. ω_2-Dibromxylol (Xylylenbromid) $C_8H_8Br_2 = C_6H_4(CH_2Br)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes m-Xylol (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 18, 1282). Aus m-Xylol und Brom an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 18, 1278. Aus dem Glykol m-C_6H_4 $(CH_2.OH)_2$ und HBr (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 110). — Lange, prismatische Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 77°; spec. Gew. = 1,959 bei 0°; spec. Wärme bei 0—50° = 0,184 (COLSON, *Bl.* 46, 2). Löslich in 3 Thln. Ligroïn, viel leichter in $CHCl_3$ und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Isophtalsäure oxydirt. Liefert mit Aether bei 160° den Diäthyläther $C_6H_4(OC_2H_5)_2$.

Tetrabromxylol $C_8H_6Br_4 = C_6Br_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus m-Xylol und überschüssigem Brom nach längerem Stehen (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 235). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 241°. Fast gar nicht löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol.

4. **Derivate des p-Xylols. Monobromxylol** C_8H_9Br. a. Bromxylol $C_6H_3Br(CH_3)_2$ (CH_3:Br:CH_3 = 1 : 2 : 4) (JANNASCH, *A.* 171, 82; vgl. FITTIG, JANNASCH, *A.* 151, 283). — Erstarrt bei 0° zu Blättern oder Tafeln, die bei + 9—10° schmelzen (JANNASCH). Siedep.: 199,5—200,5°; 205,5° (i. D.) bei 755 mm (JACOBSEN, *B.* 17, 2379; 18, 356). Eine Lösung von CrO_3 in Eisessig oxydirt zu Brom-p-Toluylsäure.

b. p-Xylylbromid $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Bromdämpfen in siedendes p-Xylol (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 15, 1743; 18, 1279). Aus p-Xylol und Brom an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 18, 1277). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 35,5°. Siedep.: 218—220° bei 740 mm. Sehr leicht löslich in siedendem Aether und $CHCl_3$.

Dibromxylol $C_8H_8Br_2$. a. m-Dibromxylol (CH_3 : Br : CH_3 : Br = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben s-Dibromxylol, beim Bromiren von p-Xylol (JOCOBSEN, *B.* 18, 358). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch.

b. (s-)Dibromxylol $C_6H_2Br_2(CH_3)_2$ (CH_3 : CH_3 : Br_2 = 1 : 4 : 2 : 5). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Xylol in Gegenwart von Jod (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 26). — Blätter oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75,5° (JANNASCH, *B.* 10, 1357). Siedep.: 261° (JACOBSEN, *B.* 18, 358). Liefert mit Methyljodid und Natrium Durol s-$C_6H_2(CH_3)_4$.

b. ω_2-Dibromxylol (Xylylenbromid, Tolylenbromid) $C_6H_4(CH_2Br)_2$. *Bildung.* Aus Brom und siedendem p-Xylol (GRIMAUX, *Z.* 1870, 394). — Rhomboidale Blätter (aus Chloroform). Spec. Gew. = 2,012 bei 0°; spec. Wärme = 0,180 bei 0—50° (COLSON, *Bl.* 46, 2). Schmelzp.: 143,5°; Siedep.: 240—250° (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 15, 1744; 18, 1280). 100 Thle. Aether lösen bei 20° 2,65 Thle. (R., W.). Leicht löslich in $CHCl_3$.

Beim Auflösen in rauchender HNO_3 entstehen Terephtalaldehyd $C_8H_6O_2$, Terephtalaldehydsäure $C_8H_6O_3$ und ein Körper $C_{24}H_{20}Br_2O_4$ (s. Terephtalaldehyd) (W. Löw, *B.* 18, 2072).

$\omega\omega_2$-**Tribromxylol** $C_8H_7Br_3 = CH_2Br.C_6H_4.CHBr_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom, in der Wärme, auf p-Xylol (W. Löw, *A.* 231, 363). — Schmelzp.: 106°. Liefert, beim Kochen mit Wasser, p-Oxymethylbenzaldehyd.

Tetrabromxylol $C_8H_6Br_4 = C_6Br_4.(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von p-Xylol (Jacobsen, *B.* 18, 359). — Lange, feine Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 253°. Siedet fast unzersetzt bei 355°. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol.

4. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Derivate des Normalpropylbenzols** $C_6H_5.C_3H_7$. **Brompropylbenzol** $C_9H_{11}Br$. a. o-Brompropylbenzol $C_6H_4Br.C_3H_7$. *Bildung.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Versetzen von Propylbenzol mit überschüssigem Brom im Dunkeln (Schramm, *B.* 18, 1274). — Bleibt bei — 20° flüssig. Siedep.: 221—223° (i. D.). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ o-Brombenzoësäure.

b. p-Brompropylbenzol. *Darstellung.* Man trägt (1 Mol.) Brom in, auf 0° abgekühltes und mit Jod versetztes, Propylbenzol ein (R. Meyer, *J. pr.* [2] 34, 101). — — Flüssig. Siedep.: 220° (kor.). Liefert bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 ($KMnO_4$ wirkt kaum ein) p-Brombenzoësäure.

Dibrompropylbenzol $C_9H_{10}Br_2$. a. $\alpha\beta$-Dibrompropylbenzol (Allylbenzolbromid) $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Aus Allylbenzol und Brom (Rügheimer, *A.* 172, 131; Radziszewski, *J.* 1874, 393; Perkin, J. 1877, 382). Aus Propylbenzol und Brom bei 160° (Radziszewski) oder erst an der Sonne und dann, im Dunkeln, in der Hitze (Schramm, *B.* 18, 1275). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66,5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem.

b. β_2-Propylbenzol (Aethyldiphenyldibrommethan) $C_6H_5.CBr_2.CH_2.CH_3$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Propylbenzol im Dunkeln (Schramm, *B.* 18, 1275). — Flüssig.

Tetrabrompropylbenzol $C_9H_8Br_4$. Zähflüssige Masse (Fittig, Schäffer, König, *A.* 149, 327).

Verbindungen $C_6H_5.C_3H_4Br_3$, $C_6H_5.C_3H_4Br_2Cl$ s. Styron $C_6H_5.CH:CH.CH_2.OH$.

2. **Derivate des Isopropylbenzols** (Cumol) $C_6H_5.C_3H_7$. **Bromisopropylbenzol** $C_9H_{11}Br = C_6H_4Br.C_3H_7$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Isopropylphenol $C_3H_7.C_6H_4.OH$ und PBr_5 (Fileti, *G.* 16, 131). — Flüssig. Siedep.: 205—207° (kor.) bei 740,6 mm von 0°.

2. p-Derivat. Siedep.: 218—220°; spec. Gew. = 1,3223 bei 13° (Meusel, *Z.* 1867, 322). Siedep.: 217°; spec. Gew. = 1,3014 bei 15° (Jacobsen, *B.* 12, 430). Giebt bei der Oxydation p-Brombenzoësäure.

Pentabromisopropylbenzol $C_9H_7Br_5$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von Cumol mit überschüssigem Brom in der Kälte (Meusel). — Nadeln. Schmelzp.: 97° (Fittig, Schäffer, König, *A.* 149, 326). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Scheidet, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, KBr ab.

3. **Derivat des p-Aethyltoluols** $CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. **Bromäthyltoluol** $C_9H_{11}Br = CH_3.C_6H_3Br.C_2H_5$ ($CH_3:C_2H_5:Br = 1:4:2$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Aethyltoluol bei 0° (Remsen, Morse, *B.* 11, 225). — Geht bei der Oxydation, durch Chromsäuregemisch, in m-Brom-p-Toluylsäure über.

4. **Derivat des v-Trimethylbenzols** v-$C_6H_3(CH_3)_3$. **Tribromhemimellithen** $C_9H_9Br_3 = C_6Br_3(CH_3)_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 245°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

5. **Derivate des Pseudocumols** a-$C_6H_3(CH_3)_3$. **Bromcumol** $C_9H_{11}Br = C_6H_2Br(CH_3)_3$. a. v-Bromcumol ($CH_3:Br:CH_3:CH_3 = 1:2:3:4$). *Bildung.* Beim Behandeln der Bromcumolsulfonsäure ($CH_3:Br:CH_3:CH_3:SO_3H = 1:2:3:4:6$) mit Wasserdampf bei 200—215° (Kelbe, Pathe, *B.* 19, 1551). — Flüssig. Siedep.: 226—229°. Liefert mit H_2SO_4 wieder dieselbe Sulfonsäure, aus welcher es dargestellt war. Wird durch CH_3J und Natrium in v-Tetramethylbenzol umgewandelt.

b. a-Bromcumol ($CH_3:CH_3:CH_3:Br = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Erhitzen der v-Brompseudocumolsulfonsäure ($CH_3:SO_3H:CH_3:CH_3 = 1:2:3:4$) mit HCl auf 170° (Jacobsen, *B.* 19, 1223). — Bleibt bei — 10 bis — 15° flüssig. Siedep: 236—238°.

c. s-Bromcumol ($CH_3:CH_3:CH_3:Br = 1:2:4:5$) (Beilstein, Kögler, *A.* 137, 323). Aus Pseudocumidin $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(CH_3)_{[4]}NH_{2[5]}$ durch Austausch von NH_2 gegen Brom (Nölting, T. Baumann, *B.* 18, 1446). — Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 73°. Siedep.: 230—240°. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Bromxylylsäure $C_9H_9BrO_2$. Beim Austausch von Brom gegen Methyl entsteht Durol.

Dibromcumol $C_9H_{10}Br_2$. a. Dibromcumol $C_6H_2Br_2(CH_3)_3$ ($CH_3:CH_3:Br:CH_3:Br = 1:2:3:5:6$). *Bildung.* Aus Pseudocumol und Brom im Dunkeln (Schramm, *B.*

19, 217). Aus Bromcumol und Brom. Man fraktionnirt das Produkt und löst den bei 292—300° siedenden Antheil in warmem Ligroïn. Hierbei scheidet sich zunächst Tribromcumol aus (JACOBSEN, *B.* 19, 1221). — Lange, platte, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63,6°; Siedep.: 293—294° (i. D.) (J.). Liefert mit SO_3HCl: Dibromcumolsulfonsäure, Monobromcumolsulfonsäure und Tribromcumol. Ziemlich leicht löslich in Alkolol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

b. ω_2-Dibromcumol $CH_3.C_6H_3(CH_2Br)_2$. *Bildung.* Aus Cumol und (2 Mol.) Brom an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 19, 218). Aus Cumol und Brom bei 140° (HJELT, GADD, *B.* 19, 867). — Sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—97,5°. Leicht löslich in Benzol. Nicht destillirbar. Giebt beim Kochen mit Sodalösung Pseudocumenylalkohol $CH_3.C_6H_3(CH_2.OH)_2$.

Tribromcumol $C_9H_9Br_3 = C_6Br_3(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Bromiren von Pseudocumol (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 264). Entsteht, neben $C_9H_9Br_2.SO_3H$ und $C_9H_{10}Br.SO_3H$, bei der Einwirkung von SO_3HCl auf Dibrompseudocumol (JACOBSEN, *B.* 19, 1222). — Schmelzp.: 225—226° (FITTIG, LAUBINGER). Schmelzp.: 233° (J.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, etwas leichter in siedendem Eisessig, leicht in heifsem Toluol. Sublimirbar.

6. **Derivate des Mesitylens** s-$C_6H_3(CH_3)_3$ (FITTIG, STORER, *A.* 147, 6).

Brommesitylen $C_9H_{11}Br$. a. (en-)Brommesitylen $C_6H_2Br(CH_3)_3$ ($CH_3:CH_3:CH_3:Br$ = 1 : 3 : 5 : 2). Aus Brom und kalt gehaltenem Mesitylen (F., ST.), im Dunkeln (SCHRAMM, *B.* 19, 212). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei — 1°. Siedep.: 225°; spec. Gew. = 1,3191 bei 10°. Chromsäuregemisch oxydirt zu Brommesitylensäure $C_9H_9BrO_2$.

b. ω-Brommesitylen (Mesitylbromid) $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2Br$. *Darstellung.* Man lässt auf Mesitylen, bei 135—145°, zwei Drittel der theoretischen Menge Brom einwirken (WISPEK, *B.* 16, 1577; COLSON, *A. ch.* [6] 6, 89). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 37,5—38°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 229—231° bei 740 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dibrommesitylen $C_9H_{10}Br_2$. a. (en-)Dibrommesitylen $C_6HBr_2(CH_3)_3$. *Darstellung.* Man lässt Brom (2 Mol.) auf Mesitylen im Dunkeln einwirken (SCHRAMM, *B.* 19, 212). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 60°; Siedep.: 285° (F., ST.). Schmelzp.: 64°; Siedep.: 276 bis 278° (SÜSSENGUTH, *A.* 215, 248). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig Dibrommesitylensäure $C_9H_8Br_2O_2$. Wird beim Kochen mit rauchender Salpetersäure in Bromdinitromesitylen übergeführt.

b. ω_2-Dibrommesitylen $CH_3.C_6H_3(CH_2.Br)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von siedendem Mesitylen mit Bromdampf (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 91). Beim Behandeln des Alkohols s-$CH_3.C_6H_3(CH_2.OH)_2$ mit HBr (ROBINET, COLSON, *Bl.* 40, 110). — Längliche Prismen. Schmelzp.: 66,4°. Sehr leicht löslich in Aether und in siedendem Alkohol (von 90 %), fast unlöslich in kaltem Alkohol.

c. pω-Dibrommesitylen $(CH_3)_2.C_6H_2Br.CH_2Br$($CH_2Br:CH_3:Br:CH_3$ = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Mesitylen und einem Mol. Brom, an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 19, 213). — Bleibt bei — 19° flüssig. Zersetzt sich völlig bei der Destillation. Liefert mit Kaliumacetat das Acetat des p-Brommesitylalkohols.

Tribrommesitylen $C_9H_9Br_3$. a. (en-)Tribrommesitylen $C_6Br_3(CH_3)_3$. Kleine Nadeln (aus Alkohol) oder kleine Prismen (aus Benzol). Krystallisirt triklin (HENNIGES, *J.* 1882, 446). Schmelzp.: 224°. In kaltem Alkohol fast unlöslich, sehr schwer in heifsem [(Unterschied vom Dibrommesitylen $C_6HBr_2(CH_3)_3$] (vgl. HOFMANN, *A.* 71, 128).

b. ω_3-Tribrommesitylen $C_6H_3(CH_2Br)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mesitylen mit Brom bei Siedehitze (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 96). — Nadeln. Schmelzp.: 94,5°. Siedet bei 210—220° im Vakuum.

c. ω_2-Tribrommesitylen $CH_3.C_6H_2Br(CH_2Br)_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Alkohols $CH_3.C_6H_2Br(CH_2.OH)_2$ mit konc. HBr (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 101). Bei der Einwirkung von Brom auf Mesitylen (COLSON, *Bl.* 41, 362). — Krystalle. Schmelzp.: 81°.

d. pω_2-Tribrommesitylen $CH_3.C_6H_2Br(CH_2Br)_2$. *Bildung.* Aus pω-Dibrommesitylen und Brom, an der Sonne (SCHRAMM, *B.* 19, 215). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120—122°. Giebt an alkoholisches Silbernitrat zwei Atome Brom ab.

ω_2-**Dichlor-(en-)Brommesitylen** $C_9H_9Cl_2Br = CH_3.C_6H_2Br(CH_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus dem Alkohol $CH_3.C_6H_2Br(CH_2.OH)_2$ und koncentrirter Salzsäure (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 101). — Schmelzp.: 75—76°).

5. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Derivate des Normalbutylbenzols** $C_6H_5.C_4H_9$. **Bromderivate** $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6H_5.C_4H_7.Br_2$. a. $\omega\alpha$-Dibrombutylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Phenylbutylen $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ und Brom (ARONHEIM, *A.* 171, 229). — Schweres Oel. dcheidet, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Bromkalium aus. Wird das Bromid über

glühenden Aetzkalk geleitet, so entsteht Naphtalin $C_{10}H_8$. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure scheint Bromhydrozimmtsäure $C_6H_5.C_2H_3Br.CO_2H$ zu entstehen.

b. $\beta\gamma$-Dibrombutylbenzol $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Butenylbenzol $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_3$ und Brom (PERKIN, *J.* 1877, 382). — Schmelzp.: 67°. Giebt mit alkoholischem Kali ein öliges Brombutenylbenzol $C_{10}H_{11}Br$, das sich mit Brom zu einem öligen **Tribromid** $C_{10}H_{11}Br_3$ verbindet (P., *Soc.*, 35, 140).

Nach SCHRAMM (*B.* 18, 1276; vgl. RADZISZEWSKI, *B.* 9, 261) soll beim Behandeln von Butenylbenzol mit (1 Mol.) Brom an der Sonne und dann mit 1 Mol. Brom, im Dunkeln, in der Wärme ein (aus Alkohol) in Nadeln krystallisirendes, bei 70° schmelzendes γ_2-Dibrombutylbenzol $C_6H_5.CBr_2.CH_2.CH_2.CH_3$ (?) entstehen.

2. **Derivate des Isobutylbenzols** $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3)_2$. **β-Dibromisobutylbenzol** $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6H_5.CHBr.CBr(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Isobutylenbenzol $C_6H_5.CH:C(CH_3)_2$ und Brom (PERKIN, *Soc.* 35, 138). — Bleibt bei —20° flüssig; mit alkoholischem Kali liefert es öliges Bromisobutenylbenzol $C_{10}H_{11}Br$, welches mit Brom das krystallisirte **Bromid** $C_{10}H_{11}Br_3$ (Schmelzp.: 63,5°) giebt. Dieses Tribromid löst sich leicht in Aether und Ligroïn, aber wenig in kaltem Alkohol oder Eisessig.

3. **Derivate des m-Isocymols. Bromisocymol** $C_{10}H_{13}Br = CH_3.C_6H_3Br.C_3H_7$. a. α-Derivat ($CH_3:Br:C_3H_7 = 1:2:5$). *Bildung.* Durch Eintragen einer Lösung von Brom in HBr in eine wässerige Lösung von α-m-Isocymolsulfonsäure (KELBE, *B.* 15, 40). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Liefert mit verdünnter Salpetersäure Brom-m-Toluylsäure (Schmelzp.: 210,5°) und mit koncentrirter Salpetersäure Bromnitroisocymol.

b. β-Derivat. *Bildung.* Beim Zerlegen von gebromter α-m-Isocymolsulfonsäure mit konc. HCl (KELBE). — Flüssig. Siedep.: 224—225°. Wird von verdünnter Salpetersäure viel schwerer angegriffen als das α-Derivat und liefert schliefslich eine bei 155° schmelzende Säure. Mit rauchender Salpetersäure entsteht Bromdinitroisocymol.

4. **Derivate des p-Methylpropylbenzols (Cymol)** p-$CH_3.C_6H_4.C_3H_7$.

Bromcymol $C_{10}H_{13}Br = CH_3.C_6H_3Br.C_3H_7 (CH_3:Br:C_3H_7 = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Bromiren von Cymol in Gegenwart von Jod (LANDOLPH, *B.* 5, 267; vgl. FITTICA, *A.* 172, 310). — Siedep.: 233—235° (i. D.). Spec. Gew. = 1,269 bei 17,5°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Bromtoluylsäure oxydirt. Es gelingt nicht, durch Behandeln mit CH_3J und Na oder mit CO_2 und Na das Jod zu eliminiren.

Dibromcymol $C_{10}H_{12}Br_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 272°; spec. Gew. = 1,596 bei 14° (CLAUS, WIMMEL, *B.* 13, 903). Giebt bei der Oxydation eine Säure $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ und dann Dibromterephtalsäure $C_8H_4Br_2O_4$.

5. **Derivate des Dimethyläthylbenzols** $C_6H_3(CH_3)_2.C_2H_5$. a. Symmetrisches Dimethyläthylbenzol. **Tribromdimethyläthylbenzol** $C_{10}H_{11}Br_3 =$ s-$C_6Br_3(CH_3)_2(C_2H_5)$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218° (JACOBSEN, *B.* 7, 1434). Sublimirt bei niederer Temperatur. Destillirt unzersetzt weit über 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

b. Der isomere Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ aus Mesitylen (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 689) gab mit (4 At.) Brom ein **Dibromderivat** $C_{10}H_{12}Br_2$, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirte und bei 196—202° schmolz.

6. **Derivat des v-Tetramethylbenzols** v-$C_6H_2(CH_3)_4$. **Dibromprehnitol** $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6Br_2(CH_3)_4$ (CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, Br, Br). *Bildung.* Aus v-Tetramethylbenzol und Brom, in Gegenwart von Jod (JACOBSEN, *B.* 19, 1213). — Lange Prismen (aus Alkohol + Toluol). Schmelzp.: 210°.

7. **Derivate des Isodurols (unsymmetrischen Tetramethylbenzols)** a-$C_6H_2(CH_3)_4$.

Bromtetramethylbenzol $C_{10}H_{13}Br = C_6HBr(CH_3)_4$. Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch blätterig. Siedep.: 252—254° (BIELEFELDT, *A.* 198, 388).

Dibromtetramethylbenzol $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6Br_2(CH_3)_4$. Nadeln. Schmelzp.: 199° (JANNASCH, *B.* 8, 356); 209° (JACOBSEN, *B.* 15, 1853). Schwer löslich in kaltem Alkohol (JANNASCH).

8. **Derivate des Durols** s-$C_6H_2(CH_3)_4$. **Monobromdurol** $C_{10}H_{13}Br = C_6HBr(CH_3)_4$. *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Durol, bei 0°, mit Brom, lässt 12 Stunden stehen und destillirt dann mit Wasser, wobei zunächst Bromdurol und später Dibromdurol übergeht (GISSMANN, *A.* 216, 210). — Dünne, perlmutterglänzende Blätter aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

Dibromdurol $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6Br_2(CH_3)_4$. Lange dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199° (FITTIG, JANNASCH, *Z.* 1870, 161); 202—203° (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 515). Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heifsem.

6. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. **Derivat des Normalamylbenzols** $C_6H_5.C_5H_{11}$.

Dibromderivat $C_{11}H_{14}Br_2 = C_6H_5.C_5H_9.Br_2$ s. Phenylamylen $C_{11}H_{14}$.

2. **Derivate des Isoamylbenzols** $C_6H_5.C_5H_{11}$.

Dibromderivat $C_{11}H_{14}Br_2 = C_6H_5.C_5H_9Br_2$ s. Phenylisoamylen $C_{11}H_{14}$.

Tribromisoamylbenzol $C_{11}H_{13}Br_3 = C_6H_2Br_3.C_5H_{11}$. *Bildung.* Beim Bromiren von Isoamylbenzol erst in der Kälte und dann im Rohr bei 100° (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 161). — Nadeln. Schmelzp: 140°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

3. **Derivat des Diäthylphenylmethans** $C_6H_5.CH(C_2H_5)_2$. **Bromdiäthylphenylmethan** $C_{11}H_{15}Br = C_6H_5.CH(C_2H_5).CHBr.CH_3$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Diäthylphenylmethan (DAFERT, *M.* 4, 620). — Gelbliches, heftig riechendes Oel. Raucht an der Luft. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 77—80° bei 40 mm; spec. Gew. = 1,2834 bei 21°. Zerfällt, beim Kochen mit viel Wasser, leicht in HBr und Amenylbenzol $C_{11}H_{14}$.

4. **Derivat des Aethylisopropylbenzols** $C_2H_5.C_6H_4.C_3H_7$. **Dibromderivat** $C_{11}H_{14}Br_2 = CH_2Br.CHBr.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ s. Vinylisopropylbenzol $C_{11}H_{14}$.

5. **Derivat des m-Butyltoluols** $CH_3.C_6H_4.C_4H_9$. **Dibromderivat** $C_{11}H_{14}Br_2 = CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$ s. Tolylbutylen $C_{11}H_{14}$.

6. **Derivat des symmetrischen Diäthyltoluols** s-$CH_3.C_6H_3.(C_2H_5)_2$.

Tribromdiäthyltoluol $C_{11}H_{13}Br_3 = CH_3.C_6Br_3(C_2H_5)_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 206° (JACOBSEN, *B.* 7, 1435). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

7. **Derivat des Laurols** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3)_2$. **Tribromlaurol** $C_{11}H_{13}Br_3$. *Bildung.* Aus Laurol und Brom in der Kälte (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 149). — Nadeln. Schmelzp.: 125°. In heifsem Alkohol ziemlich löslich.

Nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 14, 93) giebt Laurol $C_{10}H_{14}$ beim Bromiren **Dibromlaurol** $C_{10}H_{12}Br_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 201°, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

8. **Derivat des Pentamethylbenzols** $C_6H(CH_3)_5$. **Brompentamethylbenzol** $C_{11}H_{15}Br = C_6Br(CH_3)_5$. *Bildung.* Aus Pentamethylbenzol und Brom, in der Kälte, in Gegenwart von etwas Jod (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 473). — Krystalle. Schmelzp.: 160,5°. Siedep.: 288—290°.

7. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

1. **Dibrom-p-Dipropylbenzol** $C_{12}H_{16}Br_2 = C_6H_2Br_2(C_3H_7)_2$. *Darstellung.* Man tropft überschüssiges Brom in abgekühltes p-Dipropylbenzol (H. KÖRNER, *A.* 216, 227). — Glänzende Nadeln oder rechteckige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48°.

2. **Tribrom-p-Isoamyltoluol** $C_{12}H_{15}Br_3 = CH_3.C_6HBr_3.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus p-Isoamyltoluol und Brom im zugeschmolzenen Rohr bei 100° (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 165). — Dickflüssige, fadenziehende Masse, löslich in sehr viel heifsem Alkohol.

3. ω_6-**Hexabromhexamethylbenzol** $C_{12}H_{12}Br_6 = C_6(CH_2Br)_6$. *Bildung.* Aus Hexamethylbenzol, Brom und etwas Wasser bei 100° (HOFMANN, *B.* 13, 1732; FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 468). — Rhombische Tafeln (aus Aethylenbromid). Schmelzp.: 227° (H.); 255° (F., C.). Fast unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2, CCl_4, Benzol.

4. **Bromide** $C_{12}H_{16}Br_2$ der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{16}$ s. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{16}$.

8. Derivat des Kohlenwasserstoffes $C_{13}H_{20}$.

Dibromid des Isopropylbutenylbenzols $C_{13}H_{18}.Br_2$ s. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{18}$.

9. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$.

1. **Derivat des Oktylbenzols** $C_6H_5.C_8H_{17}$. **Bromoktylbenzol** $C_{14}H_{21}Br = C_6H_4Br.C_8H_{17}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Oktylbenzol mit Bromwasser (SCHWEINITZ, *B.* 19, 642). — Flüssig. Siedep.: 285—290°.

2. **Derivate des Tetraäthylbenzols** $C_6H_2(C_2H_5)_4$. **Bromtetraäthylbenzol** $C_{14}H_{21}Br = C_6HBr(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Beim Bromiren von in Eisessig gelöstem Tetraäthylbenzol (GALLE, *B.* 16, 1745). — Flüssig. Siedep.: 284°.

Dibromtetraäthylbenzol $C_{14}H_{20}Br_2 = C_6Br_2(C_2H_5)_4$. Prismen. Schmelzp.: 74,5°. Siedet oberhalb 330° unter geringer Zersetzung (GALLE). Leicht löslich in Alkohol.

D. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Jod wirkt nicht direkt substituirend auf die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} ein. Um in diesen Wasserstoff gegen Jod auszutauschen, erhitzt man die Kohlenwasserstoffe mit

Jod und Jodsäure auf 200—240°. Die Einwirkung geschieht nach der Gleichung: $5C_6H_6 + 4J + HJO_3 = 5C_6H_5J + 3H_2O$ (KEKULÉ, *A.* 137, 161). Jodbenzol kann sehr leicht dargestellt werden durch Erwärmen von Benzol mit Jod und trockenem Eisenchlorid, im Rohr, auf 100° (LOTH. MEYER, *A.* 231, 195). Jodderivate werden ebenfalls erhalten, wenn man in Nitro-, resp. Amidoderivaten die NO_2- (oder NH_2-)Gruppe gegen Jod auswechselt (s. Diazoderivate $C_nH_{2n-7}N_2.R$). In gleicher Weise entstehen die Chlorjod-, Bromjodderivate u. s. w.

1. Derivate des Benzols C_6H_6.

1. **Jodbenzol** C_6H_5J. *Bildung.* Aus Phenol $C_6H_5(OH)$ und PJ_3 (SCRUGHAM, *A.* 92, 318). Beim Erhitzen von Natriumbenzoat mit Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 349; 1862, 251). Beim Erhitzen von Benzol mit Kaliumjodat und verdünnter Schwefelsäure im Rohr (PELTZER, *A.* 136, 197). Aus Anilin durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod (GRIESS, *J.* 1866, 447). — *Darstellung.* Man tröpfelt Chlorjod auf Benzol, das mit wenig Chloraluminium versetzt ist (GREENE, *Bl.* 36, 234). Aus Benzol, Jod und etwas $FeCl_3$ bei 100° (s. oben). — Flüssig. Siedep.: 188,2° (kor.) (KEKULÉ); 190—190,5° (KÖRNER, PATERNÒ, *J.* 1872, 588). Spec. Gew. = 1,833 bei 15° (KEKULÉ). Siedep.: 187,5—188° bei 754,5 mm; spec. Gew. = 1,8578 bei 0°/4°; 1,8403 bei 11°/4°; 1,7732 bei 56,8°/4°; 1,7374 bei 79,2°/4°; 1,6486 bei 135,5°/4°; 1,5612 bei 188°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 564). Wird in alkoholischer Lösung von Natriumamalgam leicht in Benzol übergeführt. Festes Aetzkali ist bei 250° ohne Wirkung. Liefert beim Erwärmen mit Chloraluminium: Benzol, isomere Dijodbenzole, HCl und Jod (DUMREICHER, *B.* 15, 1868).

Dichlorid $C_6H_5J.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Thl. Jodbenzol in 2—4 Thln. $CHCl_3$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 33, 155). — Gelbe Nadeln. Verliert bereits bei 80° Chlor; bei 120° hinterbleibt Jodbenzol. Unzersetzt löslich in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Wenig löslich in Aether, CS_2 und Ligroïn. Löst sich in Alkohol unter Abspaltung von Jodbenzol. Scheidet aus einer wässerigen Jodkaliumlösung sofort Jod aus. Scheidet aus Aethyljodid Jod aus, wirkt aber, selbst beim Kochen, nicht auf Aethylbromid ein.

2. **Dijodbenzol** $C_6H_4J_2$. a. o-Dijodbenzol. *Bildung.* Aus o-Jodnitrobenzol durch Ersetzen der NO_2-Gruppe durch Jod (KÖRNER, *J.* 1875, 318). — Krystallisirt leicht und siedet höher als p- oder m-Dijodbenzol.

b. m-Dijodbenzol. *Bildung.* Aus m-Jodanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KÖRNER). Aus m-Dijodanilin durch Elimination von NH_2 (RUDOLPH, *B.* 11, 81). — Rhombische Tafeln (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 40,4°; Siedep.: 284,7° bei 756,5 mm (K.). Schmelzp.: 36,5° (RUDOLPH).

c. p-Dijodbenzol. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzol mit Jod und Jodsäure (KEKULÉ). Aus Natriumbenzoat und Chlorjod (SCHÜTZENBERGER). Aus p-Jodanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KEKULÉ, *Z.* 1866, 688). — Blättchen. Schmelzp.: 129,4° (KÖRNER, *J.* 1875, 357). Siedep.: 285° (kor.) (KEKULÉ).

3. **Trijodbenzol** a-$C_6H_3J_3$. *Bildung.* Aus Benzol, Jod und Jodsäure (KEKULÉ). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 76°. Sublimirbar.

4. **Chlorjodbenzol** C_6H_4ClJ. a. o-Chlorjodbenzol. *Bildung.* Aus o-Chloranilin durch Einführung von Jod an die Stelle von NH_2. — Siedep.: 229—230° (BEILSTEIN, KURBATOW); über 233° (KÖRNER). Spec. Gew. = 1,928 bei 24,5° (B., K.).

b. p-Chlorjodbenzol. *Bildung.* Aus p-Chloranilin durch Einführung von Jod an die Stelle von NH_2, oder ebenso aus p-Jodanilin durch Einführung von Cl an die Stelle von NH_2 (GRIESS, *J.* 1866, 455). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 56° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 33). Siedep.: 227,6° bei 751,3 mm (KÖRNER, *J.* 1875, 319).

5. **Bromjodbenzol** C_6H_4BrJ. a. o-Bromjodbenzol. Flüssig. Siedep.: 257,4° bei 754,4 mm (KÖRNER).

b. m-Bromjodbenzol. *Bildung.* Aus m-Bromanilin oder aus m-Jodanilin (KÖRNER). — Siedep.: 252° bei 754,4 mm. Liefert beim Nitriren zwei Bromjodnitrobenzole.

c. p-Bromjodbenzol. *Bildung.* Aus p-Brom- oder p-Jodanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod, resp. Brom (GRIESS, *J.* 1866, 452 u. 456). — Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 92°. Siedep.: 251,5° bei 754,4 mm (KÖRNER). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) bildet wesentlich p-Bromnitrobenzol, während o- und m-Bromjodbenzol dadurch in Bromjodnitrobenzol übergehen.

Dichlorid $C_6H_4BrJ.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von p-Bromjodbenzol in $CHCl_3$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 33, 158). — Gelbe Nadeln oder Säulen. Verliert bei 119—120° das Chlor. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol; löslich in CS_2, fast unlöslich in kaltem Ligroïn.

6. **Tribromjodbenzol** $C_6H_2Br_3J$. a. a-Tribromderivat ($Br_3 : J = 1:3:4:6$). Schmelzp.: 165° (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 33, 159).

Dichlorid $C_6H_2Br_3J.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von a-Tribromjodbenzol in $CHCl_3$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 33, 159). — Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig, schwieriger in Ligroïn.

b. s-Tribromderivat (Br : Br : J : Br = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln von s-Tribromdiazobenzolnitrat mit HJ (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] 27, 119). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103,5°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

2. Jodderivate des Toluols C_7H_8.

1. **Jodtoluol** $C_7H_7J = C_6H_4J.CH_3$. a. o-Jodtoluol. *Bildung.* Aus o-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 347). — *Darstellung:* MABERY, ROBINSON, *Am.* 4, 101. — Flüssig. Siedep.: 204°; 211° (i. D.) (KEKULÉ, *B.* 7, 1007). Spec. Gew. = 1,697 bei 20°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu o-Jodbenzoësäure oxydirt; giebt mit Chlorameisenester und Natrium o-Toluylsäure (KEKULÉ).

b. m-Jodtoluol. *Bildung.* Aus m-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Flüssig. Siedep.: 204°; spec. Gew. = 1,698 bei 20°. Giebt mit Chromsäuregemisch keine Säure.

c. p-Jodtoluol. *Bildung.* Aus p-Toluidin durch Einführung von Jod an die Stelle von NH_2 (KÖRNER, *Z.* 1868, 327). — Blättchen. Schmelzp.: 35°; Siedep.: 211,5°. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Jodbenzoësäure oxydirt.

d. Benzyljodid $C_6H_5.CH_2J$. *Bildung.* Aus Benzylalkohol und Jodphosphor (CANNIZZARO, *Gm.* 6, 38). Wird leichter rein erhalten, wenn Benzylchlorid drei Wochen lang mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) in Berührung bleibt (LIEBEN, *J.* 1869, 425). — *Darstellung.* Aus Benzylchlorid und HJ nach LIEBEN. Man erhitzt 20—30 Minuten lang Benzylchlorid mit KJ und Alkohol, fällt die Lösung mit Wasser und bringt das gefällte Benzyljodid in ein Kältegemisch. Die erstarrte Masse wird abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt (V. MEYER, *B.* 10, 311; KUMPF, *A.* 224, 126). — Krystallinisch. Schmelzp.: 241°. Zersetzt sich völlig beim Sieden. Spec. Gew. = 1,7335 bei 25°. Wenig löslich in CS_2 bei 0°. Wirkt äufserst heftig zu Thränen reizend. Salpetrigsaures Silber erzeugt Bittermandelöl und Benzoësäure, aber keinen Salpetrigester (RENESSE, *B.* 9, 1454; vgl. BRUNNER, *B.* 9, 1744).

2. **Chlorjodtoluol** $C_7H_6ClJ = C_6H_3ClJ.CH_3$. a. α-Chlorjodtoluol. *Bildung.* Aus α-Chlornitrotoluol durch Ersatz der NO_2-Gruppe durch Jod (WROBLEWSKY, *A.* 168, 210). — Erstarrt nicht bei — 14°. Siedep.: 242—243°; spec. Gew. = 1,716 bei 17°.

b. β-Chlorjodtoluol. *Bildung.* Aus β-Chlornitrotoluol wie die α-Verbindung (WROBLEWSKY). — Erstarrt bei + 10°. Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,770 bei 19,5°.

c. Chlor-o-Jodtoluol. *Bildung.* Aus gechlortem o-Toluidin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 82). — Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,702 bei 49°.

3. **Bromjodtoluol** $C_7H_6BrJ = C_6H_3BrJ.CH_3$. a. m-Brom-o-Jodtoluol [(CH_3 : Br : J = 1 : 2 : 3 (5)] (?). *Bildung.* Aus m-Brom-o-Toluidin (WROBLEWSKY, *A.* 168, 164). — Flüssig. Siedep.: 260°; spec. Gew. = 2,139 bei 18°.

b. m-Brom-p-Jodtoluol (CH_3 : Br : J = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus m-Brom-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (WROBLEWSKY, *A.* 168, 159). — Siedep.: 265°; spec. Gew. = 2,044 bei 20°. Giebt ein bei 118° schmelzendes Mononitroderivat.

c. Jodbenzylbromide p-$C_6H_4J.CH_2Br$. 1. o-Jodbenzylbromid. *Darstellung.* Man behandelt o-Jodtoluol bei 200° mit Brom, destillirt das Produkt in einem Strome koncentrirter Bromwasserstoffsäure, kühlt das Destillat mit Eis und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle, nach dem Abpressen, aus Ligroïn um (MABERY, ROBINSON, *Am.* 4, 101). — Lange, flache Prismen. Schmelzp.: 52—53°. Leicht löslich in Aether, heifsem Alkohol, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$; sehr wenig löslich in kaltem Ligroïn. Die Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 o-Jodbenzoësäure.

2. p-Jodbenzylbromid. *Bildung.* Beim Bromiren von p-Jodtoluol bei 115—150° (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 55). — *Darstellung:* MABERY, JACKSON, *Am.* 1, 103; 2, 205. — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78,75°. Sublimirt in Nadeln. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in heifsem; wenig löslich in kaltem Eisessig, leicht in Aether, CS_2 und Benzol. Wird von Chromsäuregemisch sehr schwer angegriffen.

4. **Dibromjodtoluol** $C_7H_5Br_2J = C_6H_2Br_2J.CH_3$($CH_3$: Br : J : Br = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus zweifach-gebromtem p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (WROBLEWSKY,

A. 168, 190). Aus m-Brom-m-Nitro-p-Toluidin ($CH_3 : Br : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$) durch Austausch von NH_2 gegen Jod und dann von NO_2 gegen Brom (W., *A.* 192, 209). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 86°; Siedep.: 270°. Giebt ein bei 69° schmelzendes Mononitroderivat.

Dibromdijodtoluol $C_7H_4Br_2J_2 = C_6HBr_2J_2.CH_3$($CH_3 : Br_2 : J_2 = 1 : 3,5 : 2,4$). *Bildung.* Aus nitrirtem Dibromjodtoluol durch Austausch von NO_2 gegen Jod (W., *A.* 192, 212). — Prismen. Schmelzp.: 68°. In Alkohol schwer löslich; mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt ein bei 129° schmelzendes Mononitroderivat.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivat des Aethylbenzols** $C_6H_5.C_2H_5$. **Styroljodid** $C_8H_8J_2 = C_6H_5.CHJ.CH_2J$. *Bildung.* Beim Schütteln von Styrol mit einer koncentrirten Lösung von Jod in Jodkalium (BERTHELOT, *Bl.* 6, 295; 7, 277). — Krystalle. Leicht löslich in Aether. Sehr unbeständig. Zersetzt sich rasch in Jod und Metastyrol.

2. **Derivat des o-Xylols.** ω_2**-Dijodxylol** (Xylylenjodid) $C_8H_8J_2 = C_6H_4(CH_2J)_2$. *Bildung.* Durch Kochen von o-Xylylendibromid $C_6H_4(CH_2Br)_2$ mit alkoholischem Jodkalium oder besser durch Kochen von o-Phtalylalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor (LESER, *B.* 17, 1826). — Gelbliche Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 109—110°.

3. **Derivat des p-Xylols.** ω_2**-Dijodxylol** (Tolylenjodid) $C_8H_8J_2 = p\text{-}C_6H_4(CH_2J)_2$. *Bildung.* Beim Aufkochen von p-Tolylenalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (GRIMAUX, *Z.* 1870, 395). — Feine Nadeln. Schmilzt gegen 170° unter beginnender Zersetzung. Schwer mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Aether, löslich in siedendem Alkohol und $CHCl_3$.

4. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **p-Jodpropylbenzol** $C_9H_{11}J = C_6H_4J.C_3H_7$. *Bildung.* Aus p-Amidopropylbenzol durch Austausch von NH_2 gegen Jod (LOUIS, *B.* 16, 110). — Flüssig. Siedep.: 250°. Mäfsig löslich in Weingeist, leicht in Aether. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure p-Jodbenzoësäure.

2. **p-Jodisopropylbenzol** $C_9H_{11}J = C_6H_4J.C_3H_7$. *Bildung.* Aus p-Amidoisopropylbenzol $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$ durch Austausch von NH_2 gegen Jod (LOUIS, *B.* 16, 114). — Flüssig. Siedep.: 234°. Liefert bei der Oxydation p-Jodbenzoësäure.

5. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

p-Jodisobutylbenzol $C_{10}H_{13}J = C_6H_4J.C_4H_9$. *Bildung.* Aus p-Amidoisobutylbenzol durch Austausch von NH_2 gegen Jod (PAHL, *B.* 17, 1233). — Flüssig. Siedep.: 255—256° (kor.). Wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu p-Jodbenzoësäure oxydirt.

6. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

Jodisobutyltoluol $C_{11}H_{15}J = C_4H_9.C_6H_3J.CH_3$($CH_3 : J : C_4H_9 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Aus Isobutyl-o-Toluidin $C_4H_9.C_6H_3(NH_2).CH_3$ durch Austausch von NH_2 gegen Jod (EFFRONT, *B.* 17, 2325). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 34—35°; Siedep.: 264—265°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von CrO_3 und Eisessig total zerstört. Mit verdünnter HNO_3 entsteht bei 200° Nitrotolylisobuttersäure $CH_3.C_6H_3(NO_2).C_3H_6.CO_2H$; mit einer stärkeren Säure (spec. = 1,25) erhält man bei 200° Nitrotolylpropionsäure $C_7H_6(NO_2).C_2H_4.CO_2H$.

7. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$.

1. **p-Jodnormaloktylbenzol** $C_{14}H_{21}J = C_6H_4J.C_8H_{17}$. *Bildung.* Aus p-Amidonormaloktylbenzol $NH_2.C_6H_4.C_8H_{17}$ durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (BERAN, *B.* 18, 136). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedep.: 318—320°. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig p-Jodbenzoësäure.

2. **p-Jodsekundäroktylbenzol** $C_{14}H_{21}J = C_6H_4J.C_8H_{17}$. *Bildung.* Aus p-Amidosekundäroktylbenzol $NH_2.C_6H_4.C_8H_{17}$ durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (BERAN, *B.* 18, 142). — Flüssig. Siedep.: 304—305°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Eisessig. Wird durch CrO_3 und Eisessig zu p-Jodbenzoësäure oxydirt.

Die **Cyanderivate** $C_nH_{2n-7}CN$, $C_nH_{2n-8}(CN)_2$ der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} sind als Säurenitrile bei den entsprechenden Säuren beschrieben.

E. Nitrosoderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Nitrosobenzol $C_6H_5(NO)$ (?). *Bildung.* Wurde bis jetzt nur in Lösung erhalten. Entsteht beim Versetzen einer Lösung von Quecksilberphenyl $Hg(C_6H_5)_2$ in Benzol mit einer Benzollösung von NOBr, NOCl oder am besten $2NOCl.SnCl_4$ (BAEYER, *B.* 7, 1638). $Hg(C_6H_5)_2 + NOBr = C_6H_5(NO) + Hg.C_6H_5Br$. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Zinndiphenylchlorid, wobei aber hauptsächlich Zinntriphenylchlorid entsteht. (ARONHEIM, *B.* 12, 510). $Sn(C_6H_5)_2Cl_2 + N_2O_3 = SnOCl_2 + 2C_6H_5(NO)$. Destillirt man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasserdampf, so geht eine grüne Flüssigkeit über, von scharfem Geruche, die mit Zinn und Salzsäure Anilin bildet und beim Erwärmen mit essigsaurem Anilin viel Azobenzol $(C_6H_5N)_2$ erzeugt.

F. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Alle Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, aufser C_6R_6, lösen sich in koncentrirter Salpetersäure unter Bildung von Nitroderivaten. Auf Zusatz von Wasser werden diese ausgefällt. Je koncentrirter die Salpetersäure ist, um so leichter und reichlicher erfolgt die Auflösung des Kohlenwasserstoffes. Man wendet daher meist eine Säure vom spec. Gew. = 1,50—1,52 an. In der Kälte entstehen vorzugsweise Mononitroderivate, beim Kochen Dinitroderivate. Zur Darstellung von Trinitroderivaten wendet man ein Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und 2 Thln. Vitriolöl an. Je mehr Wasserstoff im Benzol durch Alkoholradikale vertreten ist, um so leichter und weiter geht die Nitrirung. So gelingt es, beim Operiren unter gewöhnlichem Druck, im Benzol nur zwei H-Atome zu vertreten, im Toluol lassen sich — aber schwer — drei H-Atome vertreten, vom Xylol C_8H_{10}, Mesitylen $C_6H_3(CH_2)_3$ u. s. w. werden leicht Trinitroderivate erhalten Aus diesem Grunde wendet man zur Darstellung von Nitrotoluol oder Nitroxylol eine etwas schwächere Salpetersäure an, als für Nitrobenzol.

Die beim Behandeln von Benzol u. s. w. mit Salpetersäure gebildeten Mengen Nitrobenzol hängen ab von der Koncentration der Säure. Je stärker diese ist, um so rascher und vollständiger verläuft die Nitrirung, doch kann auch mit wässeriger Säure, bei genügend langer Einwirkung, eine völlige Nitrirung erfolgen. Es existirt aber für die wässerige Säure eine Grenze der Einwirkung. Wendet man auf 5 ccm Benzol ein Gemisch aus 10 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) und 50 ccm Wasser an, so wird, selbst nach 120stündigem Erhitzen (im zugeschmolzenen Rohr) auf 100°, keine Spur Nitrobenzol gebildet (SPINDLER, *A.* 224, 283). Brombenzol (und auch Bromtoluol) wird leichter nitrirt als Benzol, dafür schwächt aber Wasserzusatz die nitrirende Wirkung der Salpetersäure viel bedeutender bei Brombenzol als bei Benzol.

Die Mononitroderivate sind mit Wasserdämpfen flüchtig und sieden gröfstentheils unzersetzt. — Dinitroderivate sind nicht flüchtig. Diejenigen Dinitroderivate, deren Nitrogruppen benachbart gelagert sind, wechseln beim Kochen mit Natron leicht eine Nitrogruppe gegen OH aus (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 1828). $o\text{-}C_6H_4(NO_2)_2 + NaOH = o\text{-}C_6H_4(NO_2)(OH) + NaNO_2$. Beim Behandeln mit NH_3 erfolgt Austausch einer Nitrogruppe gegen NH_2. Einige Dinitroderivate verbinden sich mit (aromatischen) Kohlenwasserstoffen. — Die Trinitroderivate verbinden sich direkt (ganz wie das Trinitrophenol) mit (aromatischen) Kohlenwasserstoffen (Naphtalin u. s. w.). Sie bilden auch Additionsprodukte mit Basen (Anilin), doch scheint diese Fähigkeit nur den Trinitroderivaten mit symmetrischer Lagerung der Nitrogruppen — das Trinitromesitylen ausgenommen — zuzukommen. Trinitroderivate mit unsymmetrisch gelagerten Nitrogruppen tauschen, beim Behandeln mit Basen (Anilin, NH_3), eine Nitrogruppe gegen einen Basenrest aus (HEPP, *A.* 215, 372). $a\text{-}C_6H_3(NO_2)_3 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_6H_5 + HNO_2$. Die Konstitution der Di- und Trinitroderivate lässt sich häufig ableiten aus der Konstitution der aus ihnen, durch Reduktion, erhaltenen Di- und Triamidoderivate.

Chlor-, Brom- und Jodderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} verhalten sich gegen Salpetersäure fast wie die freien Kohlenwasserstoffe. Die Stellung der neu eintretenden Nitrogruppe ergiebt sich aus dem S. 10 Gesagten. Man erhält also, z. B. beim Auflösen von Chlorbenzol C_6H_5Cl in konzentrirter Salpetersäure, o- und p-Chlornitrobenzol. Um Chlor oder Brom in ein Nitroderivat (z. B. Nitrobenzol) einzuführen, bedarf es der Beihülfe eines Haloïdüberträgers, wozu sich am besten Eisenchlorid eignet. Nitroderivate zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden Bromderivate und diese einen höheren als die korrespondirenden Chlorderivate (PETERSEN, *B.* 7, 59).

Ueber Bildung und Verhalten der Nitroderivate (namentlich gegen Reduktionsmittel) siehe S. 112.

1. Nitroderivate des Benzols C_6H_6.

1. **Nitrobenzol** $C_6H_5.NO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzol mit koncentrirter Salpetersäure (MITSCHERLICH, *Berz. Jahresb.* 15, 429). — *Darstellung.* Bei der Darstellung im Grofsen lässt man in Benzol ein Gemenge von 100 Thln. Salpetersäure und 115 Thln. Vitriolöl einfliefsen. Man wäscht mit Wasser und Alkali und rektificirt. Durch Destillation mit Wasser kann zunächst unangegriffenes Benzol abgetrieben werden. — Gelbe Flüssigkeit. Erstarrt bei + 3° zu Nadeln (MITSCHERLICH). Latente Schmelzwärme = 22,30 Cal. (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 161). Siedep.: 205° bei 730 mm (STÄDELER, *J.* 1865, 409); 209,4° bei 745,4 mm (BRÜHL, *A.* 200, 188). Siedep.: 84,5° bei 8,66 mm; 95° bei 16,68 mm; 108° bei 32,84 mm; 116,4° bei 51 mm; 121,3° bei 76 mm (KAHLBAUM, *Siedetemperatur und Druck,* 88). Spec. Gew. = 1,2002 bei 0°, = 1,1866 bei 14,4° (KOPP, *A.* 98, 369). Wird von Chlor und Brom bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. In Gegenwart von Jod oder Antimonchlorid entsteht m-Chlornitrobenzol, neben sehr wenig p-$C_6H_4Cl(NO_2)$. Beim Erhitzen mit Brom auf 250° entsteht wesentlich Tetrabrombenzol (KEKULÉ, *A.* 137, 169). Koncentrirte Salzsäure führt bei 245° das Nitrobenzol in Dichloranilin über; Bromwasserstoffsäure erzeugt bei 185—190° Di- und Tribromanilin. Jodwasserstoffsäure reducirt schon bei 104° zu Anilin (BAUMHAUER, *A. Spl.* 7, 204). Beim Erhitzen mit (3 Thln.) Aethylsulfid auf 160—180° entstehen bei 198° bis oberhalb 240° siedende Basen (Aethylanilin, Diäthylanilin) (KLINGER, *B.* 16, 946). Die alkoholische Lösung des reinen Nitrobenzols bleibt auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge farblos, enthält es aber Spuren Dinitrothiophens, so wird die Lösung roth (V. MEYER, STADLER, *B.* 17, 2780). — Nitrobenzol ist giftig (BACCHETTI, *J.* 1856, 607), seine Homologen aber nicht, weil Diese (z. B. p-Nitrotoluol) im Organismus zu Säuren oxydirt werden, was beim Nitrobenzol nicht möglich ist (JAFFÉ, *B.* 7, 1673).

Seines an Bittermandelöl erinnernden Geruches wegen wird Nitrobenzol in der Parfümerie verwendet („Mirbanessenz").

Verbindung $C_6H_5(NO_2).2CrO_2Cl$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von (1 Thl.) CrO_2Cl_2 mit (3—4 Thln.) Nitrobenzol (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 272). — Braune Masse; giebt mit Wasser Nitrochinon.

2. **Dinitrobenzol** $C_6H_4N_2O_4 = C_6H_4(NO_2)_2$. Die m-Struktur des gewöhnlichen Dinitrobenzols ergiebt sich aus seinen verschiedenen Bildungsweisen und ganz bestimmt aus seinem Uebergange in m-Phenylendiamin, über dessen Konstitution kein Zweifel sein kann (WURSTER, *B.* 7, 148, 213). m-Dinitrobenzol entsteht, aufser durch Nitriren von Benzol, aus m-Dinitranilin durch Elimination der NH_2-Gruppe (RUDNEW, *Z.* 1871, 203), aus α- und β-m-Dinitrophenol durch Elimination der HO-Gruppe (SALKOWSKY, *A.* 174, 270).

a. o-Dinitrobenzol. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben m- und wenig p-Nitrobenzol, beim Nitriren von Benzol (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 1372; KÖRNER). — *Darstellung.* Benzol wird in ein Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und rauchender Salpetersäure, ohne abzukühlen, einfliefsen gelassen und dann kurze Zeit gekocht. Man fällt mit Wasser, presst ab und krystallisirt aus Alkohol um. Die Krystalle sind reines m-$C_6H_4(NO_2)_2$, die Mutterlauge scheidet, bei einigem Stehen, Krystalle von p-Dinitrobenzol ab, die man durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol reinigt. Die Mutterlauge vom p-Dinitrobenzol wird destillirt, wobei noch etwas m-Dinitrobenzol ausfällt. Die späteren Krystallisationen reinigt man durch Umkrystallisiren aus 25 procentiger Essigsäure (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 870; KÖRNER). Zur Trennung des m- und p-Dinitrobenzols vom o-Dinitrobenzol vermischt man 100 g von diesem mit $1^1/_2$ l auf 40° erwärmtem Alkohol und fügt 40 g KCN (von 96—98 %), gelöst in wenig Wasser, hinzu. Nach beendeter Reaktion destillirt man den Alkohol ab und kocht den Rückstand mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35), bis die Lösung nur schwach bräunlich ist. Dann fällt man mit Wasser und destillirt den Niederschlag mit Wasserdämpfen (LOBRY, R. 2, 239).

Nadeln (aus Wasser oder Essigsäure) oder monokline (BODEWIG; WICKEL, *J.* 1884, 464) Tafeln (aus Alkohol, $CHCl_3$). Schmelzp.: 117,9°. 100 Thle. Alkohol (99,4 %) lösen 3,8 Thle. bei 24,8° und 33 Thle. bei Siedehitze (KÖRNER, *J.* 1875, 331). Wenig löslich in heifsem Wasser [(Unterschied von p-$C_6H_4(NO_2)_2$]. Bei der Reduktion entsteht o-Phenylendiamin. Beim Kochen mit Natronlauge wird o-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)(OH)$ gebildet; mit alkoholischem Ammoniak entsteht o-Nitranilin (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1155). Alkoholisches Cyankalium wirkt, selbst beim Kochen, nicht ein.

b. m-Dinitrobenzol (Gewöhnliches). Beim Kochen von Nitrobenzol mit rauchender Salpetersäure (DEVILLE, *A. ch.* [3] 3, 187) oder besser mit Salpeterschwefelsäure (MUSPRATT, HOFMANN, *A.* 57, 214). — *Darstellung.* Man löst 1 Vol. Benzol in 2 Vol. Sal-

petersäure (spec. Gew. = 1,52), unterstützt gegen Ende der Reaktion die völlige Lösung durch Erwärmen und giefst, nach dem Erkalten, 3,3 Vol. Vitriolöl hinzu. Man kocht auf, lässt erkalten und fällt mit Wasser. Zur Reinigung wird der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 43).

Dünne, rhombische Tafeln (BODEWIG, *J.* 1876, 375). Schmelzp.: 89,9° (KÖRNER, *J.* 1875, 331); 89,72° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Siedet unzersetzt bei 297° (kor.) (V. MEYER, STADLER, *B.* 17, 2649). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei t° = 1,369—0,000 995 (t — 89,1) — 0,000 006 13 (t — 89,1°) (R. SCHIFF, *A.* 223, 259). 100 Thle. Alkohol (von 99,3 %) lösen 5,9 Thle bei 24,6° (KÖRNER). Beim Ersatz der Nitrogruppen durch Brom entsteht m-Dibrombenzol (WURSTER, GRUBENMANN, *B.* 7, 416). Beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium entstehen m-Nitranilin und Nithialin $C_{12}H_{16}N_4S_4O$ (s. m-Phenylendiamin). Alkoholisches Cyankalium erzeugt das Nitril einer alkylirten o-Nitrosalicylsäure $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CN$. Wendet man Holzgeist und KCN an, so resultirt das analoge Nitril $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CN$ (LOBRY, *R.* 2, 205). Die alkoholische Lösung des völlig reinen Dinitrobenzols bleibt auf Zusatz eines Tropfens Kalilauge farblos; ist demselben eine Spur Dinitrothiophen beigemengt, so färbt sich die Lösung roth (V. MEYER, STADLER, *B.* 17, 2780). Giebt mit rothem Blutlaugensalz und Natron etwas (v)- und sehr wenig (a)-m-Dinitrophenol, wird aber von diesem Oxydationsmittel viel langsamer angegriffen, als (s)-Trinitrobenzol. Nitrobenzol wird von rothem Blutlaugensalz und Kali überhaupt nicht oxydirt (HEPP, *A.* 215, 356).

c. p-Dinitrobenzol. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzol (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 870). — *Darstellung.* S. o-Dinitrobenzol. — Monokline Nadeln (BODEWIG). Schmelzp.: 171—172°. Sublimirt sehr leicht. In kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, schwerer als m-Dinitrobenzol. Geht bei der Reduktion in p-Phenylendiamin über. Bildet mit Naphtalin eine in Alkohol sehr schwer lösliche Verbindung (Trennung von m-Dinitrobenzol) (HEPP, *A.* 215, 361). Wird von alkoholischem Cyankalium erst beim Kochen angegriffen.

3. **Trinitrobenzol** $C_6H_3N_3O_6 = C_6H_3(NO_2)_3$. a. a-Trinitrobenzol ($NO_2 : NO_2 : NO_2$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Kochen von p-Dinitrobenzol mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (HEPP, *A.* 215, 361). Wurde bis jetzt nicht frei von p-Dinitrobenzol erhalten. Liefert mit alkoholischem Ammoniak leicht (a)-m-Dinitranilin; mit Alkohol und Anilin entsteht Dinitrodiphenylamin $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_6H_5)$ (Schmelzp.: 153°). Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge wird (a)-m-Dinitrophenol gebildet.

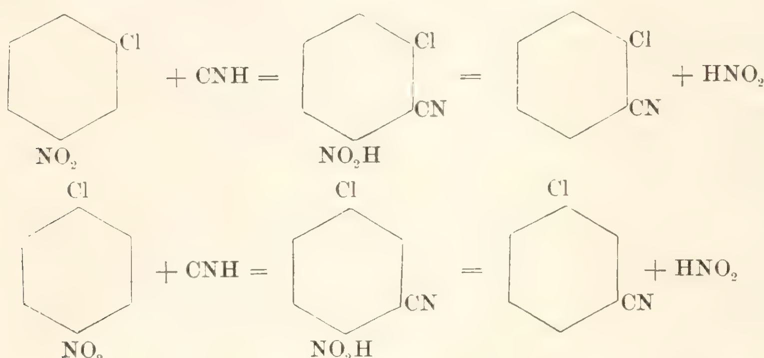
b. s-Trinitrobenzol ($NO_2:NO_2:NO_2$ = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Je 40 g m-$C_6H_4(NO_2)_2$ werden mit 300 g krystallisirter, rauchender Schwefelsäure und 120 g höchst konzentrirter Salpetersäure ein Tag auf 80° und zwei Tage auf 120° erhitzt (HEPP, *A.* 215, 345). Man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag erst mit Wasser und dann mit verdünnter Sodalösung und krystallisirt aus Alkohol um. Das in der Mutterlauge bleibende Trinitrobenzol fällt man mit Anilin aus und zerlegt die gefällte Anilinverbindung durch HCl. Entsteht, neben CO_2, beim Erhitzen von s-Trinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure auf 180° (CLAUS, BECKER, *B.* 16, 1597). — Blättchen (aus Alkohol) oder rhombische Tafeln (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 394). Schmelzp.: 121—122°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Etwas löslich in siedendem Wasser. Schwer löslich in CS_2, leicht in Aether und Aceton, sehr leicht in Benzol. Kann, bei vorsichtigem Erhitzen, in kleinen Mengen sublimirt werden. Wird von Sn und HCl zu Triamidobenzol reducirt. Verbindet sich direkt mit Kohlenwasserstoffen und Anilin. Die Verbindung mit Anilin ist in kaltem Alkohol unlöslich (Trennung des Tri- vom Dinitrobenzol). Liefert bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz und Soda Pikrinsäure. Löst sich spurenweise in Kalilauge oder NH_3 mit blutrother Farbe; beim Erwärmen mit Natronlauge oder Baryt wird viel salpetrigsaures Salz gebildet. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali scheint ein nitrirtes Phenol zu entstehen. Wird von KCN heftig reducirt (HEPP).

Verbindung mit Benzol $C_6H_6.C_6H_3(NO_2)_3$. Sehr glänzende Krystalle. Verliert an der Luft rasch alles Benzol (HEPP, *A.* 215, 376).

4. **Chlornitrobenzol** $C_6H_4Cl.NO_2$. a. o-Chlornitrobenzol. *Bildung.* Entsteht, neben p-$C_6H_4Cl(NO_2)$, beim Nitriren von Chlorbenzol (SOKOLOW, *Z.* 1866, 621). Aus m-Chlor-p-Nitroanilin (Schmelzp.: 156—157°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 107). o-Nitrophenol und PCl_5 liefern kleine Mengen o-$C_6H_4Cl(NO_2)$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 231). — *Darstellung.* Die von der Darstellung des p-Chlornitrobenzols herrührenden alkoholischen Mutterlaugen werden koncentrirt und im Kältegemisch zum Erstarren gebracht. Es gelingt so aber nicht ein völlig reines Präparat herzustellen, da der Schmelzpunkt sich nur bis auf + 15° erhöhen lässt (JUNGFLEISCH, *J.* 1868, 343). — Nadeln. Schmelzp.: 32,5°; Siedep.: 243° (BEILSTEIN,

KURBATOW). Spec. Gew. = 1,368 bei 22° (flüssig) (JUNGFLEISCH). Giebt, beim Erhitzen mit Sodalösung und Natron auf 130°, o-Nitrophenol.

b. m-Chlornitrobenzol. *Bildung.* Aus m-Dinitrobenzol durch Auswechseln einer Nitrogruppe gegen Chlor (GRIESS, *J.* 1863, 424; 1866, 457). Beim Chloriren von Nitrobenzol in Gegenwart von Jod (LAUBENHEIMER, *B.* 7, 1765). — *Darstellung.* Man versetzt 200 g Nitrobenzol mit 40 g $SbCl_3$, erwärmt das Gemisch und leitet einen raschen Chlorstrom hindurch, bis der Kolben um 68 g zugenommen hat. Dann kühlt man ab, bringt durch Einwerfen eines Krystalls von m-Chlornitrobenzol die Masse zum Erstarren, saugt die flüssigen Theile ab und krystallisirt das Feste einige Male aus Alkohol um (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 102). — Rhombische Krystalle (BODEWIG, *B.* 8, 1621). Schmelzp.: 44,4°. Siedep.: 235,6° (kor.) (LAUBENHEIMER, *B.* 8, 1622). Spec. Gew. = 1,534 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). Leichtlöslich in Aether, C_6H_6, heifsem Alkohol u. s. w., weniger in kaltem Alkohol. Durch Eintauchen von geschmolzenem m-$C_6H_4ClNO_2$ in ein Kältegemisch wird der Schmelzpunktauf 23,7° herabgedrückt (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 766). Beim Erhitzen mit Cyankalium und Alkohol auf 250—270° geht m-Chlornitrobenzol in das Nitril der o-Chlorbenzoësäure über. $C_6H_4Cl(NO_2) + KCN = C_6H_4Cl.CN + KNO_2$. Ebenso entsteht aus p-$C_6H_4Cl.NO_2$ m-Chlorbenzoësäure. RICHTER (*B.* 8, 1418) erklärt diese Anomalien dadurch, dass zunächst neben der Nitrogruppe sich Blausäure anlagert:



Durch die Gegenwart des Kalis (vom KCN) wird sofort salpetrige Säure gebunden. Im o-Chlornitrobenzol ist aber eine der NO_2-Gruppe benachbarte Stelle bereits besetzt. Daher wird dieser Körper vom Cyankalium nicht angegriffen.

c. p-Chlornitrobenzol. *Bildung.* Entsteht, neben o-Chlornitrobenzol, beim Lösen von Chlorbenzol in rauchender Salpetersäure (RICHE, *A.* 121, 357). Aus p-Nitranilin durch Substitution der NH_2-Gruppe durch Chlor (GRIESS, *J.* 1866, 457). Aus p-Nitrophenol und PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 230). Aus (a)-m-Chlor-o-Nitranilin (NH_2:Cl:NO_2 = 1 : 3 : 6) durch Elimination der NH_2-Gruppe (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 105). — *Darstellung.* Man löst Chlorbenzol in kalter, rauchender Salpetersäure, fällt mit Wasser und krystallisirt aus Weingeist um. Das o-Chlornitrobenzol scheidet sich flüssig ab. — Rhombische Blätter. Schmelzp.: 83°. Siedep.: 242° bei 761 mm (JUNGFLEISCH, *J.* 1868, 343). Spec. Gew. = 1,380 bei 22°. Geht beim Erhitzen mit Sodalösung und Natron auf 130° sehr langsam in p-Nitrophenol über. Wird von einer Lösung von KOH in absolutem Alkohol bei 100—130°zu Dichlorazoxybenzol und bei 150—200° zu Dichlorazobenzol reducirt. Wendet man wässerigen Alkohol an, so entsteht wesentlich p-Nitrophenoläthyläther, neben p-Nitrophenol und Dichlorazoxybenzol. Wie alkoholisches Kali, so wirkt — aber stärker reducirend — auch eine Lösung von KOH in Allylalkohol auf p-Chlornitrobenzol ein, während mit einer Lösung von KOH in absolutem Holzgeist, neben Dichlorazoxybenzol, viel p-Nitrophenolmethyläther entsteht (WILLGERODT, *B.* 15, 1004).

5. **Chlordinitrobenzol** $C_6H_3Cl(NO_2)_2$. a. Unsymmetrisches a-Chlor-o-Dinitrobenzol (Cl:NO_2:NO_2 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Durch Nitriren von m-Chlornitrobenzol. Existirt in vier Modifikationen (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 760). — *Darstellung.* Je 40 g m-$C_6H_4Cl(NO_2)$ werden mit 200 g rauchender Salpetersäure und 200 g Vitriolöl erwärmt und nach beendeter Reaktion 25 Minuten lang gekocht. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Es scheidet sich die α-Modifikation aus. — α-Chlor-o-Dinitrobenzol krystallisirt aus Aether in grofsen monoklinen Säulen. Mit der Zeit, schneller durch Reiben oder Drücken, sofort beim Erhitzen auf 36,3° geht es in die γ-Modifikation über.

β-Chlor-o-Dinitrobenzol. Entsteht beim Schmelzen von α-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ bei 39—40° und Erkalten. Es schmilzt bei 37,1° und bildet ebenfalls monokline Prismen. Es geht nach vier Wochen völlig in die γ-Form über; rascher erfolgtdies beim Erhitzen auf 37,1°.

γ-Chlor-o-Dinitrobenzol. Wird das in Salpetersäure gelöste m-Chlornitrobenzol durch Wasser gefällt, so scheiden sich aus der wässerigen Lösung lange Nadeln der γ-Modifikation aus. Dieselbe entsteht auch aus der α- und β-Modifikation. Sie krystallisirt aus Aether in kleinen flachen (rhombischen?) Nadeln. Schmelzp.: 38,8°.

Die vierte Modifikation des Chlor-o-Dinitrobenzols ist flüssig. Sie geht durch Stehen auch in die γ-Form über.

Beim Kochen von Chlor-o-Dinitrobenzol mit Natronlauge entsteht (a)-m-Chlor-o-Nitrophenol (Schmelzp.: 38—39°). Alkoholisches Ammoniak erzeugt Chlornitranilin (NH_2:Cl:NO_2 = 1 : 3 : 6). Mit Natriumsulfit erhält man p-Chlornitrobenzolsulfonsäure.

b. Benachbartes (v)-Chlor-m-Dinitrobenzol (Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6) (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit Salpetersäure, neben a-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ (Jungfleisch). Man fällt mit Wasser, wäscht mit Wasser, dann mit kochendem Weingeist und krystallisirt aus kaltem Aether um. — Rhombische Prismen (Bodewig). Schmelzp.: 42°. Siedep.: 315°. Spec. Gew. = 1,6867 bei 16,5°. Kaum löslich in kaltem Weingeist. In Aether, C_6H_6 oder CS_2 leichter löslich als a-m-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$. Durch Berührung mit einem Krystall von a-Chlor-m-Dinitrobenzol geht v-$C_6H_3Cl(NO_2)_2$ in a-Chlor-m-Dinitrobenzol über; daher ist das v-Chlordinitrobenzol vielleicht nur eine isomere Modifikation vom a-Chlordinitrobenzol.

c. Unsymmetrisches (a)-Chlor-m-Dinitrobenzol (Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Behandeln von p- oder o-Chlornitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure (Jungfleisch, *J.* 1868, 345). Aus m-Dinitrophenol und PCl_5 (Engelhardt, Latschinow, *Z.* 1870, 232; Clemm, *Z.* 1870, 274). — Grofse rhombische Krystalle (Bodewig, *J.* 1877, 425). Schmelzp.: 50°; siedet bei 315° unter schwacher Zersetzung. Spec. Gew. = 1,697 bei 22°. Geht beim Kochen mit Soda in m-Dinitrophenol und mit Ammoniak in m-Dinitranilin über (E., L.). Liefert mit alkoholischem Trimethylamin m-Dinitrodimethylanilin (Schmelzp.: 78°) und mit Dimethylanilin m-Dinitrophenylmethylanilin (Schmelzp.: 167°) (Leymann, *B.* 15, 1233).

6. **Chlortrinitrobenzol** (Pikrylchlorid) $C_6H_2ClN_3O_6$ = $C_6H_2Cl(NO_2)_3$ (Cl:NO_2:NO_2:NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Aus Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ und PCl_5 (Pisani, *A.* 92, 326). — *Darstellung.* 100 g trockne Pikrinsäure werden mit 200 g PCl_5 gelinde erwärmt und zuletzt einige Zeit zum Sieden erhitzt. Man destillirt das meiste $POCl_3$ ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und dann mit Aether, und krystallisirt aus Alkohol oder Ligroïn um (Clemm, *J. pr.* [2] 1, 145). — Bernsteingelbe, monokline Tafeln (aus Aether) (Bodewig, *J.* 1879, 394); fast farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol. Beim Kochen mit Soda geht es in Pikrinsäure über, von Ammoniak wird es in Trinitranilin übergeführt; mit Aetzkali und Alkoholen entstehen Pikrinsäureäther. Verbindet sich, zu gleichen Molekülen, mit Naphtalin und anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Liebermann, Palm, *B.* 8, 378).

Verbindung mit Benzol $C_6H_2Cl(NO_2)_3 + C_6H_6$. Grofse, blassgelbe Säulen, die an der Luft äufserst rasch verwittern (Mertens, *B.* 11, 844).

7. **Dichlornitrobenzol** $C_6H_3Cl_2(NO_2)$. a. o-Dichlornitrobenzol (Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Durch Lösen von o-Dichlorbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und Fällen mit Wasser wird ein halbflüssiges Gemenge erhalten, das man absaugt. Der feste Theil wird aus Alkohol umkrystallisirt. Das abgesogene Oel hat ebenfalls die Zusammensetzung des Dichlornitrobenzols und repräsentirt vielleicht die isomere Form (Beilstein, Kurbatow, *A.* 176, 41). Entsteht aus den Dichlornitranilinen (NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 6 und 1 : 3 : 4 : 6) durch Austausch von NH_2 gegen Oel (Beilstein, Kurbatow, *A.* 196, 221). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 43°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210° in Chlornitranilin (Schmelzp.: 104 bis 105°) über.

b. (a-)m-Dichlornitrobenzol (Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Dichlorbenzol (Beilstein, Kurbatow, *A.* 182, 97). — *Darstellung.* Man wendet ein Gemisch von 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) und 1 Thl. Wasser an (Körner, *J.* 1875, 323). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 33°. Wird von Zinnchlorür in m-Dichloranilin übergeführt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210° entsteht m-Chlor-o-Nitranilin (Cl : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4) (Schmelzp.: 124—125°). Sodalösung ist bei 290° ohne Wirkung, mit alkoholischem Natron entsteht aber, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Chlornitrophenoläther $C_6H_3Cl(NO_2).OC_2H_5$.

c. Symmetrisches m-Dichlornitrobenzol (Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 5). *Bildung.*

Aus nitrirtem m-Dichloranilin (NH_2:Cl:Cl:NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6) (KÖRNER, *J.* 1875, 323; WITT, *B.* 7, 1604) oder aus zweifach gechlortem p-Nitroanilin (NH_2 : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 4 : 2 : 6) (WITT, *B.* 8, 143) durch Elimination der NH_2-Gruppe. — Lange dünne Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 65,4°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Alkoholisches Ammoniak ist ohne Wirkung. Zinnchlorür reducirt zu m-Dichloranilin.

d. p-Dichlornitrobenzol (Cl : Cl : NO_2 = 1 : 4 : 3). *Bildung.* Beim Lösen von p-Dichlorbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (JUNGFLEISCH). Entsteht in kleiner Menge beim Chloriren von m-Nitrobenzol, in Gegenwart von $SbCl_5$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 103). — Trikline Krystalle (aus CS_2) (BODEWIG, *J.* 1877, 424). Schmelzp.: 54,5°. Siedep.: 266°. Spec. Gew. = 1,669 bei 22° (J.). Wenig löslich in kaltem Weingeist, reichlich in heifsem oder in CS_2, C_6H_6. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in p-Chlor-o-Nitranilin (Schmelzp.: 115°) und von alkoholischem Kali in p-Chlor-o-Nitrophenol (Schmelzp.: 86°) übergeführt.

8. **Dichlordinitrobenzol** $C_6H_2Cl_2N_2O_4 = C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$. m-Dichlordinitrobenzol. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dichlorbenzol mit Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 323). — Grofse, schwach grünlichgelbe Prismen. Schmelzp.: 103°. Giebt mit Kalilösung ein Chlordinitrophenol.

b. α-p-Dichlor-m-Dinitrobenzol (Cl : Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 4 : 2 : 6). *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Dichlorbenzol mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei (α- und β-)Dichlordinitrobenzole, welche man durch Alkohol trennt. α-$C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$ ist darin weniger löslich (JUNGFLEISCH). — Kleine, monokline Blättchen (BODEWIG, *J.* 1879, 394). Schmelzp.: 104° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 234). Siedet unter schwacher Zersetzung bei 312°. Spec. Gew. = 1,7103 bei 16° (J.). Fast unlöslich in kaltem Weingeist, leichter in heifsem. Geht beim Kochen mit Soda in p-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80°) über.

c. β-p-Dichlordinitrobenzol (Cl : Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 4 : 2 : 3 oder 5). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der α-Modifikation, beim Nitriren von p-Dichlorbenzol (JUNGFLEISCH). — Monokline Nadeln (BODEWIG, *J.* 1879, 394). Schmelzp.: 101° (ENGELHARDT, LATSCHINOW). Siedep.: 318°; spec. Gew. = 1,6945 bei 16° (J.). Beim Kochen mit Soda entsteht Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 70°). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak wird Dichlornitranilin (Schmelzp.: 66,4°) gebildet (KÖRNER, *J.* 1875, 325).

9. **Trichlornitrobenzol** $C_6H_2Cl_3(NO_2)$. a. v-Trichlornitrobenzol (Cl_3 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Lösen von v-Trichlorbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 235). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 55 bis 56°. Leicht löslich in CS_2, schwer in Alkohol. Geht bei der Reduktion in v-Trichloranilin über (Schmelzp.: 67,5°). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 210° Dichlornitranilin (Cl : Cl : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4) (Schmelzp.: 162—163°).

b. Symmetrisches a-Trichlornitrobenzol (Cl_3 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Kochen von a-Trichlorbenzol mit rauchender Salpetersäure (LESIMPLE, *A.* 137, 123; vgl. VOHL, *Z.* 1867, 122). — Schiefrhombische Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 57°; Siedep.: 288°; spec. Gew. = 1,790 bei 22° (JUNGFLEISCH). Wenig löslich in kaltem Weingeist. Wird von Zinnchlorür zu Trichloranilin reducirt. Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak Dichlornitranilin (NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6).

c. Benachbartes a-Trichlornitrobenzol (Cl:Cl:Cl:NO_2 = 1 : 2 : 4 : 3). *Bildung.* Aus Dichlornitranilin (NH_2 : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 6) (Schmelzp.: 67—68°) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 232). — Nadeln. Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Beim Ersatz der NO_2-Gruppe durch Chlor wird v-Tetrachlorbenzol erzeugt.

d. s-Trichlornitrobenzol (Cl:NO_2:Cl:Cl = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Lösen von s-Trichlorbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 233). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 68°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, sehr leicht in Ligroïn und CS_2. Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak auf 230° Chlornitrophenylendiamin (NH_2 : NO_2 : NH_2 : Cl = 1 : 2 : 3 : 5).

10. a-**Trichlordinitrobenzol** $C_6HCl_3N_2O_4 = C_6HCl_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Durch mehrstündiges Erhitzen von a-Trichlorbenzol mit Salpeterschwefelsäure (JUNGFLEISCH). — Hellgelbe, nadelförmige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103,5°; Siedep.: 335°; spec. Gew. = 1,850° bei 25°. Unlöslich in kaltem Alkohol.

11. **Tetrachlornitrobenzol** $C_6HCl_4(NO_2)$. a. v-Tetrachlornitrobenzol (Cl_4:NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Lösen von v-$C_6H_2Cl_4$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 239). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 64,5°. In Alkohol schwer löslich.

b. a-Tetrachlornitrobenzol (Cl_4:NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5 : 2). *Bildung.* Aus a-$C_6H_2Cl_4$ und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (Beilstein, Kurbatow, *A.* 192, 238). — Nadeln. Schmelzp.: 21—22°. Leicht löslich in CS_2, C_6H_6 und in heifsem Weingeist.

c. s-Tetrachlornitrobenzol (Cl_4 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 5 : 6). *Bildung.* Beim Kochen von s-$C_6H_2Cl_4$ mit rauchender Salpetersäure (Jungfleisch), neben etwas Chloranil (Beilstein, Kurbatow, *A.* 192, 236). Beim Einleiten von Chlor in erwärmtes Nitrobenzol, in Gegenwart von etwas Eisenchlorid (Page, *A.* 225, 207). — Trikline Krystalle (aus CS_2) oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°; siedet unter starker Zersetzung bei 304°. Spec. Gew. = 1,744 bei 25°. Unlöslich in kaltem Weingeist. Wird von Zinnchlorür zu Tetrachloranilin reducirt.

2. **Pentachlornitrobenzol** $C_6Cl_5(NO_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pentachlorbenzol mit rauchender Salpetersäure (Jungfleisch). — Feine Nadeln (aus Weingeist), monokline Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 146°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 328°. Spec. Gew. = 1,718 bei 25°. Unlöslich in kaltem Weingeist.

3. **Bromnitrobenzol** $C_6H_4Br(NO_2)$. a. o-Bromnitrobenzol. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben p-$C_6H_7Br(NO_2)$, beim Nitriren von Brombenzol (Hübner, Alsberg, *A.* 156, 316). — *Darstellung.* Man löst Brombenzol in, auf 90—95° erwärmte, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (Walker, Zincke, *B.* 5, 114), fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um, worin o-$C_6H_4Br(NO_2)$ viel löslicher ist als die p-Verbindung. — Lange, schwach gelbliche, spiefsige Krystalle. Schmelzp.: 41—41,5°; Siedep.: 261° (i. D.) (Fittig, Mager, *B.* 7, 1179). Schmelzp.: 43,1° (Körner). Geht beim Erhitzen mit Kalilauge, im Rohr, in o-Nitrophenol über. Wird von Zinnchlorür zu o-Bromanilin reducirt. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180—190° o-Nitranilin. Löst sich augenblicklich in dem gleichen Volumen rauchender Schwefelsäure (Unterschied und Trennung des o-$C_6H_4BrNO_2$ vom p-Derivat, das in rauchender Schwefelsäure unlöslich ist) (Körner, *J.* 1875, 321).

b. m-Bromnitrobenzol. *Bildung.* Aus m-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen Br (Griess, *J.* 1863, 423). Aus p-Brom-o-Nitranilin durch Elimination von NH_2 (Wurster, *B.* 6, 1543; Wurster, Grubenmann, *B.* 7, 416). — *Darstellung.* Man erhitzt in Röhren von 150 ccm Inhalt je 25 g Nitrobenzol mit 32,5 g (über H_2SO_4 entwässertem) Brom und 1 g pulverisirtem Eisenchlorid zwölf Stunden lang auf 60—70° (Scheufelen, *A.* 231, 165). — Hellgelbe Krystallblätter (rhombische Krystalle) (Bodewig, *J.* 1877, 423). Schmelzp.: 56,4° (Körner). Siedep.: 256,5° (i. D.) (Fittig, Mager, *B.* 8, 364). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Kalilauge und alkoholischem Ammoniak kaum angegriffen (Rinne, Zincke, *B.* 7, 870).

c. p-Bromnitrobenzol. *Bildung.* Entsteht, neben o-$C_6H_4BrNO_2$, beim Lösen von Brombenzol in rauchender Salpetersäure (Couper, *A.* 104, 226). Aus p-Nitranilin durch Ersatz von NH_2 durch Br (Griess, *J.* 1863, 423). Aus Bromnitranilin (Schmelzp.: 151°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (Wurster, *B.* 6, 1544). — Nadeln. Schmelzp.: 125° (Kekulé, *A.* 137, 167); 126—127°, Siedep.: 255—256° (i. D.) (Fittig, Mager, *B.* 7, 1175). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° p-Nitranilin (Walker, Zincke, *B.* 5, 114). Beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr entsteht p-Nitrophenol und beim Erhitzen mit KCN und Alkohol auf 180—200° m-Brombenzoësäurenitril (Richter, *B.* 4, 460). Wird p-Bromnitrobenzol mit Brom auf 200—250° erhitzt, so entstehen p-Dibrombenzol, a-Tribrombenzol und s-Tetrabrombenzol (Ador, Rilliet, *J.* 1876, 370).

14. **Bromdinitrobenzol** $C_6H_3BrN_2O_4 = C_6H_3Br(NO_2)_2$. a. Brom-o-Dinitrobenzol (NO_2:NO_2:Br = 1 : 2 : 4). Beim Erhitzen von m-Bromnitrobenzol mit einem grofsen Ueberschuss an Salpeterschwefelsäure (Körner, *J.* 1875, 332). Beim Umkrystallisiren des durch Wasser gefällten Produktes aus Alkohol scheidet sich zunächst in beschränkter Menge ein anderes Bromdinitrobenzol ab, das in kleinen Blättchen krystallisirt. Die Mutterlauge davon scheidet bei niederer Temperatur grofse Tafeln von o-Bromdinitrobenzol aus. — Nadelförmige Prismen (aus Alkohol); grofse monokline (Bodewig, *J.* 1877, 424) Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 59,4°. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 180° in Bromnitranilin (NO_2 : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4) (Schmelzp.: 151,4°) übergeführt. Beim Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,135) entsteht das Bromnitrophenol (NO_2 : OH : Br = 1 : 2 : 4), neben wenig des isomeren (OH : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4) (Laubenheimer, *B.* 11, 1159).

b. Bromdinitrobenzol aus o-Dibrombenzol. *Bildung.* Das bei 158° schmelzende o-Dibromdinitrobenzol wird mit alkoholischem Ammoniak bei 100° in Bromdinitranilin umgewandelt und Dieses mit Isoamylnitrit behandelt (Austen, *B.* 8, 1183). — Schmelzp.: 87°. Wird von Ammoniak nicht angegriffen.

c. Brom-m-Dinitrobenzol (Br : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Nitriren von Brombenzol mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (Kekulé, *A.* 137, 167). Beim Nitriren in der Wärme entsteht daneben in geringer Menge ein zweites Bromdinitrobenzol

(WALKER, ZINCKE, *B.* 5, 117). — Grofse gelbe Krystalle. Schmelzp.: 72° (K.); 70,60° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Geht beim Erhitzen mit Kalilauge in m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 113—114°) und mit alkoholischem Ammoniak in m-Dinitranilin über (CLEMM, *J.* 1870, 523). Wird von Zinn und Salzsäure zu m-Phenylendiamin reducirt (ZINCKE, SINTENIS, *B.* 5, 791). Giebt mit Rhodankalium die Verbindung $C_6H_3(NO_2)_2$.SCN. — Verhalten: AUSTEN, *J.* 1876, 383.

Verbindung mit Benzol. $2C_6H_3(NO_2)_2Br.C_6H_6$. Flache Tafeln. Schmelzp.: 65°. Verliert an der Luft bald alles Benzol (SPIEGELBERG, *A.* 197, 259).

15. **Dibromnitrobenzol** $C_6H_3Br_2(NO_2)$. a. o-Dibromnitrobenzol (Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Lösen von o-$C_6H_4Br_2$ in rauchender Salpetersäure (RIESE, *A.* 164, 179). — Hellgelbe, monokline Tafeln (GROTH, *B.* 7, 1563) oder Nadeln. Schmelzp.: 58°; Siedep.: 296° (kor.). Liefert bei der Reduktion m-p-Dibromanilin. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht o-Brom-p-Nitranilin.

b. (v-)m-Dibromnitrobenzol (Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 2). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von m-Dibrombenzol (neben der isomeren Verbindung) (Schmelzp.: 61,6°) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (in der Wärme) (KÖRNER, *J.* 1875, 306). — Krystalle. Schmelzp.: 82,6°. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° in Nitrophenylendiamin über.

c. (a-)m-Dibromnitrobenzol (Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Dibrombenzol (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 176). — Trikline Krystalle (GROTH), Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 61,6° (KÖRNER). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Geht durch Reduktion in op-Dibromanilin über. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht (a-)m-Brom-o-Nitranilin. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Cyankalium auf 250° das Nitril der Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 208—209°) (RICHTER, *B.* 8, 1423).

d. (s-)m-Dibromnitrobenzol (Br : Br : NO_2 = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus Dibrom-p-Nitranilin oder Dibrom-o-Nitranilin und Salpetrigäther (KÖRNER, *J.* 1875, 307). — Sehr lange, dünne Blätter. Monokline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1877, 424). Schmelzp.: 104,5°. Wird durch Reduktion in symmetrisches Dibromanilin übergeführt.

e. p-Dibromnitrobenzol (Br : Br : NO_2 = 1 : 4 : 2). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Dibrombenzol (RICHE, BÉRARD, *A.* 133, 52). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom und etwas Eisenchlorid erst auf 60° und dann auf 80° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 169). — Blättchen oder abgeplattete Nadeln. Schmelzp.: 84° (KEKULÉ, *A.* 137, 168); 85,4° (KÖRNER); 83,49° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 200—210° wird Bromnitranilin (NH_2 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4) gebildet (MEYER, (WURSTER, *B.* 5, 632). Von Zinn und Salzsäure wird es in p-Dibromanilin (Schmelzp.: 51°) übergeführt. Mit alkoholischem Cyankalium entsteht bei 120—140° das Nitril der Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 151—152°) (RICHTER, *B.* 8, 1422).

16. **Dibromdinitrobenzol** $C_6H_2Br_2N_2O_4 = C_6H_2Br_2(NO_2)_2$. a. α-o-Dibromdinitrobenzol (Br : Br : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6) (?). *Bildung.* Bei dreistündigem Kochen von o-Dibrombenzol mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei o-Dibromdinitrobenzole, welche man durch Eisessig trennt, worin die α-Verbindung schwerer löslich ist (AUSTEN, *B.* 8, 1182). — Zolllange Nadeln. Schmelzp.: 158°. Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak Bromdinitroanilin.

b. β-o-Dibromnitrobenzol. *Bildung.* Siehe die α-Verbindung. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 120°.

c. m-Dibromdinitrobenzol. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von (a-)m-Dibromnitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure auf 100° (KÖRNER, *J.* 1875, 333). — Grünlichgelbe, lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 117,4°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit Kalilauge Bromdinitrophenol (Schmelzp.: 91,5°).

d. Das benachbarte m-Dibromnitrobenzol giebt mit Salpeterschwefelsäure ein besonderes Dibromdinitrobenzol (KÖRNER, *J.* 1875, 307).

e. α-p-Dibromdinitrobenzol (Br : NO_2 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 3 : 4) (?). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Dibrombenzol entstehen zwei isomere Dibromdinitrobenzole (AUSTEN, *B.* 9, 621). — *Darstellung.* Man löst je 250 g p-$C_6H_4Br_2$ in einem Gemisch von 800 g rauchender Salpetersäure und dem gleichen Volumen Vitriolöl und kocht 3 Stunden lang. Die mit H_2O gefällte Masse löst man in 500 g Eisessig und filtrirt nach 20-stündigem Stehen ab. In Lösung bleibt β-$C_6H_2Br_2(NO_2)_2$. Das Ungelöste wird wiederholt aus CS_2 und dann aus Eisessig krystallisirt. — Kleine Nadeln. Leicht löslich in heifsem absolutem Alkohol. Schmelzp.: 159°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr auf 100°, in p-Dibromnitranilin (Schmelzp.: 75°) über.

f. β-p-Dibromdinitrobenzol (Br : NO_2 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 6 : 4). *Bildung.* Siehe

die α-Verbindung (AUSTEN, *B.* 9, 918). — Dicke Nadeln. Schmelzp.: 99—100°. Sehr löslich in Eisessig, Alkohol und CS_2. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° p-Bromdinitroanilin (Schmelzp.: 160°) und mit Kaliumnitrit p-Bromdinitrophenol.

17. **Tribromnitrobenzol** $C_6H_2Br_3(NO_2)$. a. (v-)Nitro-a-Tribrombenzol ($Br_3 : NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 2). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von a-Tribrombenzol und bleibt beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol in der Mutterlauge (KÖRNER, *J.* 1875, 314). — Rhombische Tafeln oder Prismen (aus Aetheralkohol). Schmilzt nicht bei 187°. In Alkohol weniger löslich als die isomere Verbindung d (s. u.).

b. Nitro-v-Tribrombenzol ($Br_3 : NO_2$ = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Aus Dibrom-p-Nitranilin ($NH_2 : Br : NO_2 : Br$ = 1 : 2 : 4 : 6) (Schmelzp.: 202,5°) durch Austausch von NH_2 gegen Br oder aus Tribrom-o-Nitranilin ($NH_2 : NO_2 : Br_3$ = 1 : 2 : 4 : 5 : 6) (Schmelzp.: 161,4°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (KÖRNER, *J.* 1875, 314). — Grofse monokline (?) (LA VALLE, *J.* 1880, 477) Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 112°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt beim Reduciren ein Tribromanilin und beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° Dibrom-p-Nitranilin (Schmelzp.: 202,5°).

c. (a-)Nitro-a-Tribrombenzol ($Br_3 : NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Dibrom-o-Nitranilin ($Br : Br : NH_2 : NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 5) (Schmelzp.: 127,3°) durch Austausch von NH_2 gegen Brom (KÖRNER, *J.* 1875, 313). Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Essigsäure. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 119,5°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140° wieder das ursprüngliche Dibrom-o-Nitranilin.

d. (s-)Nitro-a-Tribrombenzol ($Br_3 : NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Erwärmen von a-Tribrombenzol mit rauchender Salpetersäure (MAYER, *A.* 137, 226). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, CS_2 und heifsem Alkohol. Schmelzp.: 93,5° (KÖRNER, *J.* 1875, 313). Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100—120° Bromnitro-p-Phenylendiamin ($NH_2 : Br : NH_2 : NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 6).

e. Nitro-s-Tribrombenzol ($Br_3 : NO_2$ = 1 : 3 : 5 : 2). *Bildung.* Beim Kochen von s-Tribrombenzol mit Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,534 (JACKSON, *B.* 8, 1172; WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1821). Nach RICHTER (*B.* 8, 1426) erhält man das Mononitroderivat, wenn man s-$C_6H_3Br_3$ mit etwas Eisessig übergiefst und dann mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) kocht. Es entsteht ferner aus Tribrom-m-Nitranilin ($NH_2 : Br : NO_2 : Br : Br$ = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) durch Elimination der NH_2-Gruppe (KÖRNER, *J.* 1875, 312). — Monokline (PANEBIANCO, *J.* 1879, 387) Prismen (aus $CHCl_3$), Prismen oder Tafeln (aus Aetheralkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 125,1°. Siedep.: 177° bei 11 mm (K.). In kochendem Alkohol schwer löslich, etwas löslich in Eisessig, leicht in Aether. Wird von Zinn und Salzsäure zu gewöhnlichem Tribromanilin (Schmelzp.: 118°) reducirt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak liefert es Bromnitro-m-Phenylendiamin ($NH_2 : NO_2 : NH_2 : Br$ = 1 : 2 : 3 : 5). Alkoholisches Cyankalium giebt selbst bei 250° kein Säurenitril (RICHTER).

18. **Tribromdinitrobenzol** $C_6HBr_3N_2O_4 = C_6HBr_3(NO_2)_2$. a. (a)-Tribromdinitrobenzol ($Br_3 : NO_2 : NO_2$ = 1 : 2 : 4 : 3 : 5) (?). *Bildung.* Aus a-Tribrombenzol und Salpeterschwefelsäure (MAYER, *A.* 137, 226). — Gelbliche monokline Schuppen (PANEBIANCO, *J.* 1879, 388). Schmelzp.: 135,5° (KÖRNER, *J.* 1875, 313). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether und CS_2. Wird von alkoholischem Ammoniak in Bromdinitrophenylendiamin übergeführt.

b. (s)-Tribromdinitrobenzol ($Br_3 : NO_2 : NO_2$ = 1 : 3 : 5 : 2 : 6). *Bildung.* Aus s-Tribrombenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (KÖRNER, *J.* 1875, 317). — *Darstellung.* Man kocht Nitro-s-Tribrombenzol (1 Thl.) mit (20 Thln.) eines Gemisches gleicher Theile rauchender Salpetersäure und krystallisirter, rauchender Schwefelsäure (WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1821). — Nadeln (JACKSON, *B.* 8, 1173). Schmelzp.: 192° (KÖRNER).

19. **Tetrabromnitrobenzol** $C_6HBr_4(NO_2)$ ($Br_4 : NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 5 : 2). *Bildung.* Aus a-Tetrabrombenzol und Salpetersäure von spec. Gew. = 1,50 (MAYER, *A.* 137, 228; RICHTER, *B.* 8, 1427). — Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol), die beim Stehen in Blättchen übergehen und dann bei 96° schmelzen. Wird die geschmolzene Substanz rasch abgekühlt, so zeigt sie den Schmelzpunkt 60°. Nach einer Stunde ist sie aber wieder in die konstant bei 96° schmelzende Modifikation übergegangen (RICHTER; vgl. LANGFURTH, *A.* 191, 202). Wird von alkoholischem Cyankalium nicht angegriffen (RICHTER, *B.* 8, 1424).

20. a-**Tetrabromdinitrobenzol** $C_6Br_4N_2O_4 = C_6Br(NO_2)BrBrBr(NO_2)$. *Bildung.* Aus a-Tetrabrombenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (RICHTER, *B.* 8, 1427). — Krystallpulver (aus Alkohol); monokline Prismen (aus Benzol) (BODEWIG, *J.* 1879, 394). Schmelzp.: 227—228°.

21. **Chlorbromnitrobenzol** $C_6H_3ClBr(NO_2)$. a. Nitro-m-Chlorbrombenzol (Br:Cl: NO_2 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Chlorbrombenzol entsteht wahrscheinlich ein Gemenge von Br : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4 und 1 : 3 : 6 (KÖRNER, *J.* 1875, 325).

b. Nitro-m-Chlorbrombenzol (Br : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6). *Bildung.* Aus (a-)m-Chlor-o-Nitranilin (Schmelzp.: 123,2°) durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Brom (KÖRNER, *J.* 1875, 327). — Schwach grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 49,5°. In Alkohol sehr löslich. Regenerirt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160°, das m-Chlornitranilin.

c. s-Chlorbromnitrobenzol (Br : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus Chlorbromnitranilin (NH_2 : NO_2 : Cl : Br = 1 : 2 : 4 : 6) (Schmelzp.: 106,4°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (KÖRNER, *J.* 1875, 327). — Lange, schmale Blätter. Schmelzp.: 82,5°.

d. p-Chlorbromnitrobenzol (Br : NO_2 : Cl = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus p-Chlorbrombenzol und Salpetersäure (KÖRNER, *J.* 1875, 327). — Krystalle. Schmelzp.: 68,6°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak p-Bromnitranilin (?).

22. **Jodnitrobenzol** $C_6H_4J(NO_2)$. a. o-Jodnitrobenzol. *Bildung.* Entsteht, neben p-Jodnitrobenzol, beim Lösen von Jodbenzol in Salpetersäure (KÖRNER, *J.* 1875, 320). Es bleibt beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol in der Mutterlauge. — Lange, flache, citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 49,4°. Leicht löslich in schwach erwärmtem Alkohol. Giebt bei der Reduktion Anilin und nur wenig o-Jodanilin.

ä. m-Jodnitrobenzol. *Bildung.* Aus m-Nitranilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (GRIESS, *Z.* 1866, 218). — Monokline Blättchen (PANEBIANCO, *J.* 1879, 388). Schmelzp.: 34° (GRIESS); 36° (KÖRNER). Siedep.: gegen 280°. — SCHÜTZENBERGER und SENGENWALD (*J.* 1862, 251) erhielten beim Erhitzen von m-nitrobenzoësaurem Natrium mit Chlorjod ein flüssiges (also offenbar unreines), bei 290° siedendes Jodnitrobenzol.

c. p-Jodnitrobenzol. *Bildung.* Aus Jodbenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (KEKULÉ, *A.* 137, 168). Aus p-Nitranilin durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Jod (GRIESS, *Z.* 1866, 218). — Schwachgelbe Nadeln. Schmelzp.: 171,5°.

Dichlorid $C_6H_4J(NO_2).Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von p-Jodnitrobenzol in $CHCl_3$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 33, 160). — Kurze, dicke, gelbe Prismen. Verliert bei 150° alles Chlor. Unlöslich in kaltem Aether, CS_2 und Ligroïn; löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in Alkohol unter Bildung von p-Jodnitrobenzol.

23. **Joddinitrobenzol** $C_6H_3JN_2O_4 = C_6H_3J(NO_2)_2$. a. v-Jod-m-Dinitrobenzol (J : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge (6—7%), neben m-Dinitrobenzol, beim Behandeln von o-Jodnitrobenzol mit Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 322). — Tief orangegelbe trikline (LA VALLE) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113,7°. In Alkohol sehr viel leichter löslich als die isomere Verbindung. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dinitranilin (Schmelzp.: 137,8°). Wird durch Reduktion in m-Phenylendiamin umgewandelt.

b. (a-)Jod-m-Dinitrobenzol (J : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus o- oder p-Jodnitrobenzol und Salpeterschwefelsäure (KÖRNER, *J.* 1875, 322). — Gelbe Blättchen; trikline Krystalle (LA VALLE, *J.* 1880, 478). Schmelzp.: 88,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge in m-Dinitrophenol über. Beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak entsteht m-Dinitranilin. Die entsprechende Chlorverbindung $C_6H_3Cl(1)(NO_2)(2)(NO_2)(4)$ wird von kaltem alkoholischem Ammoniak schon in 24 Stunden völlig zerlegt, die korrespondirende Bromverbindung erst in 8 Tagen, das (a-)Jod-m-Dinitrobenzol bleibt aber auch bei monatelanger Einwirkung theilweise unverändert.

24. **Jodtrinitrobenzol** $C_6H_2JN_3O_6 = C_6H_2J(NO_2)_3$ (J : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Aus Chlortrinitrobenzol und KJ, in Gegenwart von Alkohol (HEPP, *A.* 215, 361). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 164°. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Pikrinsäure.

25. m-**Dijodnitrobenzol** $C_6H_3J_2(NO_2)$ (J : J : NO_2 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus m-Dijodbenzol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (KÖRNER, *J.* 1875, 325). — Gelbe Blättchen; rhombische Krystalle (LA VALLE). Schmelzp.: 168,4°. Wenig löslich in Aether, sehr schwer in kaltem Alkohol. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Jodnitroanilin (J : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4).

p-Dijodbenzol giebt beim Nitriren nur p-$C_6H_4J(NO_2)$.

26. **Chlorjodnitrobenzol** $C_6H_3ClJ(NO_2)$. a. m-Chlorjodnitrobenzol (Cl : J : NO_2 = 1 : 3 : 6) (?). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Chlorjodbenzol (KÖRNER, *J.* 1875, 328).

b. m-Jod-p-Chlornitrobenzol (Cl : J : NO_2 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus m-Chlornitroanilin (Schmelzp.: 123,2°) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KÖRNER, *J.* 1875, 328). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 63,4°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

c. p-Chlorjodnitrobenzol ($Cl:NO_2:J = 1:3:4$). *Bildung.* Aus p-Chlornitroanilin (Schmelzp.: 126,4°) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KÖRNER). — Nadeln. Schmelzp.: 63,3°.

Durch Nitriren von, in viel Eisessig gelöstem, p-Chlorjodbenzol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) entsteht wahrscheinlich eine isomere Verbindung.

27. **Bromjodnitrobenzol** $C_6H_3BrJ(NO_2)$ (KÖRNER, *J.* 1875, 329). a. o-Bromjodnitrobenzol ($Br:J:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Nitriren von o-Bromjodbenzol oder aus o-Bromnitroanilin (Schmelzp.: 104,5°) durch Auswechselung von NH_2 gegen Jod. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 106°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190° o- Bromnitroanilin.

b. (a-)m-Bromjodnitrobenzol ($Br:J:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus (a-)m-Brom-o-Nitranilin (Schmelzp.: 151,4°) durch Austausch von NH_2 gegen Jod. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 83,5°. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° wieder das Bromnitranilin (Schmelzp.: 151,4°).

c. m-Bromjodnitrobenzol ($Br:J:NO_2 = 1:3:6$) (?). *Bildung.* Entsteht, neben der folgenden Verbindung, beim Lösen von m-Bromjodbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54). — Citronengelbe Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 126,8°. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak m-Jodnitroanilin.

d. m-Bromjodnitrobenzol ($Br:J:NO_2 = 1:3:2$) (?). *Bildung.* Beim Nitriren von m-C_6H_4JBr, neben der isomeren Verbindung c (s. o.). Beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol bleibt es in der Mutterlauge. — Nadeln.

e. p-Bromjodnitrobenzol ($Br:NO_2:J = 1:3:4$). *Bildung.* Aus p-Brom-o-Nitroanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod. — Schmelzp.: 90,4°.

2. Nitroderivate des Toluols C_7H_8.

1. **Nitrotoluol** $C_7H_7NO_2 = C_6H_4(NO_2).CH_3$ (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 1). a. o-Nitrotoluol. *Bildung.* Beim Nitriren von Toluol. Rein erhält man o-Nitrotoluol aus gewöhnlichem m-Dinitrotoluol, indem man dieses durch partielle Reduktion in o-Nitro-p-Toluidin ($CH_3:NO_2:NH_2 = 1:2:4$) überführt und Dieses mit Salpetrigäther behandelt (B., K.). Es entsteht ferner aus nitrirtem m-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 348). — Flüssig, erstarrt nicht bei — 20°. Siedep.: 223° (KEKULÉ, *Z.* 1867, 225); spec. Gew. = 1,163 bei 23,5°. Wird von Chromsäuregemisch nicht in eine Säure übergeführt, liefert aber mit $KMnO_4$ o-Nitrobenzoësäure. Brom in, auf 170° erhitztes o-Nitrotoluol getröpfelt, erzeugt Dibrom-o-Amidobenzoësäure.

Die **Verbindung** von o-Nitrotoluol mit CrO_2Cl_2 wird durch Wasser gröfstentheils zerlegt unter Rückbildung von o-Nitrotoluol; es entsteht gleichzeitig nur sehr wenig o-Nitrobenzaldehyd (RICHTER, *B.* 19, 1062).

b. m-Nitrotoluol. *Bildung.* Aus nitrirtem p- oder o-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (B., K., *A.* 158, 346). Entsteht in geringer Menge (1—2 %) beim Nitriren von Toluol (MONNET, REVERDIN, NÖLTING, *B.* 12, 443; NÖLTING, WITT, *B.* 18, 1337). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 16°. Siedep.: 230—231°. Spec. Gew. = 1,168 bei 22°. Wird von Chromsäuregemisch leicht zu m-Nitrobenzoësäure oxydirt. Ein Gemisch von rothem Blutlaugensalz und Kali oxydirt langsam zu m-Nitrobenzoësäure. Mit Brom entsteht bei 140° Nitrobenzylbromid und dann Nitrobenzylidenbromid.

c. p-Nitrotoluol. *Bildung.* Entsteht, neben o-Nitrotoluol, beim Lösen von Toluol in Salpetersäure (ROSENSTIEHL, *Z.* 1869, 190; vgl. JAWORSKY, *Z.* 1865, 223). — *Darstellung.* Man giefst tropfenweise Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) in kalt gehaltenes Toluol, bis eine homogene Flüssigkeit entsteht, fällt mit Wasser und schüttelt das gefällte Oel mit Ammoniak. Hierauf wird fraktionnirt und das von 230° an Uebergehende getrennt aufgefangen. Es erstarrt im Kältegemisch und kann durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die flüssigen Antheile geben bei wiederholtem Fraktionniren bei 222—223° siedendes o-Nitrotoluol (B., K.).

Grofse, dicke, rhombische (BODEWIG, *J.* 1879, 395; CALDERON, *J.* 1880, 371) Krystalle (beim langsamen Verdunsten aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 54°. Schmelzp.: 51,31° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Siedep.: 238° (JAWORSKY, *Z.* 1865, 223). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei $t^0 = 1,12316 - 0,0006843\,(t - 54^0) - 0,0000158\,(t - 54)$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 261). Elektrisches Leitungsvermögen im flüssigen Zustande: BARTOLI, *G.* 15, 402. Chlor wirkt auf p-Nitrotoluol nur in Gegenwart von $AlCl_3$ oder Jod und dann entstehen p-Nitrobenzylchlorid (aber kein p-Nitrobenzylidenchlorid) und p-Nitrobenzoësäure (ZIMMERMANN, MÜLLER, *B.* 18, 996). Mit Brom entstehen, in der Wärme, $C_6H_4(NO_2).CH_2Br$ und $C_6H_4(NO_2).CHBr_2$. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. Liefert beim Behandeln mit Holzgeist und Natrium Toluylenazoxy-

toluol (s. u.). Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf nitrotoluolhaltiges Nitrobenzol entsteht Tolylazophenylcarbonsäure (s. u.).

Verbindung $C_7H_5(NO_2).2CrO_2Cl$. *Bildung*. Beim Erwärmen von rohem Nitrotoluol mit $CrO_2.Cl_2$ (ETARD, *A. ch.* [5] 22, 275). — Giebt mit Wasser Nitrotoluchinon (?) (d. h. wohl p-Nitrobenzoesäure.)

Toluylenazoxytoluol (?) $(C_{14}H_{13}N_2O)_x = (C_7H_6.N_2O.C_7H_7)_x$. *Bildung*. Bei drei- bis viertägigem Kochen von 60 g p-Nitrotoluol, gelöst in 250 ccm Holzgeist, mit 30 g Natrium, gelöst in 400—500 ccm Holzgeist (KLINGER, *B.* 16, 941). Der erhaltene Niederschlag wird mit Holzgeist gewaschen und dann mit Wasser ausgekocht.

Ziegelrothes Pulver, nimmt beim Reiben Metallglanz an. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Aceton und Eisessig. Wird von koncentrirter Salzsäure zersetzt unter Schwarzfärbung. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv blauer Farbe, die allmählich röthlich braun wird. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in p-Toluidin und eine Base $C_{14}H_{16}N_2$ über (s. u.). Diese Base entsteht auch, neben p-Toluidin, beim Glühen von Toluylenazoxytoluol mit Natronkalk.

Base (Diamidophenyltolylmethan?) $C_{14}H_{16}N_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(CH_3).NH_2$ (?). *Bildung*. Bei mehrtägigem Erwärmen von frisch bereitetem Toluylenazoxytoluol mit Zinn und Salzsäure (KLINGER, *B.* 16, 943). Die heifs filtrirte Lösung wird mit rauchender Salzsäure gefällt und der erhaltene Niederschlag, nach dem Waschen mit koncentrirter HCl, durch H_2S zerlegt. Die Lösung des salzsauren Salzes wird durch rauchende Salzsäure gefällt. — Glänzende gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 227—228°. Sublimirt in Blättchen. Destillirt theilweise unzersetzt. Schwer löslich in CS_2, Benzol und heifsem Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend blaugrün gefärbt. Giebt mit $HgCl_2$, Chloranil, Bleisuperoxyd und Salpetersäure keine Farbstoffe. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. Glänzende, gelbe Nadeln oder gelbe, braun fluorescirende Tafeln (aus verdünnter HCl). Zersetzt sich gegen 234°. Wird von Wasser theilweise zersetzt. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 100—110°). Gelbe Nadeln oder braunrother Niederschlag.

Acetylderivat $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_{14}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$. *Darstellung*. Durch Erhitzen der Base $C_{14}H_{16}N_2$ mit Essigsäureanhydrid (KLINGER). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 212—216° unter Zersetzung.

Tolylazophenylcarbonsäure $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_7H_7.N_2.C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung*. Bei längerer Einwirkung von Natriumalkoholat auf nitrotoluolhaltiges Nitrobenzol, in der Kälte (KLINGER, *B.* 16, 945). — Weifsgelbe Flocken (aus Alkohol). Schmelzp.: 237°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt in glänzenden, rothgelben Flittern. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. — Ag.Ā (bei 110°). Bräunlichgelber Niederschlag.

d. Phenylnitromethan $C_6H_5.CH_2(NO_2)$. *Bildung*. Entsteht, neben Phtalsäureanhydrid, beim Versetzen einer verdünnten wässerigen Lösung des Natriumsalzes $Na_2.C_{15}H_9NO_5$ (s. Benzylidenphtalid) mit (2 Mol.) sehr verdünnter Essigsäure (GABRIEL, *B.* 18, 1254). $C_{15}H_9NO_5.Na_2 + 2H_2O = C_7H_7NO_2 + C_8H_4O_3 + 2NaOH$. Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Gelbe Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung bei 225—227°. Riecht, in der Wärme, nach Benzylchlorid. Wird von Sn + HCl in Benzylamin umgewandelt. Wird von rauchender Salzsäure, bei 150°, zerlegt in Hydroxylamin und Benzoësäure (GABRIEL, KOPPE, *B.* 19, 1145). Liefert ein in starkem Alkohol unlösliches Natriumsalz.

2. **Dinitrotoluol** $C_7H_6N_2O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$. a. Gewöhnliches op- oder (a-)m-Dinitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$). *Bildung*. Beim Behandeln von Toluol mit Salpetersäure (DEVILLE, *A.* 44, 307). p- und o-Nitrotoluol gehen durch Salpeterschwefelsäure in dasselbe m-Dinitrotoluol über. — *Darstellung*. Man giefst Toluol in rauchende Salpetersäure, ohne besonders abzukühlen, bis sich ölige Tropfen abzuscheiden beginnen. Dann lässt man erkalten und giefst allmählich das gleiche Volumen Vitriolöl hinzu. Das Gemisch wird $^1/_2$ Stunde lang im Sieden erhalten, dann in Schnee gegossen und der Niederschlag aus CS_2 umkrystallisirt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 13).

Lange monokline Nadeln (BODEWIG, *J.* 1879, 395). Schmelzp.: 70,5° (DEVILLE, *Berz. Jahresb.* 22, 361); 69,21—69,57° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei t° = 1,3208 — 0,00088 (t — 70,5°) (R. SCHIFF, *A.* 223, 264). Schwer löslich in kaltem Alkohol und noch weniger in kaltem CS_2 (100 Thle. CS_2 lösen bei 17° 2,190 Thle.). Wird von rauchender Salpetersäure langsam zu (a-)m-Dinitrobenzoësäure oxydirt. Liefert bei der Reduktion mit $(NH_4)_2S$, in der Kälte, nur o-Nitro-p-Toluidin, während in der Hitze daneben noch p-Nitro-o-Toluidin entsteht. Verbindet sich nicht mit CrO_2Cl_2 (RICHTER, *B.* 19, 1062).

b. γ-Dinitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1:3:4$) (?). *Bildung*. Bei längerem

Schütteln von m-Nitrotoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Lange Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 60°. 100 Thle. CS_2 von 17° lösen 2,188 Thle.

c. oo- oder (v-)m-Dinitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6$). *Bildung.* Durch Behandeln von Dinitro-p-Toluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) (Schmelzp.: 168°) mit Aethylnitrit (STÄDEL, *A.* 217, 206; vgl. ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] 27, 470; CUNERTH, *A.* 172, 222; CLAUS, BECKER, *B.* 16, 1597). — Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, breiten Nadeln. Schmelzp.: 60—61°. Ziemlich löslich in Alkohol. Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium o-Nitro-o-Toluidin.

d. mm- oder (s-)m-Dinitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Durch Austausch von NH_2 gegen H aus Dinitro-o-Toluidin oder m-m-Dinitro-p-Toluidin (STÄDEL, *A.* 217, 189; HÜBNER, *A.* 222, 74). — *Darstellung.* Man suspendirt das Dinitrotoluidin in koncentrirter Salpetersäure, leitet salpetrige Säure ein, so lange noch Absorption erfolgt und trägt dann die Masse portionenweise in heifsen, absoluten Alkohol ein (STÄDEL; vgl. NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2984). — Nadeln (aus Wasser oder schwachem Alkohol); kleine, monokline (BARNER, *J.* 1882, 368) Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92—93°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich löslich in kaltem Alkohol und CS_2, leicht in $CHCl_3$ und Aether, sehr leicht in Benzol. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Giebt mit CrO_3 (s-)m-Dinitrobenzoësäure.

Verbindung mit Benzol $C_7H_6(NO_2)_2.C_6H_6$. Grofse, honiggelbe Säulen. Verwittert rasch an der Luft.

e. p-Dinitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Entsteht, neben (a-)m-Dinitrotoluol, beim Eintragen von Toluol in rauchende Salpetersäure (LIMPRICHT, *B.* 18, 1402). — Flüssig. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu (a-)o-Nitro-m-Toluidin reducirt.

3. **Trinitrotoluol** $C_7H_5N_3O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.CH_3$. a. α-(s-)Gewöhnliches ($CH_3 : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von Toluol mit Salpeterschwefelsäure (WILBRAND, *A.* 128, 178). — Rhombische Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 395). Schmelzp.: 82° (W.); 78,84° und 80,52° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). In heifsem Alkohol leicht löslich, sehr wenig in kaltem. 100 Thle. CS_2 von 17° lösen 0,386 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 27). Verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen und mit Anilin (HEPP). Geht, bei der Reduktion durch alkoholisches Schwefelammonium, in Dinitro-p-Toluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) über. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 (bei 180°): CO_2 und s-Trinitrobenzol.

b. β-Trinitrotoluol. Entsteht, neben mehr γ-Trinitrotoluol, beim Nitriren von m-Nitrotoluol (HEPP, *A.* 215, 366). — *Darstellung.* Man löst 2 Thle. m-Nitrotoluol in 10 Thln. koncentrirter Salpetersäure, giebt, unter Abkühlen, 25 g rauchende Schwefelsäure hinzu und hält das Gemisch einen Tag lang in gelindem Sieden. Man fällt mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit CS_2, in welchem sich vorzugsweise β-Trinitrotoluol löst. Man verdunstet den CS_2, löst den Niederschlag in warmem Alkohol und lässt etwas erkalten, wobei beigemengtes γ-Trinitrotoluol zunächst auskrystallisirt. — Dünne Blättchen oder flache Nadeln (aus Alkohol); trikline, dicke Prismen (aus kaltem Aceton). Schmelzp.: 112°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, β-Dinitrotoluidin (Schmelzpunkt: 94°).

c. γ-Trinitrotoluol. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe β-Trinitrotoluol (HEPP). — Gelbliche, harte, diamentglänzende, rautenförmige Krystalle (aus Alkohol); Täfelchen des rhombischen Systems (aus Aceton). Schmelzp.: 104°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol und Aceton. Liefert mit alkoholischem Ammoniak β-Dinitrotoluidin und mit Anilin Phenyldinitrotoluidin.

4. **Chlornitrotoluol** $C_7H_6ClNO_2 = C_6H_3Cl(NO_2).CH_3$. a. o-Chlor-p-Nitrotoluol ($CH_3 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus p-Nitrotoluol und $SbCl_5$ bei 100° (WACHENDORFF, *A.* 185, 273; LELLMANN, *B.* 17, 534). — Lange Spiefse. Schmelzp.: 65,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heifsem Wasser. Ungemein flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von $KMnO_4$ zu o-Chlor-p-Nitrobenzoësäure oxydirt. Beim Austausch von NO_2 gegen Wasserstoff entsteht o-Chlortoluol.

b. p-Chlor-m-Nitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : Cl = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Aus m-Nitro-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GATTERMANN, KAISER, *B.* 18, 2600; vgl. WROBLEWSKY, *A.* 168, 203; ENGELBRECHT, *B.* 7, 797). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 7°. Siedep.: 260° (i. D.) bei 745 mm; spec. Gew. = 1,297 bei 22°.

c. p-Chlor-o-Nitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus op-Dinitrotoluol durch Austausch einer NO_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 336). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 38°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. In kaltem Alkohol wenig löslich. Wird vom Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

d. o-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Nitrobenzylchlorid, beim Behandeln von Benzylchlorid mit koncentrirter Salpetersäure, bei gewöhnlicher Temperatur (NÖLTING, *B.* 17, 385; KUMPF, *A.* 224, 100; vgl. BELSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 337). Aus o-Nitrobenzylalkohol und PCl_5, in der Kälte (GABRIEL, BORGMANN, *B.* 16, 2066). — *Darstellung.* Man trägt allmählich (1 Mol.) PCl_5 in die Lösung von 1 Thl. o-Nitrobenzylalkohol in 10 Thln. $CHCl_3$ ein, giebt dann Wasser hinzu und destillirt die abgehobene Chloroformschicht (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2401). — Kalkspathähnliche Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 48—49°. Liefert mit $KMnO_4$ o-Nitrobenzoësäure und mit KJ o-Nitrobenzyljodid. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu o-Benzylenimid C_7H_7N reducirt.

e. m-Nitobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzylalkohol mit PCl_5 (GABRIEL, BORGMANN, *B.* 16, 2064). m-Nitrotoluol wird von Chlor, in höherer Temperatur, nicht angegriffen (WACHENDORFF). — Bildet sich, neben o- und p-Nitrobenzylchlorid beim Eintragen von Benzylchlorid in kalt gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (ABELLI, *G.* 13, 98; KUMPF, *A.* 224, 103). — Hellgelbe, glatte, lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45—47°; Siedep.: 173—183° bei 30—35 mm (GABRIEL, BORGMANN). Mit Wasserdämpfen flüchtig.

f. p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben o-Nitrobenzylchlorid, beim Lösen von Benzylchlorid in rauchender Salpetersäure (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 337). Beim Einleiten von (1 Mol.) Chlor in, auf 185—190° erhitztes, p-Nitrotoluol (WACHENDORFF, *A.* 185, 271). — *Darstellung.* Man tröpfelt Benzylchlorid in, auf — 15° abgekühlte, rauchende Salpetersäure, bis die Flüssigkeit dunkelbraun geworden ist und fällt dann mit Wasser (STRAKOSCH, *B.* 6, 1056). — Blätterige Krystalle oder Nadeln. Schmelzp.: 71°. Wird vom Chromsäuregemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. Chlor ist bei 180—190° ohne Wirkung. Wird von einem Gemisch von Pyrogallol und alkoholischem Kali in p-Nitrotoluol umgewandelt (PELLIZZARI, *G.* 14, 481). Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu p-Benzylenimid C_7H_7N reducirt.

5. **Dichlornitrotoluol** $C_7H_5Cl_2NO_2$. a. (en-)Dichlornitrotoluol $C_6H_2Cl_2(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2.CH_3$ in rauchender Salpetersäure (WROBLEWSKY, *A.* 168, 212). — Flüssig. Krystallisirt bei — 14°. Siedep.: 274°; spec. Gew. = 1,455 bei 17°.

b. m-Nitrobenzylidenchlorid $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Vermischen von 5 Thln. (reinem) (EHRLICH, *B.* 15, 2010) Nitrobittermandelöl mit 9 Thln. PCl_5 (WIDMANN, *B.* 13, 676). — Dünne Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1881, 359). Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether. (Die Löslichkeit in Aether wird zur Reindarstellung benutzt.) Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, zunächst in eine unbeständige, chlorhaltige Base und dann in m-Toluidin über.

p-Nitrobenzylidenchlorid $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzaldehyd und PCl_5 (ZIMMERMANN, MÜLLER, *B.* 18, 997). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 46°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit alkoholischer Silberlösung wird AgCl abgeschieden.

6. **Trichlornitrotoluol** $C_7H_4Cl_3NO_2$. a. α-Trichlornitrotoluol $C_6HCl_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Lösen von α-Trichlortoluol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 240). — Nadeln. Schmelzp.: 85,5° (SCHULTZ, *A.* 187, 277); 92° (SEELIG, *B.* 18, 422). 100 Thle. absoluter Alkohol von 20° lösen 4,5 Thle. (SCH.).

b. β-Trichlornitrotoluol $C_6HCl_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von β-Trichlortoluol in rauchender Salpetersäure (SEELIG, *B.* 18, 422). — Gelbliche, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°. Liefert beim Erhitzen, mit alkoholischem Ammoniak auf 80—100°, ein bei 192° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Trichlornitrotoluidin.

c. m-Nitrobenzotrichlorid $C_6H_4(NO_2).CCl_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146. 333). Wird die saure Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich sofort m-Nitrobenzoësäure ab. Die Verbindung ist also äufserst unbeständig.

7. **Trichlordinitrotoluol** $C_7H_3Cl_3N_2O_4 = C_6Cl_3(NO_2)_2.CH_3$. a. α-Derivat [CH_3.Cl (NO_2)Cl_2(NO_2)]. *Bildung.* Beim Nitriren von α-Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ mit einem Gemenge von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) und 1 Thl. Vitriolöl (SCHULTZ, *A.* 187, 280). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Wird von Sn + HCl in Trichlor-p-Toluylendiamin umgewandelt.

b. β-Derivat [$CH_3.Cl_4(NO_2)(NO)_2$]. *Bildung.* Man erhitzt 3/4 Stunden lang 1 Thl. β-Trichlortoluol mit 50 Thln. Salpeterschwefelsäure (2 Thle. rauchende Salpetersäure, 1 Thl. Vitriolöl) auf dem Wasserbade (SEELIG, *Dissertation*, 10). — Schwach gelbliche kleine

Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. In Alkohol viel leichter löslich als das p-Derivat. Geht durch Reduktion in Trichlor-o-Toluylendiamin über. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 80—100°, ein bei 191° schmelzendes und in Nadeln krystallisirendes Trichlornitrotoluidin.

8. **Bromnitrotoluol** $C_7H_6BrNO_2$. Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419.
a. (a)-o-Brom-m-Nitrotoluol ($CH_3 : Br : NO_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Aus (a)-m-Nitro-o-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER). Entsteht, neben p-Brom-m-Nitrotoluol, durch Erhitzen von m-Nitrotoluol mit Brom und etwas $FeBr_2$ auf 70° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 180). — Schmelzp.: 78° (SCH.). Leicht löslich in Aether, CS_2 und in heifsem Alkohol. Liefert mit verdünnter Salpetersäure bei 130° (a)-o-Brom-m-Nitrobenzoësäure.

b. o-Brom-p-Nitrotoluol ($CH_3:Br:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Durch Elimination von NH_2 aus dem Bromnitro-m-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 : Br = 1 : 3 : 4 : 5$) (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). Durch Erhitzen von 10 g p-Nitrotoluol mit 11,7 g Brom und 1 g Eisenbromür auf 70° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 171). — Nadeln. Schmelzp.: 77,5° (SCH.). Leicht löslich in Aether und CS_2. Liefert mit verd. HNO_3 bei 120° o-Brom-p-Nitrobenzoësäure.

c. (v)-m-Brom-o-Nitrotoluol ($CH_3:Br:NO_2 = 1 : 3 : 2$). *Bildung.* Aus o-Nitro-m-Brom-m-Toluidin und Aethylnitrit (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1945). — Flüssig.

d. Nitrirtes m-Bromtoluol (m-Brom-o-Nitrotoluol). *Bildung.* Beim Behandeln von (reinem?) m-Bromtoluol mit nicht zu starker, rauchender Salpetersäure, in der Kälte (WROBLEWSKY, *A.* 168, 170). Man fällt mit Wasser, bringt durch Abkühlen auf — 20° das gefällte Oel zum Erstarren, presst in der Kälte ab und krystallisirt aus Alkohol um. — Rhombische Krystalle (GRETE, *A.* 177, 246). Schmelzp.: 55°. Siedep.: 267°. Wird durch Reduktion in m-Brom-o-Toluidin übergeführt.

Nach GRETE entsteht beim Nitriren von m-Bromtoluol in der Kälte nur das bei 55° schmelzende m-Brom-o-Nitrotoluol. Das gleichzeitig erhaltene Oel besteht wesentlich aus derselben Verbindung. — WROBLEWSKY will durch Destillation des flüssig gebliebenen Antheils ein zweites (?) m-Bromnitrotoluol erhalten haben, das bei — 22° erstarrte, bei 269° siedete und ein spec. Gew. = 1,612 bei 20° besafs.

e. (s)-m-Brom-Nitrotoluol ($CH_3:Br:NO_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Aus dem Bromnitro-p-Toluidin ($CH_3 : Br : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$) oder Bromnitro-o-Toluidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEWSKY, *A.* 192, 203). — Prismen. Schmelzp.: 81,4—81,8° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 564). Siedep.: 269—270°.

f. p-Brom-o-Nitrotoluol ($CH_3:NO_2:Br = 1:2:4$). *Bildung.* Aus op-Dinitrotoluol durch Austausch der einen Nitrogruppe (in der p-Stellung) gegen Brom (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 340). Beim Nitriren von p-Bromtoluol, neben p-Brom-m-Nitrotoluol (WROBLEWSKY, *A.* 168, 176). — Feine gelbliche Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 45,5° (HÜBNER, ROOS, *B.* 6, 799). Siedep.: 256—257° (W.).

g. p-Brom-m-Nitrotoluol ($CH_3:NO_2:Br = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Bromtoluol, neben der o-Nitroverbindung. Es scheidet sich zunächst flüssig aus und kann daher durch Abpressen in der Kälte von p-Brom-o-Nitrotoluol getrennt werden. — Schmelzp.: 28° (HÜBNER, ROOS); 31—32° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 972). Siedep.: 255 bis 256°; spec. Gew. = 1,631 bei 18° (WROBLEWSKY). — Derselbe Körper könnte aus nitrirtem p-Toluidin entstehen durch Austausch von NH_2 gegen Br. Für das auf diese Weise dargestellte Präparat beobachteten BEILSTEIN und KUHLBERG (*A.* 158, 344) den Schmelzp.: 33—34°.

h. m-Nitrobenzylbromid m-$C_6H_4(NO_2).CH_2Br$. *Bildung.* Aus m-Nitrotoluol und Brom, im Rohr, bei 125—130° (WACHENDORFF). — Feine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 57—58°.

Beim Erhitzen von o-Nitrotoluol mit Brom tritt das Brom in den Kern ein. Da m-Nitrotoluol etwas schwieriger von Brom angegriffen wird als p-Nitrotoluol, so sieht man, dass im Allgemeinen Brom (oder Chlor) um so schwerer in das Methyl des Toluols eintreten, je näher die Nitrogruppe zum Methyl steht (WACHENDORFF).

i. p-Nitrobenzylbromid p-$C_6H_4(NO_2).CH_2Br$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Nitrotoluol mit 1 Mol. Brom im Rohr auf 125—130° (WACHENDORFF, *A.* 185, 266). — Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 99—100°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Natrium- oder Silberacetat leicht angegriffen. Chromsäuregemisch oxydirt zu p-Nitrobenzoësäure.

9. **m-Bromdinitrotoluol** $C_7H_5BrN_2O_4 = C_6H_2Br(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Aus m-Bromtoluol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) (GRETE, *A.* 177, 258). — Lange, blafsgelbliche Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 103—104°.

10. **Dibromnitrotoluol** $C_7H_5Br_2NO_2 = C_6H_2Br_2(NO_2).CH_3$ (WROBLEWSKY, *A.* 168, 184).

Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419. a. (v)-o-Dibromnitrotoluol (CH_3 : Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 3 : ?). *Bildung.* Durch Nitriren von (v)-o-Dibromtoluol. — Nadeln. In Alkohol ziemlich schwer löslich. Schmelzp.: 56,5—57,5° (N., W.).

b. (s)-o-Dibromnitrotoluol (CH_3:NO_2:Br_2 = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Nitriren von (a)-o-Dibromtoluol (1—3, 4) (WR.; NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 417). — Nadeln. Schmelzp.: 86—87°. Liefert, beim Austausch von NO_2 gegen Br, Tribromtoluol (1—2, 4, 5).

c. o-Dibrom-m-Nitrotoluol (CH_3:Br_2:NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Aus Bromnitro-o-Toluidin (Schmelzp.: 180—181°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 965). — Schmelzp.: 105,4°. Geht durch Reduktion in Dibrom-m-Toluidin (CH_3:NH_2:Br:Br = 1 : 3 : 5 : 6) über.

d. mp-Dibrom-m-Nitrotoluol (CH_3 : Br_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus m-Brom-m-Nitro-p-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Blättchen. Schmelzp.: 62—63,6°.

e. (v)-m-Dibrom-p-Nitrotoluol (CH_3:Br:NO_2:Br = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Durch Nitriren von (v)-m-Dibromtoluol. Aus p-Nitrotoluol, Brom und Eisenbromür (SCHEUFELEN, *A.* 231, 178). — Nadeln. Schmelzp.: 57—58° (N., W.; SCH.). Leicht löslich in Aether, CS_2 und in heifsem Alkohol.

f. (s)-m-Dibromnitrotoluol. *Bildung.* Durch Nitriren von reinem (?) (s)-m-Dibromtoluol. — Prismen. Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol.

g. Nach NEVILE und WINTHER (*B.* 14, 419) schmilzt das a-Dibromnitrotoluol (CH_3:Br:Br:NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6) (?) bei 80—81°.

h. p-Dibrom-m-Nitrotoluol (CH_3:NO_2:Br_2 = 1 : 3 : 2 : 5). *Bildung.* Aus m-Brom-m-Nitro-o-Toluidin (Schmelzp.: 143°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Schmelzp.: 69,5—70,2°.

i. p-Dibrom-p-Nitrotoluol (CH_3 : Br : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Dibromtoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 417). Aus o-Brom-p-Nitro-m-Toluidin durch Austausch von NH_2 gegen Br (NEVILE, WINTHER). — Nadeln. Schmelzp.: 86—87°. Geht durch Reduktion in om-Dibrom-p-Toluidin (CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 5) über.

k. m-Nitrobenzylidenbromid m-$C_6H_4(NO_2)$.$CHBr_2$. *Bildung.* Aus m-Nitrotoluol und 2 Mol. Brom, im Rohr, auf 140° (WACHENDORFF, *A.* 185, 278). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102°. Wird von Chromsäure zu m-Nitrobenzoësäure oxydirt. Mit alkoholischem Natriumacetat entsteht bei 160° m-Nitrobenzylidendiacetat m-$C_6H_4(NO_2)$.$CH(C_2H_3O_2)_2$.

l. p-Nitrobenzylidenbromid p-$C_6H_4(NO_2)$.$CHBr_2$. *Bildung.* Aus p-Nitrotoluol und 2 Mol. Brom im Rohr bei 140° (WACHENDORFF, *A.* 185, 268). — Nadeln oder rektanguläre Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—82,5°. In Alkohol und Aether leicht löslich. Chromsäure oxydirt zu p-Nitrobenzoësäure. Beim Erhitzen mit Anilin wird p-Rosanilin gebildet.

m-Phenyldibromnitromethan C_6H_5.$CBr_2(NO_2)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes von Nitrobenzalphtalid mit Bromwasser (GABRIEL, KOPPE, *B.* 19, 1145). — Stechend riechendes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert mit Sn + HCl Benzoësäure.

11. **Dibromdinitrotoluol** $C_7H_4Br_2N_2O_4$ = $C_6HBr_2(NO_2)_2$.CH_3. a. Aus (s)-m-Dibromtoluol. *Bildung.* Beim Auflösen von (s)-m-Dibromtoluol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) entstehen zwei Bromdinitrotoluole, von denen das in Alkohol schwerer lösliche bei 177,5—158° und das darin löslichere bei 105° schmilzt (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 967).

b. Aus (v)-m-Dibromtoluol. Schmelzp.: 161,6—162,2° (N., W.).

12. **Tribromnitrotoluol** $C_7H_4Br_3NO_2$. a. Tribromnitrotoluol $C_6HBr_3(NO_2)$.CH_3 (CH_3 : Br : NO_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Nitriren von (s)-Tribromtoluol (WROBLEWSKY, *A.* 168, 195). — Blätterige Krystalle. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

b. Tribrom-p-Nitrotoluol (CH_3:Br_3:NO_2 = 1 : 2 : 5 : 6 : 4). *Darstellung.* Durch Austausch der NH_2-Gruppe im Dibromnitro-m-Toluidin (Schmelzp.: 124°) gegen Brom (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Schmelzp.: 105,8—106,8°.

c. p-Nitrobenzotribromid p-$C_6H_4(NO_2)$.CBr_3. *Bildung.* Aus p-Nitrotoluol und 3 Mol. Brom, im Rohr, bei 150° und zuletzt bei 190—195° (WACHENDORFF, *A.* 185, 269). — Sehr unbeständig; zerfällt sofort in Nitrobenzoësäure und HBr. — Eine ähnliche Reaktion gelingt nicht mit m-Nitrotoluol.

13. **Tribromdinitrotoluol** $C_7H_3Br_3N_2O_4$ = $C_6(CH_3)Br(NO_2)Br(NO_2)Br$. *Bildung.* Beim Behandeln von (s)-Tribromtoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — Prismen oder quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—220°.

14. **Jodnitrotoluol** $C_7H_6JNO_2 = C_6H_3J(NO_2).CH_3$. a. o-Jodnitrotoluol. *Bildung.* Beim Nitriren von o-Jodtoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 347). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 103—104°.

b. m-Jodnitrotoluol (?). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Jodtoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 108—109°.

c. p-Jod-o-Nitrotoluol ($CH_3 : NO_2 : J = 1:2:4$). *Bildung.* Aus op-Dinitrotoluol durch Austausch der NO_2-Gruppe an der p-Stelle gegen Jod (HEYNEMANN, *A.* 158, 337). — Schwach gelbliche Krystalle. Sehr leicht löslich in CS_2 und Aether. Schmelzp.: 60,5 bis 61°. Siedet bei 286° unter starker Zersetzung.

d. p-Jod-m-Nitrotoluol ($CH_3:NO_2:J = 1:3:4$). *Bildung.* Aus nitrirtem p-Toluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:3:4$) durch Austausch von NH_2 gegen Jod (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 344). — Gelbe flache Nadeln. Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

e. o-Nitrobenzyljodid $C_6H_4(NO_2).CH_2J$. *Bildung.* Aus o-Nitrobenzylchlorid, KJ und Alkohol (KUMPF, *A.* 224, 103). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 75°.

f. p-Nitrobenzyljodid $C_6H_4(NO_2).CH_2J$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzyljodid mit KJ und Alkohol (KUMPF, *A.* 224, 99). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

15. **p-Joddinitrotoluol** $C_7H_5JN_2O_4 = C_6H_2J(NO_2)_2.CH_3$ ($CH_3:NO_2:J:NO_2 = 1:3:4:5$) (?). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Jodtoluol (GLASSNER, *B.* 8, 561). — Krystalle. Schmelzp.: 137—138°.

16. **Bromjodnitrotoluol** $C_7H_5BrJNO_2 = C_6H_2BrJ(NO_2).CH_3$. a. m-Brom-o-Jodnitrotoluol. *Bildung.* Beim Nitriren von m-Brom-o-Jodtoluol (WROBLEWSKY). — Prismen.

b. m-Brom-p-Jodnitrotoluol ($CH_3:Br:J:NO_2 = 1:3:4:5$) (?). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Brom-p-Jodtoluol (WROBLEWSKY, *A.* 168, 160). — Nadeln. Schmelzp.: 118°.

17. **Dibromjodnitrotoluol** $C_7H_4JBr_2NO_2 = C_6HBr_2J(NO_2).CH_3$ ($CH_3 : NO_2 : Br : J : Br = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Beim Nitriren von Dibromjodtoluol ($CH_3:Br:J:Br = 1:3:4:5$) (WROBLEWSKY, *A.* 192, 210). — Grofse flache Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 69°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

18. **Dibromdijodnitrotoluol** $C_7H_3Br_2J_2NO_2 = C_6(CH_3)JBrJBr(NO_2)$. *Bildung.* Beim Nitriren von Dibromdijodtoluol (Schmelzp.: 68°) mit rauchender Salpetersäure (WROBLEWSKY, *A.* 192, 212). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°.

3. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Derivate des Aethylbenzols** $C_6H_5.C_2H_5$. **Nitroäthylbenzol** $C_8H_9NO_2 = C_6H_4(NO_2).C_2H_5$. Beim Lösen von Aethylbenzol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,475) entstehen das p- und o-Derivat, welche man durch Fraktionniren trennt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 206).

o-Nitroäthylbenzol. Flüssigkeit. Siedep.: 227—228°; spec. Gew. = 1,126 bei 24,5°. Wird vom Chromsäuregemisch nicht oxydirt.

p-Nitroäthylbenzol. Flüssigkeit. Siedep.: 245—246°; spec. Gew. = 1,124 bei 25°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Nitrobenzoësäure.

Dichloräthylnitrobenzol (Phenylnitroäthylenchlorid) $C_8H_7Cl_2NO_2 = C_6H_5.CHCl.CHCl(NO_2)$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von Phenylnitroäthylen in $CHCl_3$ (PRIEBS, *A.* 225, 344). — Oel. Zersetzt sich beim Destilliren im Vakuum. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wurde einmal in bei 30° schmelzenden, grofsen Krystallen erhalten. Liefert mit Natronlauge Phenylchlornitroäthylen.

Dibromäthylnitrobenzol $C_8H_7Br_2NO_2$. a. o-Nitrostyrolbromid ($\omega\alpha$-Dibromäthylnitrobenzol $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Eintragen vom Brom (gelöst in $CHCl_3$) in eine Lösung von o-Nitrostyrol in $CHCl_3$, unter Abkühlen (EINHORN, *B.* 16, 2213). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig.

b. m-Nitrostyrolbromid. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von m-Nitrostyrol in $CHCl_3$ oder Eisessig mit Brom (PRAUSNITZ, *B.* 17, 598). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 78—79°. Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol.

c. p-Nitrostyrolbromid. *Bildung.* Aus p-Nitrostyrol und Brom (BASLER, *B.* 16, 3006). — Gelbliche, strahlige Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72—73°. Leicht löslich in heifsem Benzol, heifsem Alkohol oder Aether; etwas schwerer in Ligroïn.

d. $\omega\alpha$-Dibrom-ω-Nitroäthylbenzol (Phenylnitroäthylenbromid) $C_8H_7Br_2NO_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr(NO_2)$. *Bildung.* Aus Phenylnitroäthylen und Brom (H. ERDMANN, *B.* 17, 414), beide gelöst in CS_2 (PRIEBS, *A.* 225, 342). — Monokline Krystalle; Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroïn.

e. ωα-Dibrom-ω-Nitroäthyl-o-Nitrobenzol (Nitrophenyläthylenbromid) $C_8H_6Br_2N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr(NO_2)$. *Bildung.* Aus o-Nitrophenylnitroäthylen $C_6H_4(NO_2).CH:CH(NO_2)$ und Brom, beide gelöst in CS_2 (PRIEBS, *A.* 225, 352). Man lässt 12 Stunden lang stehen, verdunstet dann den Schwefelkohlenstoff, löst den Rückstand in wenig heifsem Benzol und versetzt mit wenig heifsem Ligroïn. — Nadeln. Schmelzp.: 90—90,5°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, schwer in kaltem Eisessig, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

f. ωα-Dibrom-ω-Nitroäthyl-p-Nitrobenzol $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr(NO_2)$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenylnitroäthylen und Brom (PRIEBS, *A.* 225, 349). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 102—103°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, leichter in Eeisssig und Benzol.

2. **Derivat des o-Xylols. Nitroxylol** $C_8H_9NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3(NO_2)$. a. (v-)Derivat ($CH_3:CH_3:NO_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Entsteht, neben dem a-Derivat, beim Uebergiefsen von 100 g o-Xylol mit einem abgekühlten Gemisch aus 100 g Salpetersäure (41° B.) und 200 g Schwefelsäure (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2670). Bei der Destillation des (mit NaOH gewaschenen) Produktes mit Wasser entweicht zunächst das v-Derivat. — Flüssig. Siedep.: 250° (i. D.) bei 739 mm; spec. Gew. = 1,147 bei 15°.

b. (a-)Derivat ($CH_3:CH_3:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. o-Xylol in 8—10 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure (JACOBSEN, *B.* 17, 160). — Lange, hellgelbe, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 29°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 258° (i. D.); siedet unzersetzt bei 248° (i. D.) bei 258 mm. Spec. Gew. = 1,139° bei 30°. Mäfsig leicht löslich in Alkohol bei 0°; mischt sich oberhalb 30° in allen Verhältnissen mit Alkohol. Geht durch Reduktion in (a)-o-Xylidin über. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zwei Nitro-o-Toluylsäuren ($CO_2H:CH_3:NO_2 = 1:2:4$ und $1:2:5$).

Dibromnitroxylol $C_8H_7Br_2NO_2 = C_6(H.CH_3.CH_3.NO_2.Br.Br)$. *Bildung.* Beim Eintragen von s-Dibrom-o-Xylol in kalte, rauchende Salpetersäure (TÖHL, *B.* 18, 2561). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°.

Dibromdinitroxylol $C_8H_6Br_2N_2O_4 = C_6(CH_3.CH_3.NO_2.Br.Br.NO_2)$. *Bildung.* Beim Nitriren von s-Dibrom-o-Xylol (THÖL, *B.* 18, 2562). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 250°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

3. **Derivate des m-Xylols. Nitroxylol** $C_8H_9(NO_2) = C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2$. a. (v-)Nitroxylol ($CH_3:NO_2:CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Behandeln von (v-)m-Nitroxylidin ($CH_3:NO_2:CH_3:NH_2 = 1:2:3:4$) mit Aethylnitrit (GREVINGK, *B.* 17, 2430). — Flüssig. Siedep.: 225° (i. D.) bei 744 mm; spec. Gew. = 1,112 bei 15°.

b. (a-)Nitroxylol ($CH_3:CH_3:NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus Dinitro-m-Xylol (Schmelzp.: 93°) durch Ueberführung desselben in Nitroxylidin und Austausch von NH_2 gegen Wasserstoff in diesem (TAWILDAROW, *Z.* 1870, 418). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei + 2°. Siedep.: 237—239°; spec. Gew. = 1,126 bei 17,5° (TAWILDAROW). Siedep.: 238° (kor. 243—244°); bleibt bei — 20° flüssig (HARMSEN, *B.* 13, 1558). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Nitro-m-Toluylsäure (Schmelzp.: 211°).

c. (s-)Nitroxylol ($CH_3:CH_3:NO_2 = 1:3:5$). *Bildnng.* Aus Nitroxylidin (Schmelzp.: 76°) ($CH_3:CH_3:NH_2:NO_2 = 1:3:4:5$) durch Elimination der NH_2-Gruppe (WROBLEWSKY, *A.* 207, 94). — Grofse flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—75°; Siedep.: 273° (i. D.) bei 739 mm (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2678). Schmelzp.: 71° (THÖL, *B.* 18, 360). Wird von $KMnO_4$ (und Eisessig) zu s-Nitro-m-Toluylsäure oxydirt. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch (s)-Nitroisophtalsäure.

Dinitroxylol $C_8H_8N_2O_4 = C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$. a. (v-)Dinitroxylol ($CH_3:NO_2:CH_3:NO_2 = 1:2:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben s-Dinitroxylol, beim Eintragen von 100 g Xylol in ein stark gekühltes Gemisch aus 700 g Vitriolöl (von 66° B.) und 300 g Salpetersäure (von 48° B.). Je höher die Temperatur beim Nitriren ist, um so weniger bildet sich v-Dinitroxylol (GREVING, *B.* 17, 2423). Man trennt beide Dinitroxylole durch Alkohol oder Eisessig, in welchem das v-Dinitroxylol viel löslicher ist als das s-Dinitroxylol. — Schuppenfömige Blätter. Schmelzp.: 82°. Geht durch weiteres Nitriren in Trinitroxylol über. Liefert mit Schwefelammonium v-Nitroxylidin ($CH_3:NO_2:CH_3:NH_2 = 1:2:3:4$).

b. (s-)Dinitroxylol ($CH_3:CH_3:NO_2:NO_2 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Xylol mit rauchender Salpetersäure (LUHMANN, *A.* 144, 274). — Lange Prismen. Schmelzp.: 93° (FITTIG, VELGUTH, *A.* 148, 5).

Trinitroxylol $C_8H_7N_3O_6 = C_6H(NO_3)_3(CH_3)_2$ ($CH_3:CH_3:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:3:2:4:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Xylol mit Salpeterschwefelsäure (LUHMANN, *A.* 144, 274; vgl. BUSSENIUS, EISENSTUCK, *A.* 113, 156). Beim Behandeln von v- oder s-Dinitroxylol mit Salpeterschwefelsäure (GREVINGK, *B.* 17, 2424). — Feine, kleine Nadeln. Schmelzp.: 176° (LUHMANN); 182° (TILDEN, *Soc.* 45, 416). In kaltem Alkohol fast unlöslich.

Bromnitroxylol $C_8H_8BrNO_2 = C_6H_2Br(NO_2)(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Brom-m-Xylol in kalter, rauchender Salpetersäure (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 31). — Flüssig. Siedet bei 260—265° unter theilweiser Zersetzung.

Dibromnitroxylol $C_8H_7Br_2NO_2 = C_6HBr_2(NO_2)(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibrom-m-Xylol mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, A., M.). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

4. **Derivate des p-Xylols** p-$C_6H_4(CH_3)_2$. **Nitro-p-Xylol** $C_8H_9NO_2 = C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2$ ($CH_3:NO_2:CH_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Eintröpfeln von je 50 g rauchender Salpetersäure auf je 20 g durch Eis gekühltes p-Xylol (JANNASCH, *A.* 176, 55). Das Produkt wird von den höher nitrirten Produkten durch Destillation im Dampfstrome getrennt. — Schwach gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 234—237° (J.). Siedep.: 238,5—239° (i. D.) bei 739 mm; spec. Gew. = 1,132 bei 15° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2680).

Dinitroxylol $C_8H_8N_2O_4 = C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Xylol mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei (drei s. unten) Dinitroverbindungen, von denen die β-Modifikation in Alkohol viel leichter löslich ist (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 307). Beide Modifikationen entstehen in nahezu gleicher Menge (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 17). Man krystallisirt das Produkt aus Toluol um und trennt die Würfel von den Nadeln mechanisch (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 144).

a. (α-)oo-Dinitroxylol ($CH_3:NO_2:CH_3:NO_2 = 1:2:4:6$). Zolllange, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 123,5°. Geht durch Reduktion in die m-Diamidobase $C_8H_8(NH_2)_2$ über.

b. β(v-)o-Dinitroxylol ($CH_3:NO_2:NO_2:CH_3 = 1:2:3:4$). Monokline Krystalle (CALDERON, *J.* 1880, 370; BARNER, *B.* 15, 2303). Schmelzp.: 93°. Geht durch Reduktion in die o-Base $C_8H_8(NH_2)_2$ über.

α- und β-Dinitro-p-Xylol krystallisiren aus Benzol zusammen aus, unter Bildung einer Doppelverbindung nach äquivalenten Mengen, die bei 99,5° schmilzt und rhombische Prismen mit sphenoidischer Hemiëdrie bildet (BARNER, *B.* 15, 2302). Das bei 93,5° schmelzende, monokline Dinitroxylol ist leichter löslich in Eisessig als die Doppelverbindung; das bei 123,5° schmelzende Dinitroxylol krystallisirt aus Eisessig in langen, breiten Nadeln. Aus der alkoholischen Lösung der Doppelverbindung scheidet sich zunächst α-Dinitroxylol (Schmelzp.: 123,5°) ab (JANNASCH, STÜNKEL, *B.* 14, 1146; *B.* 15, 2304).

c. γ-p-(s-)om-Dinitroxylol ($CH_3:NO_2:CH_3:NO_2 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben α- und β-Dinitroxylol, beim Eintragen von 1 Thl. p-Xylol in 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (LELLMANN, *A.* 228, 250). Man lässt einige Tage stehen und trennt dann die ausgeschiedenen Krystalle durch Krystallisiren aus Alkohol, Aether und durch Auslesen. — Lange, gelbe, glasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Geht durch Reduktion in die p-Diamidobase $C_8H_8(NH_2)_2$ über.

Trinitroxylol $C_8H_7N_3O_6 = C_6H(NO_2)_3(CH_3)_2$ ($CH_3:CH_3:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:4:2:3:6$). *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Xylol mit Salpeterschwefelsäure (FITTIG, GLINZER). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 137° (F., G.); 139—140° (NÖLTING, GLEISSMANN, *B.* 19, 145). In Alkohol nicht sehr schwer löslich. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak das Dinitroxylidin ($CH_3:NH_2:NO_2:CH_3:NO_2 = 1:2:3:4:5$).

ω_2-**Dichlornitrotoxylol** (Nitrotolylenchlorid) $C_8H_7Cl_2NO_2 = C_6H_3(NO_2)(CH_2Cl)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von ω_2-Dichlor-p-Xylol p-$C_6H_4(CH_2Cl)_2$ in rauchender Salpetersäure (GRIMAUX, *Z.* 1871, 598). — Kleine Blätter. Schmelzp.: 45°. Leicht löslich in Aether.

Dichlordinitroxylol $C_8H_6Cl_2N_2O_4 = C_6(CH_3.Cl.NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Dichlor-p-Xylol und Salpeterschwefelsäure (KLUGE, *B.* 18, 2098). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Dibromnitro-p-Xylol $C_8H_7Br_2NO_2 = C_6HBr_2(NO_2)(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibrom-p-Xylol mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 28). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 111—112°.

4. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Derivat des Propylbenzols** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_3$. **Phenylnitropropylenbromid** $C_9H_9BrNO_2 = C_6H_5.CHBr.CBr(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus Phenylnitropropylen $C_6H_5.CH:C(NO_2).CH_3$ und Brom (PRIEBS, *A.* 225, 362). — Glänzende Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77—78,5°. Zersetzt sich nicht beim Erwärmen mit Natronlauge auf 100°.

2. **Derivat des Cumols** (Isopropylbenzol) $C_6H_5.CH(CH_3)_2$. **Nitrocumol** $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_4(NO_2).C_3H_7$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintröpfeln, unter Eiskühlung, von 1 Thl. Cumol in 2,5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (POSPECHOW, *Ж.* 18, 52). Man destillirt das Produkt mit Wasser. — Erstarrt in fester Kohlensäure und schmilzt bei — 35°. Nicht destillirbar.

Trinitrocumol $C_9H_9N_3O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.C_3H_7$ ($C_3H_7 : NO_2 : NO_2 : NO_2$ = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Aus Cumol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, SCHAEFFER, KOENIG, *A.* 149, 328). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem.

3. **Derivate des p-Aethyltoluols** p-$CH_3.C_6H_4.C_2H_5$. **Dinitroäthyltoluol** $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Lösen von p-Aethyltoluol in kalter, rauchender Salpetersäure entstehen zwei Dinitroderivate. Man fällt mit Wasser und stellt das Oel über Schwefelsäure, wobei sich bald Säulen abscheiden (JANNASCH, DIECKMANN, *B.* 7, 1514). — Krystalltafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, weniger in kaltem.

Das ölige Dinitroäthyltoluol erstarrt selbst im Kältegemisch nicht. Beide Dinitroäthyltoluole werden von Salpeterschwefelsäure in dasselbe Trinitroäthyltoluol übergeführt.

Trinitroäthyltoluol $C_9H_9N_3O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethyltoluol mit Salpeterschwefelsäure (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 314). Zur Darstellung von Trinitroäthyltoluol geht man am besten von der Dinitroverbindung aus (JANNASCH, DIECKMANN). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°. In kaltem Alkohol schwer löslich.

4. **Derivate des Pseudocumols** a-$C_6H_3(CH_3)_3$. **Nitrocumol** $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_2(NO_2).(CH_3)_3$ a. (a-)Nitrocumol ($CH_3:CH_3:CH_3:NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus dem Nitrocumidin ($CH_3:CH_3:CH_3:NO_2:NH_2$ = 1 : 3 : 4 : 5 : 6) mit Aethylnitrit (EDLER, *B.* 18, 629). — Oel. Erstarrt in der Kälte zu grofsen, derben Prismen. Schmelzp.: 20°.

b. (s-)Nitrocumol ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 6) (?). *Bildung.* Beim Lösen von Cumol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) unter Abkühlung (SCHAPER, *Z.* 1867, 12). Das Rohprodukt wird zunächst mit Wasserdämpfen destillirt. — Lange, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 71°. Siedep.: 265°. Wird vom Chromsäuregemisch zu Nitroxylylsäure $C_9H_9(NO_2)O_2$ (Schmelzp.: 195°) oxydirt.

Trinitrocumol $C_9H_9N_3O_6 = C_6(NO_2)_3(CH_3)_3$ ($CH_3 : NO_2 : CH_3 : CH_3 : NO_2 : NO_2$). *Bildung.* Beim Eintröpfeln von a-Cumol in kaltgehaltene Salpeterschwefelsäure und nachheriges Erwärmen (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 261). — Kurze, quadratische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 185°. In siedendem Alkohol äufserst schwer löslich, sehr leicht löslich in siedendem Benzol oder Toluol.

Bromnitrocumol $C_9H_{10}BrNO_2 = (CH_3)_3.C_6HBr(NO_2)$. *Bilduwg.* Beim Auflösen von s-Bromcumol (Schmelzp.: 73°) in abgekühlter rauchender Salpetersäure (KELBE, PATHE, *B.* 19, 1518). — Nadeln. Schmelzp.: 191—192°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Bromdinitrocumol. a. o-Dinitroderivat $C_9H_{12}BrN_2O_4 = C_6[CH_3.NO_2.CH_3.CH_3.NO_2.Br]$. *Bildung.* Beim Auflösen von s-Bromcumol (Schmelzp.: 73°) in Salpeterschwefelsäure (FITTIG, *A.* 147, 14; KELBE, PATHE, *B.* 19, 1548). — Gelbe, mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213—214°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol.

b. p-Dinitroderivat $C_6[CH_3.Br.CH_3.CH_3.NO_2.NO_2]$. *Bildung.* Beim Behandeln von *v*-Bromcumol ($CH_3 : Br : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 3 : 4) mit Salpeterschwefelsäure (KELBE, PATHE, *B.* 19, 1551). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—181°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

5. **Derivate des Mesitylens** s-$C_6H_3(CH_3)_3$. **Nitromesitylen** $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_2(NO_2)(CH_3)_3$ ($CH_3:CH_3:CH_3:NO_2$ = 1 : 3 : 5 : 6). *Bildung.* Beim Behandeln von Mesitylen mit rauchender Salpetersäure in der Kälte entsteht fast ausschliefslich Dinitromesitylen. Mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) erhält man, beim Erwärmen, etwas mehr Nitromesitylen (FITTIG, *A.* 141, 132). — *Darstellung.* Man kocht Mesitylen mit einem Gemenge von 1 Vol. roher Salpetersäure und 2 Vol. Wasser (Darstellung von Mesitylensäure) (FITTIG, STORER, *A.* 147, 2). Oder: man führt Dinitromesitylen in Nitroamidomesitylen über, löst Dieses in kaltem Alkohol und leitet salpetrige Säure ein, bis die Masse deutlich nach Salpetrigäther riecht. Man erwärmt dann im Wasserbade, fällt, nach beendeter Stickstoffentwicklung, mit Wasser und destillirt den Niederschlag mit Wasser (LADENBURG, *A.* 179, 170). Man versetzt ein Gemisch aus 1 Thl. Mesitylen und 4 Thln. Eisessig mit 1 Thl. rauchender Salpetersäure und kocht 1—1½ Stunden lang. Dann wird mit Wasser versetzt und das gefällte Oel, nach Zusatz von Natron, mit Wasser destillirt (G. SCHULTZ, *B.* 17, 477). — Zollange, trimetrische (WICKEL, *J.* 1884, 464) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 41—42° (F., ST., L.); 44° (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 58). Siedep.: 255° (LADENBURG). Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

Dinitromesitylen $C_9H_{10}N_2O_4 = C_6H(NO_2)_2(CH_3)_3$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : NO_2 : NO_2$ = 1 : 3 : 5 : 4 : 6). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 86° (FITTIG, *A.* 141, 133). Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol.

Trinitromesitylen $C_9H_9N_3O_6 = C_6[CH_3.NO_2]_3$. *Bildung.* Beim Nitriren von Mesitylen mit Salpeterschwefelsäure (1 Vol. rauchender Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure) in der Kälte (FITTIG, *A.* 141, 134). — Feine Nadeln (aus Alkohol); grofse trikline Prismen (aus Aceton) (BODEWIG, *J.* 1879, 396). Schmelzp.: 230—232°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in heifsem, leichter in Aceton. Verbindet sich nicht mit Kohlenwasserstoffen und Anilin [Unterschied von $C_6H_3(NO_2)_3$, $C_7H_5(NO_2)_3$] (HEPP). Wird von Sn + HCl zu Diamidomesitylen (und NH_3) reducirt.

Chlornitromesitylen $C_9H_{10}ClNO_2 = C_6HCl(NO_2)(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Chlormesitylen in rauchender Salpetersäure entsteht wesentlich Chlordinitromesitylen. Mehr von der Mononitroverbindung erhält man beim Kochen von Chlormesitylen mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 324). — Blassgelbe Spiefse. Schmelzp.: 56—57°. Leicht löslich in Alkohol.

Chlordinitromesitylen $C_9H_9Cl(NO_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 178—179° (F., H.).

Bromnitromesitylen $C_9H_{10}BrNO_2 = C_6HBr(NO_2)(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Nitriren von Brommesitylen mit einem Gemisch gleicher Volume rauchender und roher Salpetersäure in der Kälte (FITTIG, STORER, *A.* 147, 7). — Krystalle. Schmelzp.: 54°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol.

Bromdinitromesitylen $C_9H_9BrN_2O_4 = C_6Br(NO_2)_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus Brommesitylen und rauchender Salpetersäure in der Kälte (FITTIG, STORER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 189—190° (F., ST.); 194° (SÜSSENGUTH, *A.* 215, 249). In kaltem Alkohol wenig löslich.

5. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Derivate des p-Cymols** p-$CH_3.C_6H_4.C_3H_7$. **Nitrocymol** $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).C_3H_7$. *Bildung.* Beim Auflösen von (terpenfreiem) Cymol in, auf 40—50° erwärmter, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen zwei (?) Mononitrocymole, von denen nur die α-Modifikation mit Wasserdämpfen flüchtig ist (LANDOLPH, *B.* 6, 937). — *Darstellung*: FITTICA, *A.* 172, 314.

α-Nitrocymol. Flüssig. Spec. Gew. = 1,0385 bei 18° (L.). Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Nitro-p-Toluylsäure.

β-Nitrocymol. Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 124,5—125° (L.). Wird vom Chromsäuregemisch in eine Nitrotoluylsäure übergeführt. — Giebt beim Behandeln mit kalter konc. H_2SO_4 oder beim Kochen mit Kalilauge p-Toluylsäure.

Ist gar kein Nitrocymol (GERICHTEN, *B.* 11, 1092).

Dinitrocymol $C_{10}H_{12}N_2O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.C_3H_7$. 1. Mit Cymol (aus Römisch-Kümmelöl). Cymol wird in, auf 50° erwärmte, Salpeterschwefelsäure getropft und bleibt dann 1—2 Tage stehen (KRAUT, *A.* 92, 70). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 54°.

2. Das Cymol aus dem Oele von Ptychotis ajowan giebt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein flüssiges Dinitrocymol, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Spec. Gew. = 1,206 bei 18,5°; = 1,204 bei 21° (LANDOLPH, *B.* 6, 937).

3. Das in Schwefelsäure unlösliche Cymol des Steinkohlentheeröles soll, nach ROMMIER (*J.* 1873, 368), bei mehrtägigem Stehen mit rauchender Salpetersäure, ein Dinitrocymol liefern, das in kaltem Alkohol fast unlöslich ist und bei 250° schmilzt.

Trinitrocymol $C_{10}H_{11}N_3O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.C_3H_7$. *Bildung.* Aus (Campher-)Cymol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 142). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 119°. In heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich.

Beim Behandeln von Cymol (aus Ptychotisöl) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) erhielt (LANDOLPH, *B.* 6, 938) eine kleine Menge eines bei 178—180° schmelzenden Körpers, vielleicht Trinitrocymol.

Chlordinitrocymol $C_{10}H_{11}ClN_2O_4 = CH_3.C_6HCl(NO_2)_2.C_3H_7$ (CH_3:Cl:C_3H_7 = 1:3:4). *Bildung.* 1. Aus Dinitrothymol $C_{10}H_{11}(NO_2)_2.OH$ und PCl_5 (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1220). — Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 100—101°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, schwerer in CS_2 und $CHCl_3$.

2. Aus Cymol (CH_3:Cl:C_3H_7 = 1:2:4). *Bildung.* Aus Chlorcymol und Salpeterschwefelsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 1091). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 108—109°.

Dichlornitrocymol (Dichlormethylpropylnitrobenzol, Nitrocymylenchlorid) $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHCl_2$ ($CHCl_2$:NO_2:C_3H_7 = 1:3:4). *Darstellung.* Man trägt allmählich 7 Thle. Nitrocuminol $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHO$ in 8 Thle. PCl_5 ein und fällt dann mit Wasser (WIDMANN, *B.* 15, 167). — Oel. Erstarrt nicht bei — 20°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, Cymidin $C_3H_7.C_6H_3(NH_2).CH_3$.

Bromnitrocymol $C_{10}H_{12}BrNO_2 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).C_3H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromcymol (aus Thymol und PBr_5) mit konc. HNO_3 (MAZZARA, *G.* 16, 193). — Gelbes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Bromdinitrocymol $C_{10}H_{11}BrN_2O_4 = CH_3.C_6HBr(NO_2)_2.C_3H_7$. 1. Verbindung ($CH_3$: Br:$C_3H_7$ = 1:2:4). *Bildung.* Aus Bromcymol und Salpeterschwefelsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 1092). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 97—98°.

2. Bromdinitrocymol (CH_3:Br:C_3H_7 = 1:3:4). *Bildung.* Beim Behandeln von Bromcymol (aus Thymol und PBr_5) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (MAZZARA, *G.* 16, 192). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Aether und Ligroïn. Wird, von Zinkstaub und HCl, in eine Base umgewandelt, welche, bei der Oxydation mit $FeCl_3$, Bromoxythymochinon und Dioxythymochinon liefert.

2. **Derivate des m-Isocymols** m-$CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. **Nitroisocymol** $C_{10}H_{13}NO_2$. *Darstellung.* Man trägt m-Isocymol in abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein (KELBE, WARTH, *A.* 221, 161). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 255—265°. Liefert bei der Oxydation Nitro-m-Toluylsäure (Schmelzp.: 214°).

Trinitroisocymol $C_{10}H_{11}N_3O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.C_3H_7$. *Darstellung.* Man trägt allmählich m-Isocymol in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 4 Thln. Vitriolöl und erwärmt schliefslich, wenn die heftige Reaktion vorüber ist, einige Stunden lang auf 100°. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Ligroïn um (KELBE, *A.* 210, 54). — Gelbweifse Blättchen. Schmelzp.: 72—73°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitro-α-Bromisocymol $C_{10}H_{12}BrNO_2 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).C_3H_7$ (CH_3 : C_3H_7 : Br : NO_2 = 1:3:6:?). *Darstellung.* Durch Auflösen von α-Brom-m-Isocymol in rauchender Salpetersäure (KELBE, *B.* 15, 40). — Dicke, lange, röthliche Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 121°.

Dinitro-β-Bromisocymol $C_{10}H_{11}BrN_2O_4 = CH_3.C_6HBr(NO_2)_2.C_3H_7$. *Darstellung.* Durch eintägiges Stehenlassen einer Lösung von β-Bromisocymol in rauchender Salpetersäure (KELBE). — Kurze, dicke, warzenförmig vereinigte Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55°.

3. **Derivat des a-Aethylxylols** a-$(CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_5$. **Trinitro-a-Aethylxylol** $C_{10}H_{11}N_3O_6 = (CH_3)_2.C_6(NO_2)_3.C_2H_5$ (C_2H_5 : CH_3 : NO_2 : CH_3 : NO_2 : NO_2). *Bildung.* Aus a-Aethylxylol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 193). — Nadeln. Schmelzp.: 119°. In heifsem Alkohol ziemlich leicht löslich.

4. **Derivat des s-Aethylxylols** s-$(CH_3)_2.C_6H_3.C_2H_5$. **Trinitroäthylxylol** $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$ (C_2H_5 : NO_2 : CH_3 : NO_2 : CH_3 : NO_2). *Bildung.* Aus s-Aethylxylol und Salpeterschwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 7, 1434). — Nadeln. Schmelzp.: 238°. In kaltem Alkohol kaum löslich.

5. **Derivat des Prehnitols** v-$C_6H_2(CH_3)_4$. **Dinitroprehnitol** $C_{10}H_{12}N_2O_4$ = (CH_3, CH_3, CH_3, CH_3, NO_2, NO_2). *Bildung.* Durch Behandeln von v-Tetramethylbenzol mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (JACOBSEN, *B.* 19, 1214). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

6. **Derivat des Isodurols** (a)-$C_6H_2(CH_3)_4$. **Dinitroisodurol** $C_{10}H_{12}N_2O_4$ = $C_6(NO_2)_2(CH_3)_4$ (CH_3:CH_3:CH_3:NO_2:CH_3:NO_2). *Darstellung.* Durch Eintragen von Isodurol in Salpeterschwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 15, 1853). — Feine, durchsichtige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem.

7. **Derivat des Durols** s-$C_6H_2(CH_3)_4$. **Dinitrodurol** $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$ (CH_3:CH_3:NO_2:CH_3:CH_3:NO_2). *Bildung.* Aus Durol und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) (FITTIG, JANNASCH, *Z.* 1870, 162). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 205°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, etwas schwerer in Benzol.

8. **Derivat des Kohlenwasserstoffes** $C_{10}H_{14}$ (aus Aceton). **Trinitroderivat** $C_{10}H_{11}(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes mit $C_{10}H_{14}$ Salpeterschwefelsäure (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 689).

6. Derivat des Laurols $C_{11}H_{16}$.

Trinitrolaurol $C_{11}H_{13}(NO_2)_3$ (?). *Bildung.* Aus Laurol und Salpeterschwefelsäure (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 150). — Schmelzp.: 84°.

7. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

1. **Dinitro-p-Dipropylbenzol** $C_6H_2(NO_2)_2(C_3H_7)_2$. *Bildung.* Beim Lösen von p-Dipropylbenzol in rauchender Salpetersäure (H. KÖRNER, *A.* 216, 226). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°.

2. **Dinitro-p-Isoamyltoluol** $C_{12}H_{16}N_2O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.C_5H_{11}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isoamyltoluol mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 163). — Dickflüssiges, nicht flüchtiges Oel, leicht löslich in Alkohol.

8. Derivat des Tetraäthylbenzols $C_{14}H_{22}$.

Dinitrotetraäthylbenzol $C_{14}H_{20}N_2O_4 = C_6(NO_2)_2(C_2H_5)_4$. Schwach citronengelbe, durchsichtige, rhombische Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°.

III. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

A. Sulfinsäuren $C_nH_{2n-6}SO_2 = C_nH_{2n-7}.SO.OH$.

Die Sulfinsäuren der aromatischen Reihe entstehen genau wie jene der Fettreihe durch Behandeln der Chloride der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-6}SO_3$ (in ätherischer Lösung) mit Zinkstaub. Die Sulfinsäuren krystallisiren. Durch Oxydationsmittel (sogar Luft) gehen sie in Sulfonsäuren $C_nH_{2n-6}SO_3$ über. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser; beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, zerfallen sie in Sulfonsäuren und Ester der Thiosulfonsäuren (Disulfoxyde) (OTTO, *A.* 145, 12 und 317). $3C_6H_5.SO_2H = C_6H_5.SO_3H + (C_6H_5)SO_2.SC_6H_5 + H_2O$. Brom zerlegt die Sulfinsäuren in HBr und Bromide der Sulfonsäuren. Mit salpetriger Säure verbinden sich die Sulfinsäuren direkt. Durch Zink und Schwefelsäure werden sie zu Thiophenolen reducirt. $C_6H_5.SO_2H + 4H = C_6H_5.SH + 2H_2O$. Beim Schmelzen mit Kali tritt Zerlegung in Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} und Kaliumsulfit ein. $C_6H_5.SO_2K + KHO = C_6H_6 + K_2SO_3$. Die Ester der Sulfinsäuren $C_nH_{2n-6}SO_2$ gehen, durch Behandeln mit $KMnO_4$ und Essigsäure, in Ester der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-6}SO_3$ über (Unterschied von den Sulfonen).

1. Benzolsulfinsäure $C_6H_6SO_2 = C_6H_5.SO_2H$. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäurechlorid und Zinkäthyl (KALLE, *A.* 119, 156). $2C_6H_5.SO_2Cl + Zn(C_2H_5)_2 = (C_6H_5.SO_2)_2Zn + 2C_2H_5.Cl$. Aus Benzolsulfonsäurechlorid und Mercaptiden (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1636). $2C_6H_5.SO_2Cl + 2(C_2H_5.S)_2Pb = PbCl_2 + (C_6H_5.SO_2)_2Pb + 2(C_2H_5)_2S_2$. Aus Phenyldisulfid und alkoholischem Kali (SCHILLER, OTTO). $2(C_6H_5)_2S_2 + 4KOH = C_6H_5.SO_2K + 3C_6H_5.SK + 2H_2O$. Beim Einleiten von SO_2 in, mit Chloraluminium versetztes, Benzol (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1878, 739). Beim Erhitzen von Benzol mit der Verbindung $AlCl_3.SO_2$ (erhalten durch Ueberleiten von SO_2 über erwärmtes $AlCl_3$) und Chloraluminium und Versetzen des Produktes mit Salzsäure (ADRIANOWSKY, *Ж.* 11, 119). $C_6H_6 + AlCl_3.SO_2 = C_6H_5.SO_2.AlCl_2 + HCl$ und $C_6H_5.SO_2.AlCl_2 + 2H_2O = C_6H_5.SO_2.Al(OH)_2 + 2HCl$. — *Darstellung.* Benzolsulfonsäurechlorid wird in dem mehrfachen Volumen Alkohol gelöst und in die abgekühlte Lösung allmählich überschüssiger Zinkstaub eingetragen. Die breiige Masse bringt man in Wasser, entfernt das Chlorzink durch Waschen mit kaltem Wasser und zerlegt das Zinksalz mit Soda. Die eingeengte Lösung des Natriumsalzes wird kalt mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1585).

Grofse, sternförmig vereingte Prismen. Reagirt stark sauer. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 83—84° (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 177). Zersetzt sich über 100°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 130° in Benzolsulfonsäure und thiobenzolsulfonsaures Phenyl (Benzoldisulfoxyd) $C_6H_5.SO_2.S.C_6H_5$ (OTTO, *A.* 145, 317). Dieselbe Zersetzung erfolgt, aber sehr langsam, auch bei gewöhnlicher Temperatur. Sie wird wesentlich befördert durch die Gegenwart von Salzsäure (PAULY, OTTO, *B.* 10, 2181). Die Einwirkung von PCl_5 auf die Sulfinsäure verläuft hauptsächlich nach der Gleichung: $C_6H_5.SO_2H + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + HCl + PCl_3$. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzol und Kaliumsulfit. Beim Behandeln eines Gemenges von Benzolsulfinsäure und Chloressigsäure mit Natron entsteht Phenylsulfonessigsäure $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$. Mit dichloressigsaurem Natrium entsteht Chlormethylphenylsulfon $CH_2Cl.SO_2.C_6H_5$. Aus benzolsulfinsaurem Natrium und CH_2J_2 resultirt Jodmethylphenylsulfon $CH_2J.SO_2.C_6H_5$. Aus $C_6H_5.SO_2Na$ und α_2-dichlorpropionsaurem Natrium entsteht Aethylendiphenylsulfon $C_2H_4(SO_2.C_6H_5)_2$. Beim Erwärmen von Benzolsulfinsäure mit Phenylhydrazin und koncentrirter Salzsäure tritt folgende Reaktion ein: $3C_6H_5.SO_2H + C_6H_5.N_2H_3 = (C_6H_5)_2S_2O_2$ (Oxyphenyldisulfid) $+ C_6H_5.N_2H_2.SO_2.C_6H_5$ (Phenylbenzolsulfazid) $+ 2H_2O$ (ESCALES, *B.* 18, 893).

Salze: KALLE. — $Ba(C_6H_5SO_2)_2$. Warzen. — $Zn.\bar{A}_2$. Schiefe rhombische Täfelchen. Wenig löslich in Alkohol und Aether, in heifsem Wasser nicht viel mehr als in kaltem. Nach SCHILLER und OTTO (*B.* 9, 1586) krystallisirt das Salz mit $2H_2O$ in kleinen Blättchen, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_8H_{10}SO_2 = C_6H_5.SO.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus benzolfinsaurem Kalium und Chlorameisenester (OTTO, RÖSSING, *B.* 18, 2495). $C_6H_5.SO_2Na + ClCO_2.C_2H_5 = C_8H_{10}SO_2 + NaCl + CO_2$. Entsteht auch aus Benzolsulfinsäure, Alkohol und HCl, in der Wärme (O., R.). — Flüssig. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Wird von koncentrirter Kalilauge in Alkohol und Benzolsulfinsäure zerlegt. Dieselben Produkte entstehen mit alkoholischem Ammoniak bei 100° und beim Behandeln mit Wasser und Natriumamalgam.

Verbindungen der Benzylsulfinsäure mit salpetriger Säure. 1. **Dibenzsulfhydroxamsäure** $C_{12}H_{11}NS_2O_5 = (C_6H_5.SO_2)_2.NOH$. *Bildung.* Gleiche Moleküle benzolsulfinsaures Natrium und Natriumnitrit werden in Wasser gelöst und mit HCl oder H_2SO_4 gefällt (KÖNIGS, *B.* 11, 615). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 109°. Kaum löslich in kaltem Wasser oder CS_2, schwer löslich in $CHCl_3$, C_6H_6, leichter in Alkohol oder Aether. Löst sich in ätzenden oder kohlensauren Alkalien und wird durch Säuren unverändert gefällt. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzylsulfinsäure und salpetrige Säure. Dieselbe Zersetzung erfolgt durch Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur, und wird der Körper durch Zusatz von Mineralsäuren aufs neue gebildet.

2. **Verbindung** $C_{18}H_{15}NS_3O_7 = (C_6H_5.SO_2)_3.NO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Benzolsulfinsäure (OTTO, GRUBER, *A.* 141, 370). Eine alkoholische Lösung von Dibenzsulfhydroxamsäure $(C_6H_5.SO_2)_2NOH$ wird, unter gelindem Erwärmen, mit salpetriger Säure behandelt (KÖNIGS); beim Erhitzen von Dibenzsulfhydroxamsäure auf 90° (KÖNIGS, *B.* 11, 615, 1590). — Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5°. Unlöslich in Alkalien. Schwer löslich in Alkohol und trocknem Aether, viel leichter in $CHCl_3$ und C_6H_6.

Sulfophenylenäthylen $C_8H_8SO_2 = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix}\!\!>\!SO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzolsulfinsäure, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Benzolsulfonsäurechlorid in absolutem Aether und unterscheidet sich von der Sulfinsäure durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser und Alkalien (OTTO, *A.* 143, 208). — Oel, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol. Etwas löslich in heifsem Wasser. Nicht flüchtig. Zerfällt durch Zink und Schwefelsäure in Thiophenol und Alkohol. $C_6H_4.SO_2.C_2H_4 + 6H = C_6H_5.SH + C_2H_5.OH + H_2O$. Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitrobenzolsulfonsäure.

m-Benzoldisulfinsäure m-$C_6H_6S_2O_4$ = m-$C_6H_4(SO_2H)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der m-Benzoldisulfonsäure und Zinkstaub (unter wenig Wasser) (PAULY, *B.* 9, 1595). — Oel, kaum löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. — $Ba.C_6H_4S_2O_4$.

Chlorbenzolsulfinsäure $C_6H_5ClSO_2 = C_6H_4Cl.SO_2H$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der (p-?)Chlorbenzolsulfonsäure und Natriumamalgam (OTTO, BRUMMER, *A.* 143, 113). — Kleine Nadeln oder lange, dünne, rhombische Säulen. Schmelzp.: 88—90°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Chlorthiophenol $C_6H_4Cl.SH$ reducirt. Natriumamalgam reducirt zu Benzolsulfinsäure (OTTO, *A.* 146, 243). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Chlorbenzolsulfonsäure $C_6H_4Cl.SO_3H$ und Chlorbenzoldisulfoxyd $C_6H_4Cl.SO_2.S.C_6H_4Cl$ (OTTO, *A.* 145, 323). Chlorbenzolsulfinsäure hält sich unverändert an der Luft, wird aber von Chromsäure zu Chlorbenzolsulfonsäure oxydirt. — $Na.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag.

2. Sulfinsäuren $C_7H_8SO_2$.

1. **p-Toluolsulfinsäure** $CH_3.C_6H_4.SO_2H$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der (p)-Toluolsulfonsäure und Natriumamalgam (GRUBER, OTTO, *A.* 142, 92) oder Zinkstaub (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1586) oder Natriumsulfit (BLOMSTRAND, *B.* 3, 965). $C_7H_7.SO_2Cl + 2Na_2SO_3 = C_7H_7.SO_2Na + NaCl + Na_2SO_4 + SO_2$. — Dünne rhombische Tafeln. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in kaltem Wasser. Zerfliefst an feuchter Luft, dabei in Toluolsulfonsäure übergehend. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (SCH., O., *B.* 9, 1587). — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_9H_{12}SO_2 = C_7H_7.SO.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Chlorameisensäureäthylester (OTTO, RÖSSING, *B.* 18, 2504). — Verhält sich ganz wie der Aethylester der homologen Benzolsulfinsäure.

Verbindung der Toluolsulfinsäure mit salpetriger Säure $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$ oder vielmehr $C_{21}H_{21}NS_3O_7 = (C_7H_7.SO_2)_3.NO$ (?). *Bildung.* Aus Toluolsulfinsäure und rauchender Salpetersäure oder besser durch Einleiten von salpetriger Säure in eine wässerige oder alkoholische Lösung der Toluolsulfinsäure (OTTO, GRUBER, *A.* 145, 19). — Kleine rhombische Tafeln (aus Xylol). Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in heifsem absolutem Alkohol, leicht in heifsem Xylol.

Sulfotoluylenäthylen $C_9H_{10}SO_2 = \frac{C_7H_6}{C_2H_4}\rangle SO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Toluolsulfinsäure, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Toluolsulfonsäurechlorid (OTTO, *A.* 143, 216). — Schiefe, rhombische Säulen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 75—76°. Unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Zerfällt mit Zink und Schwefelsäure in Thiokresol $C_6H_4(CH_3)(SH)$ und Alkohol. Rauchende Salpetersäure erzeugt Toluol-, resp. Nitrotoluolsulfonsäure. Brom, in die ätherische Lösung von Sulfotoluylenäthylen getropft, liefert ein Additionsprodukt $(C_9H_{10}SO_2)_2.Br_3$ (?), das in Nadeln krystallisirt, bei 95° schmilzt, sich nicht in Wasser, aber leicht in Benzol und Aether löst. Beim Erwärmen mit absolutem Alkohol verliert es alles Brom unter Bildung von Toluolsulfonsäureester $C_7H_7.SO_3.C_2H_5$.

Sulfotoluylenamylen $C_{12}H_{16}S_2O_4 = \frac{C_7H_6}{C_5H_{10}}\rangle S_2O_4$. *Bildung.* Aus Toluolsulfonsäurechlorid und Natriumamalgam bei Gegenwart von Amyläther (OTTO). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 35—36°. — Als bei einem anderen Versuche statt des reinen Amyläthers ein Gemenge von Amyläther und Toluol angewendet wurde, erhielt OTTO die Verbindung $C_{12}H_{16}S_2O_5$ in grofsen vierseitigen Säulen. Schmelzp.: 78—79°.

Nitrotoluolsulfinsäure $C_7H_7NSO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2H$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der Nitrotoluolsulfonsäure und Natriumamalgam, in ätherischer Lösung (OTTO, GRUBER, *A.* 145, 24). — Die freie Säure krystallisirt. — $Na.C_7H_6(NO_2)SO_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

Dinitrotoluol-p-Sulfinsäure $C_7H_6N_2SO_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.SO_2H$ ($CH_3:NO_2:SO_2H:NO_2 = 1:2:4:6$) (?). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung des Chlorids der Dinitrotoluol-p-Sulfonsäure mit Zinkstaub (PERL, *B.* 18, 71). — Erstarrt erst bei längerem Stehen über H_2SO_4. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht beim Behandeln mit $NH_4.SH$ in Toluylendiaminthiosulfonsäure über. — K.Ā. Krusten. — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. Glasglänzende Täfelchen. Wird erst bei 210° völlig wasserfrei. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Prismen.

2. **Benzylsulfinsäure** $C_6H_5.CH_2.SO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzylsulfochlorid $C_6H_5.CH_2.SO_2Cl$ mit Zinkstaub oder mit Natriumamalgam (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1287). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt leicht unter Entwickelung von SO_2. — Na.Ā. Kleine Blättchen (aus absolutem Alkohol).

3. Xylolsulfinsäuren $C_8H_{10}SO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.SO_2H$.

1. **o-Xylolsulfinsäure** ($CH_3:CH_3:SO_2H = 1:2:4$). Grofse dünne Krystallblätter (aus Wasser). Schmelzp.: 83° (JACOBSEN, *B.* 10, 1011).

2. **m-Xylolsulfinsäure** ($CH_3:CH_3:SO_2H = 1:3:4$). *Bildung.* Aus dem Chlorid der (a-)m-Xylolsulfonsäure (JACOBSEN). — Krystallinische Masse. Schmilzt nahe über 50°.

3. **p-Xylolsulfinsäure** ($CH_3:CH_3:SO_2H = 1:4:5$). Flache, büschelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 84—85° (JACOBSEN, *B.* 11, 22).

Aus rohem Steinkohlentheerxylol stellten LINDOW und OTTO (*A.* 146, 233) eine flüssige Xylolsulfinsäure dar; augenscheinlich ein Gemenge isomerer Säuren. $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

4. Sulfinsäuren $C_9H_{12}SO_2 = C_6H_2(CH_3)_3.SO_2H$.

1. **Pseudocumolsulfinsäure** ($CH_3:CH_3:CH_3:SO_2H = 1:3:4:6$). Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 98° (RADLOFF, *B.* 11, 32). — Na.Ā. — $Ba.\bar{A}_2$. Dünne rhombische Tafeln, löslich in 20 Thln. Wasser von 7°. — Ag.Ā.

2. **Mesitylensulfinsäure** ($CH_3:SO_2H:CH_3:CH_3 = 1:2:3:5$). Nadeln. Schmelzp.: 98 bis 99° (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 686). — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. — Ag.Ā.

5. Cymolsulfinsäure $C_{10}H_{13}.SO_2H = CH_3.C_6H_3(C_3H_7).SO_2H$ ($CH_3:SO_2H:C_3H_7 = 1:2:4$). Hellgelber Syrup (BERGER, *B.* 10, 977). — $K.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). — Ag.Ā.

B. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Es ist eine charakteristische Eigenschaft fast aller aromatischen Verbindungen sehr leicht Verbindungen mit Schwefelsäure einzugehen. Es lagert sich hierbei SO_3 an die aromatische Verbindung in der Weise an, dass Wasserstoff im Kern durch SO_3 verdrängt wird, d. h. es entsteht eine Sulfonsäure: $C_6H_6 + SO_3 = C_6H_5.SO_3H$. Meist genügt ein

kurzes Digeriren mit rauchender Schwefelsäure, um eine Monosulfonsäure zu erzeugen. Bei Phenolen oder wasserstoffarmen Kohlenwasserstoffen (Naphtalin $C_{10}H_8$ u. a.) braucht man zu diesem Zweck blos Vitriolöl anzuwenden, da man mit rauchender Schwefelsäure Disulfonsäuren erhält. Bei Körpern mit stark negativen Bestandtheilen (z. B. aromatische Säuren) muss aber stark rauchende Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid angewendet werden. [Der letztere Körper erzeugt mit Kohlenwasserstoffen, aufser Sulfonsäuren, Sulfone: $2C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O$]. Unter gewöhnlichem Druck lassen sich höchstens zwei Sulfonreste (SO_3H) in die Kohlenwasserstoffe (in den Kern) einführen. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, im zugeschmolzenen Rohre, gelingt es aber, Trisulfonsäuren herzustellen.

Die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe verhalten sich gegen rauchende Schwefelsäure ebenso wie die Stammsubstanzen. Mit mehrfach-halogensubstituirten Kohlenwasserstoffen ($C_6H_4Br_2$, $C_6H_3Br_3$) verbindet sich indessen die rauchende Schwefelsäure zu unlöslichen Anhydriden, die nur sehr schwer von Wasser, leichter durch kochende Alkalien, in die entsprechende Sulfonsäure übergeführt werden. $2C_6H_4Br_2 + H_2S_2O_7 = (C_6H_3Br_2.SO_2)_2O + 2H_2O$. Beim Erwärmen mit PCl_5 und $POCl_3$ liefern diese Anhydride die entsprechenden Sulfonsäurechloride.

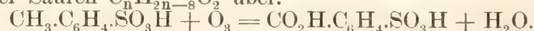
Eine andere Bildungsweise der Sulfonsäuren beruht auf der Einwirkung von schwefliger Säure auf die Diazoderivate der Basen: $CH_3.C_6H_4.N_2Cl + H_2O + SO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_3H + N_2 + HCl$. Ferner entstehen die Sulfonsäuren durch Oxydation der Thiophenole mit Salpetersäure: $C_nH_{2n-7}.SH + O_3 = C_nH_{2n-7}.SO_3H$. Der Eintritt von SO_3 in die Seitenkette der aromatischen Körper gelingt nur durch doppelte Umsetzung von Haloïdderivaten (mit Haloïden in der Seitenkette) mit Alkalisulfiten. $C_6H_5.CH_2Cl + K_2SO_3 = C_6H_5.CH_2.SO_3K + KCl$.

Bildung der Sulfonsäuren aus den Sulfinsäuren s. Bd. II. S. 79.

Die Sulfonsäuren der aromatischen Reihe entsprechen in ihrem Verhalten durchaus denen der Fettreihe. Es sind leicht lösliche Körper, deren Salze ebenfalls leicht löslich in Wasser sind. Die Säuren und ihre Salze sind sehr beständig: sie vertragen eine hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Bei der trocknen Destillation zerfallen die Sulfonsäuren in SO_3 und die Kohlenwasserstoffe (vgl. Bd. II. S. 15). Die Sulfonsäuren (mit SO_3 im Kern) liefern beim Schmelzen mit Kali Kaliumsulfit und Phenole. $C_nH_{2n-7}.SO_3K + KHO = K_2SO_3 + C_nH_{2n-7}(OH)$.

Beim Schmelzen der Alkalisalze der Sulfonsäuren mit KCN entstehen die Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, und beim Schmelzen jener Salze mit Natriumformiat Salze der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ (s. d.).

Die Homologen der Benzolsulfonsäure gehen durch Oxydation (mit Chromsäuregemisch) in Sulfonsäuren der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ über.



$$CH_3.C_6H_4.SO_3H + O_3 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H + H_2O.$$

p-Toluolsulfonsäure p-Benzoësulfonsäure.

Bei der Einwirkung von SO_3HCl auf die Amide der Sulfonsäuren entstehen die Chloride dieser Säuren. So entsteht aus $CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.NH_2$ und SO_3HCl das Chlorid $CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2Cl$ (Limpricht, *B.* 18, 2173).

1. Sulfonsäuren des Benzols.

Benzolsulfonsäure $C_6H_6SO_3 = C_6H_5.SO_3H$. *Bildung.* Aus Benzol und rauchender Schwefelsäure (Mitscherlich, *P.* 31, 283 u. 634). Die Ester dieser Säuren entstehen beim Behandeln der Ester der Benzolsulfinsäure mit $KMnO_4$ und Essigsäure (Otto, Rössing, *B.* 19, 1224). — *Darstellung.* Gleiche Volume Benzol und englischer Schwefelsäure werden 20—30 Stunden lang am Kühler im gelinden Sieden erhalten (Michael, Adair, *B.* 10, 585). — Sehr zerfliefsliche, feine Nadeln (Freund, *A.* 120, 80). Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $1\frac{1}{2}H_2O$ (Otto, *A.* 141, 369). Krystallisirt mit $1H_2O$ in grofsen Tafeln (R. Hübner, *A.* 223, 240). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 40—42° (H.). Das Natriumsalz liefert bei der trockenen Destillation Thiophenol, Phenylsulfid und Diphenylendisulfid (Stenhouse, *A.* 140, 284; 149, 247). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumamid wird Anilin gebildet. Bei der Einwirkung von Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ auf benzolsulfonsaures Silber (nicht aber auf die freie Säure oder deren Natriumsalz) scheint das Anhydrid $(C_6H_5SO_2)_2O$ zu entstehen (R. Hübner, *A.* 223, 244). — $Ba(C_6H_5SO_3)_2 + H_2O$. Blättchen oder Tafeln, wenig löslich in Alkohol (Freund). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Sechsseitige Tafeln (Kalle, *A.* 119, 161). — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellblaue Tafeln (Freund). (Charakteristisches Salz). — $Ag.\bar{A} + 8H_2O$. Tafeln.

Methylester $C_7H_8SO_3 = C_6H_5.SO_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und methylalkoholfreiem Natriummethylat, in Gegenwart von Aether (R. Hübner, *A.* 223, 237). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,272 bei 17°.

Aethylester $C_8H_{10}SO_3 = C_6H_5SO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzolsulfochlorid und Natrium-

alkoholat (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1639). Beim Versetzen von Benzolsulfinsäureäthylester mit $KMnO_4$ und Eisessig (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 1225). — *Darstellung.* Man übergiefst alkoholfreies Natriumalkoholat mit absolutem Aether und fügt Benzolsulfochlorid hinzu (R. HÜBNER, *A.* 223, 237). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,22 bei 17° (H.). Unlöslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser leicht in Alkohol und Benzolsulfonsäure gespalten.

Propylester $C_9H_{12}SO_3 = C_6H_5.SO_3.C_3H_7$. Flüssig. Spec. Gew. = 1,1785 bei 17° (R. HÜBNER, *A.* 223, 237).

Chlorid $C_6H_5.SO_2.Cl$. *Bildung.* Aus benzolsulfonsauren Salzen und PCl_5 (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 299). — *Darstellung.* Aequivalente Mengen $C_6H_5.SO_3Na$ und PCl_5 werden zusammengerieben, das Gemisch, zur Entfernung des meisten Phosphoroxychlorides, erwärmt und dann in Wasser gegossen. Das sich abscheidende Oel wäscht man mit Wasser und entfärbt es durch Thierkohle in ätherischer Lösung (OTTO, *Z.* 1866, 106). — Flüssig. Erstarrt bei längerem Stehen bei 0° zu grofsen, rhombischen Krystallen (OTTO, *A.* 145, 321). Siedet unter starker Zersetzung bei 246—247° (OTTO, *A.* 136, 157). Destillirt unzersetzt im Vakuum. Spec. Gew. = 1,378 bei 23° (GERHARDT, CHANCEL, *J.* 1852, 434). Löst sich nicht in Wasser und wird davon kaum angegriffen. Leicht löslich in Alkohol. Ammoniak wirkt heftig ein unter Bildung des Amids. Von Zink und Schwefelsäure wird es zu Thiophenol reducirt. Natriumamalgam (oder Zinkäthyl) erzeugt benzolsulfinsaures Natrium. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200—210° entstehen $SOCl_2$, $POCl_3$ und C_6H_5Cl (BARBAGLIA, KEKULÉ, *B.* 5, 876). PbO_2 wirkt bei 180° heftig ein und erzeugt Chlorbenzol und $PbSO_4$ (WALLACH, *A.* 214, 219).

Bromid $C_6H_5.SO_2.Br$. *Bildung.* Aus Benzolsulfinsäure $C_6H_5.SO_2H$ und Brom (OTTO, *A.* 141, 372). — Farbloses Oel, das im Kältegemisch nicht erstarrt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether.

Amid $C_6H_7NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben des Chlorids $C_6H_5.SO_2Cl$ mit festem Ammoniumcarbonat (GERHARDT, CHANCEL). Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von benzolsulfonsaurem Ammoniak (STENHOUSE, *A.* 140, 294). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149° (OTTO, *A.* 141, 374); 153° (STENHOUSE); 147—148° (MEYER, ADOR, *A.* 159, 11); 156° (HYBBENETH, *A.* 221, 206). In kaltem Wasser fast unlöslich, löslich in heifsem, ammoniakhaltigem Wasser. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 0,43 Thle. (M., A.). Der Wasserstoff in der Amidgruppe kann durch Metalle und Säureradikale vertreten werden.

$C_6H_5SO_2.NH.Ag$. Krystallinischer Niederschlag. Entsteht beim Vermischen einer alkoholischen und ammoniakalischen Lösung des Amids mit $AgNO_3$ (GERHARDT, CHIOZZA). Bei der Einwirkung von Säurechloriden (z. B. $C_6H_5.SO_2Cl$) wird das Silber durch Säureradikale ersetzt (z. B. $C_6H_5SO_2.NH.C_6H_5.SO_2$).

Benzolsulfodichlorphosphamid $C_6H_6Cl_2NPSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH.PCl_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzolsulfonsäureamid mit PCl_5 (WICHELHAUS, *B.* 2, 502). $C_6H_5.SO_2.NH_2 + PCl_5 = C_6H_5.SO_2.NH.PCl_2 + HCl + Cl_2$. Das Produkt der Reaktion wird auf eine poröse Platte über Schwefelsäure gebracht und, nach dem Eintrocknen, aus reinem, wasserfreiem Aether krystallisirt. — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 130—131°. Geht schon an feuchter Luft wieder in Benzolsulfonsäureamid über. Ebenso beim Behandeln mit Ammoniak.

Methylamid $C_7H_9NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Methylamin (in Wasser gelöst) (ROMBURGH, *R.* 3, 16). — Flüssig. Giebt mit koncentrirter Salpetersäure das Nitroamid $C_6H_5.SO_2.N(CH_3)(NO_2)$.

Nitromethylamid $C_7H_8N_2SO_4 = C_6H_5.SO_2.N(CH_3)(NO_2)$. *Bildung.* Beim Auflösen des Methylamids $C_6H_5.SO_2.NH(CH_3)$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und Fällen der Lösung mit Wasser (ROMBURGH, *R.* 3, 16). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 43—44°.

Dimethylamid $C_8H_{11}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.N(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Dimethylamin (ROMBURGH, *R.* 3, 8). — Krystalle. Schmelzp.: 47—48°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem Ligroïn; löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) Nitrodimethylamin $N(CH_3)_2(NO_2)$.

Aethylamid $C_8H_{11}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Aethylamin (ROMBURGH, *R.* 3, 13). — Grofse, durchsichtige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°.

Nitroäthylamid $C_8H_{10}N_2SO_4 = C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5)(NO_2)$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. des Aethylamids $C_6H_5.SO_2.NH(C_2H_5)$ in 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und Fällen der Lösung mit Wasser. Entsteht auch aus dem Diäthylamid $C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5)_2$ und Salpetersäure (ROMBURGH, *R.* 3, 14). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 43—44°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löst sich sehr leicht in Vitriolöl unter Bildung von Benzolsulfonsäure.

Diäthylamid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Diäthylamin (ROMBURGH, *R.* 3, 11). — Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 42°. Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) das Nitroamid $C_6H_5.SO_2.N(C_2H_5)(NO_2)$.

Succinylbenzolsulfonsäureamid $C_{10}H_9NSO_4 = C_6H_5.SO_2.N.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Amids $C_6H_5.SO_2.NH_2$ mit Succinylchlorid $C_4H_4O_2.Cl_2$ auf 160—200° (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 506). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser.

Succinbenzolsulfaminsäure $C_{10}H_{11}NSO_5 = C_6H_5.SO_2.NH.C_4H_4O_2.OH$. *Bildung.* Die Lösung des Succinylbenzolsulfonsäureamids in koncentrirtem Ammoniak hinterlässt, beim Verdunsten im Vakuum, einen allmählich strahlig erstarrenden Syrup von succinbenzolsulfaminsaurem Ammoniak $C_6H_5SO_2.NH.C_4H_4O_2.ONH_4$. Dieses Salz ist sehr löslich in Wasser und schmilzt unter Ammoniakabgabe bei 165°. Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit einigen Tropfen Salzsäure, so scheiden sich Nadeln desselben Ammoniaksalzes ab, die aber schon bei 155—160° schmelzen (G., CH.).

Benzolsulfonsäurechlorid und Harnstoff (ELANDER, *Bl.* 34, 207). Beide Körper wirken bei 100° nach der Gleichung: $C_6H_5.SO_2Cl + 2CO(NH_2)_2 = C_6H_5.SO.N_4H_5(CO)_2 + HCl + H_2O$. Die entstandene Verbindung $C_8H_{10}N_4SO_3 + H_2O = C_6H_5.SO\begin{cases} NH \\ NH \end{cases}\!\!>CO \; \backslash NH.CO.NH_2$ $+ H_2O$ (?) krystallisirt aus Wasser in halbkugelförmigen Massen. — Erwärmt man das Gemenge von $C_6H_5.SO_2Cl$ und Harnstoff stärker, so erhält man Blättchen der Verbindung $C_7H_9N_3SO_2 + H_2O = C_6H_5.SO\begin{cases} NH \\ NH.CO.NH_2 \end{cases} + H_2O$ (?).

Benzoldisulfonsäure $C_6H_6S_2O_6 = C_6H_4(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure entstehen m- und p-Benzoldisulfonsäure (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1477). Auch beim Einleiten von Benzoldampf in, auf 240° erhitzte, gewöhnliche Schwefelsäure wird Disulfonsäure (vornehmlich p-Säure: EGLI, *B.* 8, 817) gebildet. Das Hauptprodukt ist die m-Säure. Lässt man die Schwefelsäure länger und bei höherer Temperatur einwirken, so wird mehr von der p-Säure gebildet. Zur Trennung beider Säuren sättigt man die saure Lösung mit $BaCO_3$ (oder $CaCO_3$) und fällt mit K_2CO_3. Die beiden Kaliumsalze werden mechanisch getrennt; oder man stellt die Chloride oder Amide der Säuren dar (KÖRNER, MONSELISE, *B.* 9, 583). Beide Säuren geben beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin m-$C_6H_4(OH)_2$. Beim Destilliren der Kaliumsalze mit Cyankalium liefert aber die p-Säure Terephtalsäurenitril und die m-Säure Isophtalsäurenitril.

1. o-Benzoldisulfonsäure. *Bildung.* Man stellt aus m-Amidobenzolsulfonsäure die Amidodisulfonsäure dar und zerlegt Diese mit Salpetrigäther (DREBES, *B.* 9, 553). — Das K- und Ba-Salz sind leicht löslich.

Chlorid $C_6H_4Cl_2S_2O_4 = C_6H_4(SO_2Cl)_2$. Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 105° (DREBES).

Amid $C_6H_8N_2S_2O_4 = C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln oder Warzen. Schmelzp.: 233° (DREBES).

2. m-Benzoldisulfonsäure. *Darstellung.* Benzol wird in dem gleichen Volumen Schwefelsäure gelöst, der Lösung ein gleiches Volumen derselben Säure zugesetzt und das Gemenge in einer aufwärts gerichteten Retorte zwei bis drei Stunden lang so stark erhitzt, dass die Retorte mit weifsen Dämpfen erfüllt wird, ohne dass Dämpfe entweichen. Man neutralisirt mit Aetzkalk, fällt aus einem Theil der Lösung den Kalk mit Schwefelsäure, sättigt mit $PbCO_3$, giebt die Lösung des Bleisalzes zu der übrigen Kalklösung und fällt mit H_2S. Das Filtrat vom Schwefelblei wird mit K_2CO_3 ausgefällt (HEINZELMANN, *A.* 188, 159). — Die freie m-Benzoldisulfonsäure krystallisirt mit $2^1/_2 H_2O$; sie ist ungemein zerfliefslich (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1478). — $Na_2.C_6H_4S_2O_6 + 4H_2O$ (KÖRNER, MONSELISE). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Vierseitige, schiefe, zugespitzte Prismen. Das Krystallwasser entweicht erst bei 230° vollständig. Hält $1^1/_2 H_2O$ (REICHE, *A.* 203, 69). — $Ca.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$ (B., S.). — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 44,24 Thle. — $Zn.\bar{A} + 4H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$ (B., S.); $+ 2H_2O$ (K., M.). 100 Thle. Wasser von 26° lösen 86,2 Thle. entwässertes Salz (K., M.). — $Cu.\bar{A} + 6H_2O$. Sehr leicht löslich. — $Ag_2.\bar{A}$. Warzen.

Chlorid $C_6H_4(SO_2Cl)_2$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen von benzolsulfonsaurem Natrium mit $S_2O_5Cl_2$ (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* 16, 483). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 63° (vgl. PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 2, 418).

Amid $C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 229° (KÖRNER, MONSELISE; vgl. NÖLTING, *B.* 8, 1113).

3. p-Benzoldisulfonsäure. *Bildung.* Siehe oben. Die von BUCKTON und HOFMANN (*A.* 100, 157) durch Erhitzen von Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure erhaltene Benzoldisulfonsäure war vielleicht die p-Säure.

Salze: GARRICK, *Z.* 1869, 550. — $K_2.C_6H_4S_2O_6 + H_2O$. Dünne Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 100° 66,6 Thle. des wasserfreien Salzes (KÖRNER, MONSELISE). — $Ca.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$ (G.); hält $1 H_2O$ (K., M.). Krystallkrusten; 100 Thle. H_2O lösen bei 100° 7,19 Thle. wasserfreies Salz (K., M.). — $Zn.\bar{A} + 4 H_2O$. — $Pb.\bar{A} + 2 H_2O$ (G.); $+ 1 H_2O$ (K., M.). 100 Thle. Wasser von 26° lösen 24,9 Thle. Salz. — $Cu.\bar{A} + 4 H_2O$.

Chlorid $C_6H_4(SO_2Cl)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 131° (KÖRNER, MONSELISE, *G.* 6, 141).

Amid $C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$. Schmelzp.: 288° (KÖRNER, MONSELISE).

4. Eine Benzoldisulfonsäure entsteht aus Dinitrobenzoldisulfonsäure durch Elimination der Nitrogruppen (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Die freie Säure ist ein allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. — Das Ba-Salz trocknet zu einer glasigen Masse ein. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Quadratische Prismen.

Benzoltrisulfonsäure $C_6H_6S_3O_9$. a-(?)Säure $C_6H_3(SO_3H)_3 + 3 H_2O$ (bei 100°). *Darstellung.* Man löst 10 g Benzol in 70 g Vitriolöl, giebt 35—40 g P_2O_5 hinzu und erhitzt fünf bis sechs Stunden lang auf 280—290°. Der Röhreninhalt wird mit Kalk gesättigt und die Lösung des Kalksalzes mit K_2CO_3 zerlegt (SENHOFER, *A.* 174, 243). Man erhitzt 35 g m-benzoldisulfonsaures Kalium mit 42 g Vitriolöl auf freiem Feuer, bis keine Schwefelsäure mehr entweicht und die teigige Masse anfangt aufzuschwellen (JACKSON, WING, *B.* 19, 899). — Die freie Säure krystallisirt in langen, flachen Nadeln, die rasch zerfliefsen und bei 100° noch $3 H_2O$ zurückhalten. Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali erst Phenoldisulfonsäure und dann Oxyphenolsulfonsäure, mit Natron entsteht aber sofort Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN entsteht das Nitril der Trimesinsäure.

Salze: SENHOFER. — $K_3.C_6H_3(SO_3)_3 + 3H_2O$. Schiefe Prismen oder Tafeln. — $Ba_3(C_6H_3S_3O_9)_2$. Wird aus koncentrirter Lösung wasserfrei gefällt. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt es mit $6 H_2O$. — $Pb_3(C_6H_3S_3O_9)_2 + 4 H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ag_3.C_6H_3S_3O_9 + 3H_2O$. Nadeln.

Chlorid $C_6H_3(SO_2Cl)_3$. Schmelzp.: 184° (JACKSON, WING).

Amid $C_6H_3(SO_2.NH_2)_3$. Schmelzp.: 306 (J., W.).

p-Fluorbenzolsulfonsäure $C_6H_5FlSO_3 = p\text{-}C_6H_4Fl.SO_3H$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Fl (LENZ, *B.* 10, 1137; 12, 581). — Die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Das Kaliumsalz zerfällt beim Erhitzen mit koncentrirter HCl, im Rohr, unter Bildung von Fluorbenzol.

Chlorid $C_6H_4Fl.SO_2Cl$. Rhombische Täfelchen oder lange Nadeln. Schmelzp.: 36° (LENZ). Reizt die Augen heftig zu Thränen. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether.

Amid $C_6H_6FlNSO_2 = C_6H_4Fl.SO_2.NH_2$. Rhombische Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 123° (LENZ). Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Wasser und Benzol, sehr leicht in Aceton.

Chlorbenzolsulfonsäuren $C_6H_5ClSO_3$. 1. o-Chlorbenzolsulfonsäure $C_6H_4Cl.SO_3H$. *Bildung.* Aus o-Amidobenzolsulfonsäure durch Ueberführen in das Diazoderivat und Kochen des Letzteren mit höchst koncentrirter Salzsäure unter Druck (BAHLMANN, *A.* 186, 325).

Chlorid $C_6H_4Cl_2SO_2 = C_6H_4Cl.SO_2Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 28,5° (BAHLMANN).

Amid $C_6H_6ClNSO_2 = C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$. Flache, langgestreckte Blättchen (aus Weingeist) (LIMPRICHT, *A.* 180, 110). Schmelzp.: 188° (BAHLMANN).

2. m-Chlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus m-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Chlor (KIESELINSKI, *A.* 180, 108). — Zerfliefsliche Blätter oder Tafeln. — $K.C_6H_4ClSO_4$. Tafeln oder Blättchen (aus 94 procentigem Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2$. Feine rhombische Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser oder Weingeist. — $Cu.\bar{A}_2 + 5 H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Rhombische Tafeln.

Chlorid $C_6H_4Cl.SO_2Cl$. Oel, erstarrt nicht im Kältegemisch (KIESELINSKI).

Amid $C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$. Tafeln, leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Schmelzp.: 148° (KIESELINSKI).

3. p-Chlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus Chlorbenzol und rauchender (OTTO, BRUMMER, *A.* 143, 102) oder gewöhnlicher Schwefelsäure (GLUTZ, 143, 184). Aus p-Amidobenzolsulfonsäure durch Ueberführen derselben in das Diazoderivat und Kochen des Letzteren mit Salzsäure (GOSLICH, *A.* 180, 106). — Die freie Säure ist ein Syrup, der im Exsiccator zu zerfliefslichen Nadeln erstarrt. Beim Behandeln des Bleisalzes mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) entsteht p-Chlornitrobenzol (GLUTZ). Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin (OPPENHEIM, VOGT, *A. Spl.* 6, 376). Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Cyankalium wird p-Dicyanbenzol $C_6H_4(CN)_2$ gebildet (NÖLTING, *B.* 8, 1113).

Salze: BRUMMER. — $Na.C_6H_4ClSO_3 + H_2O$ (GLUTZ; OTTO, *A.* 145, 327. — K.Ā. Blättchen (aus absolutem Alkohol). — $Ca.Ā_2 + 1^1/_4 H_2O$. Rhombische Blättchen, in Alkohol sehr schwer löslich. — $Ba.Ā_2 + 2H_2O$. Rhombische Täfelchen. — $Pb.Ā_2 + 2H_2O$. Blättchen. — $Cu.Ā_2 + 5H_2O$ (GL.). Hält nach dem Trocknen über Schwefelsäure $2^1/_2 H_2O$ (B., O.). — Ag.Ā. Schüppchen.

Chlorid $C_6H_4Cl_2SO_2 = C_6H_4Cl.SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 53° (GOSLICH). Giebt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200—220° p-Dichlorbenzol (NÖLTING, *B.* 8, 1091).

Bromid $C_6H_4ClBrSO_2 = C_6H_4Cl.SO_2Br$. *Bildung.* Aus Chlorbenzolsulfinsäure $C_6H_4Cl.SO_2H$ und Brom (OTTO, *A.* 145, 324).

Amid $C_6H_6ClNSO_2 = C_6H_4Cl.SO_2.NH_2$. Schmale Blättchen. Schmelzp.: 143—144° (GOSLICH).

Dichlorbenzolsulfonsäuren $C_6H_4Cl_2SO_3 = C_6H_3Cl_2.SO_3H$. 1. o-Dichlorbenzolsulfonsäure. *Darstellung.* o-Dichlorbenzol wird, im Rohr, mit rauchender Schwefelsäure auf 210° erhitzt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 41; *A.* 182, 94).

$Ca(C_6H_3Cl_2SO_3)_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln, in Wasser leicht löslich. — $Ba.Ā_2 + 2H_2O$. Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich. — $Pb.Ā_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln.

2. m-Dichlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus m-$C_6H_4Cl_2$ und rauchender Schwefelsäure bei 235° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 97). — $Ca.Ā_2 + 2H_2O$. Kurze, breite Nadeln. In Wasser leicht löslich. — $Ba.Ā_2 + H_2O$. Kurze, dicke Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.Ā_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich.

3. p-Dichlorbenzolsulfonsäure. *Bildung.* p-Dichlorbenzol verbindet sich viel schwerer mit rauchender Schwefelsäure als o-Dichlorbenzol. Erhitzt man p-$C_6H_4Cl_2$ mit käuflicher rauchender Schwefelsäure sechs Stunden lang auf 210°, so ist fast alles p-Dichlorbenzol unberührt geblieben (Trennung des o- vom p-Dichlorbenzol) (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 94). — *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid in p-Dichlorbenzol (LESIMPLE, *Z.* 1868, 226). — Die freie Säure bildet rhombische Säulchen, die über 100° schmelzen, sich leicht in Wasser, wenig in Aether lösen.

Salze: LESIMPLE. — $NH_4.Ā + H_2O$. — $Na.Ā + H_2O$. Sechsseitige Tafeln. — $K.Ā + H_2O$. Kleine Säulen oder Tafeln. — $Mg.Ā_2 + 6H_2O$. — $Ba.Ā_2$. Blättchen. — $Pb.Ā_2 + 3H_2O$. Nadeln. — Ag.Ā. Nadeln.

a-Trichlorbenzolsulfonsäure $C_6H_3Cl_3SO_3 = C_6H_2Cl_3.SO_3H$. *Bildung.* Aus (gewöhnlichem) a-Trichlorbenzol und rauchender Schwefelsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 231). — $Ca.Ā_2 + 2H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.Ā_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.Ā_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol).

Brombenzolsulfonsäuren $C_6H_4Br.SO_3H$. Alle drei Brombenzolsulfonsäuren geben beim Schmelzen mit Kali Resorcin (LIMPRICHT, *B.* 7, 1352); beim Glühen des Kaliumsalzes der p-Säure mit Blutlaugensalz entsteht aber Terephtalsäurenitril und ebenso aus jenem der m-Säure Isophtalsäurenitril (LIMPRICHT, *A.* 180, 88).

1. o-Brombenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (BAHLMANN, *A.* 181, 203; vgl. BERNDSEN, LIMPRICHT, *A.* 177, 101). — Lange, zerfliefsliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Weingeist. Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser. Bei der Einwirkung von Brom auf das Silbersalz entstehen zunächst p-Dibrombenzolsulfonsäure und eine isomere Dibrombenzolsulfonsäure, deren Chlorid bei 97—98°, und deren Amid bei 252° schmilzt. Ueberschüssiges Brom liefert zwei Tribrombenzolsulfonsäuren (?) (BAHLMANN, *A.* 181, 207). — $NH_4.C_6H_4BrSO_3$. Tafeln. — $K.Ā + H_2O$. Vierseitige Tafeln. — $Ca.Ā_2 + 2H_2O$. Kleine Tafeln. — $Ba.Ā_2 + 1$ oder $2H_2O$. Säulen oder kleine Nadeln. — $Pb.Ā_2 + 3H_2O$. Rhombische Säulen. — Ag.Ā. Blättchen.

Chlorid $C_6H_4ClBrSO_2 = C_6H_4Br.SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 51° (BAHLMANN).

Amid $C_6H_6BrNSO_2 = C_6H_4Br.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 186° (BAHLMANN). Schwer löslich in Wasser.

2. m-Brombenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus m-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (BERNDSEN, *A.* 177, 92). Aus Benzolsulfonsäure und Brom bei 150° (GARRICK, *Z.* 1869, 549; GENZ, *B.* 2, 405). — *Darstellung.* Eine Lösung von benzolsulfonsaurem Silber wird mit Brom versetzt, so lange noch AgBr ausfällt. Man erwärmt, bis das überschüssige Brom verjagt ist, und neutralisirt mit $BaCO_3$ (NÖLTING, *B.* 8, 819; LIMPRICHT, *A.* 186, 135). — Die freie Säure bildet zerfliefsliche Krystalle (GENZ). Behandelt man die wässerige Lösung des Silbersalzes mit Brom, so

entstehen AgBr, Bromanil $C_6Br_4O_2$, o-Dibrom- und p-Dibrombenzolsulfonsäure (L.). — $K.C_6H_4BrSO_3 + H_2O$. 100 ccm einer wässerigen Lösung halten bei 6° 4,28 g wasserfreies Salz (B.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ (GAR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutliche Blättchen. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 14° 3,43 g wasserfreies Salz (L.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (GAR.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (B.), $+ 3H_2O$ (GAR.). 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 7° 5,464 Thle. wasserfreies Salz (B.). — $Cu.\bar{A}_2$ (getrocknet) (GENZ). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen; ziemlich schwer löslich in Wasser (L.).

Chlorid $C_6H_4Br.SO_2Cl$. Oel (BERNDSEN).

Amid $C_6H_4Br.SO_2.NH_2$. Feine Blättchen (aus Wasser); kleine, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154° (BERNDSEN). In kaltem Wasser sehr schwer löslich, viel leichter in Weingeist.

3. p-Brombenzolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure (GARRICK, *Z.* 1869, 549), oder aus Brombenzol und SO_3HCl (NÖLTING, *B.* 8, 594; vgl. ARMSTRONG, *Z.* 1871, 321). Aus p-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (MEYER, *A.* 156, 291). — *Darstellung.* Beim Auflösen von Brombenzol in rauchender Schwefelsäure entsteht nur p-Brombenzolsulfonsäure (NÖLTING). — Die freie Säure bildet zerfließliche Nadeln. Schmelzp.: 88°.

Salze: GOSLICH, *A.* 180, 93. — $NH_4.C_6H_4BrSO_3$. Große Säulen. — $K.\bar{A}$. 100 ccm wässeriger Lösung von 10° halten 10,95 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 ccm Lösung von 11° halten 20,08 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2$. Silberglänzende Blättchen. Krystallisirt beim langsamen Erkalten aus nicht zu koncentrirten Lösungen in Warzen mit $2H_2O$ (NÖLTING). 100 ccm Lösung von 11° halten 2,67 g wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (GARRICK). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Halbkugelige Warzen. Krystallisirt auch in rhombischen Tafeln mit $2H_2O$. 100 ccm Lösung von 10° halten 4,92 g wasserfreies Salz. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (GAR.). — $Ag.\bar{A}$. Sehr schwer lösliche, lange, feine Nadeln.

Chlorid $C_6H_4ClBrSO_2 = C_6H_4Br.SO_2Cl$. Große trikline Krystalle (aus Aether) (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 326). Schmelzp.: 75°. Beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure auf 80° wird HCl entwickelt; giebt man dann Wasser hinzu, so wird p-Brombenzolsulfonsäure regenerirt (NÖLTING).

Amid $C_6H_6BrNSO_2 = C_6H_4Br.SO_2.NH_2$. Flache Nadeln. Schmelzp.: 160—161° (GOSLICH); 166° (NÖLTING). — Bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht das **Acetylderivat** $C_6H_4Br.SO_2.NH(C_2H_3O)$, das aus verdünntem Weingeist in glänzenden Blättchen krystallisirt; Schmelzp.: 199° (N.).

Anilid $C_{12}H_{10}BrNSO_2 = C_6H_4Br.SO_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Anilin (NÖLTING). — Silberglänzende Blättchen (aus verdünntem Weingeist) Schmelzp.: 119°.

Beim Erwärmen des Diazoderivates der Hydrazolbenzoldisulfonsäure $OH.C_6H_3\langle{SO_3 \atop NH}\rangle N.N\langle{SO_3 \atop NH}\rangle C_6H_3.OH$ mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure entsteht eine **Brombenzolsulfonsäure,** die amorph ist und nur amorphe Salz bildet (LIMPRICHT, *B.* 14, 1360). — $K.\bar{A}$ (bei 140°). Farbloses Gummi, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 140°). Gummi, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid. Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 185—187° (L.).

Amid. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 225—230° (L.).

Brombenzoldisulfonsäuren $C_6H_5BrS_2O_6 = C_6H_3Br(SO_3H)_2$. Beim Kochen von 1 Thl. Brombenzol mit 10 Thln. Vitriolöl entstehen zwei Brombenzoldisulfonsäuren, von denen die eine ein schwer lösliches, die andere ein leicht lösliches Bleisalz bildet (HERZIG, *M.* 2, 192).

1. Brombenzol-o-Disulfonsäure ($Br : SO_3H : SO_3H = 1:3:4$) (?). *Bildung.* Aus Anilin-o-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (ZANDER, *A.* 198, 28). — Zerfließliche, feine Nadeln. Die neutralen Salze sind ziemlich schwer löslich. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Mikroskopische Blättchen. — $Pb.\bar{A} + H_2O$.

Chlorid $C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. Große Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 104° (ZANDER). In Aether ziemlich schwer löslich.

Amid $C_6H_3Br(SO_2.NH_2)_2$. Kleine Blättchen. Schmelzp.: 210° (ZANDER). In kaltem Wasser schwer löslich.

2. (a-)Brom-m-Disulfonsäure ($Br : SO_3H : SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in p-Brombenzolsulfonsäure und Erhitzen des Gemenges im Rohr auf 200—210° (NÖLTING, *B.* 7, 1311). Aus β-Nitro-m-Benzoldisulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (HEINZELMANN, *A.* 190, 227). Aus a-Anilin-m-Disulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (ZANDER, *A.* 198, 10). — Feine, sehr zerfließliche Nadeln. Wird von Natriumamalgam in m-Benzoldisulfonsäure übergeführt (N.). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (Z.). Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 5,5—6 Thle. des trockenen Salzes (N.). — $Ag_2.\bar{A}$ (Z.).

Chlorid $C_6H_3Br(SO_2Cl_2)$. Prismen (aus Aether) (N.). Schmelzp.: 103° (HEINZELMANN).

Amid $C_6H_3Br(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 238—239° (HEINZELMANN; ZANDER). Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

3. (v-)Brom-m-Disulfonsäure ($SO_3H : Br : SO_3H = 1:2:3$). *Bildung.* Aus α-Nitro-m-Benzoldisulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (HEINZELMANN, *A.* 188, 177). — Die freie Säure bildet hygroskopische Nadeln.

$(NH_4)_2.C_6H_3Br(SO_3)_2$. — $K_2.\bar{A} + 4H_2O$ (?). — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Pb.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Leicht lösliche Säulen.

Chlorid $C_6H_3Br(SO_2Cl)_2$. Warzen. Schmelzp.: 99° (HEINZELMANN).

Amid $C_6H_3Br(SO_2.NH_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 245° (HEINZELMANN).

Dibrombenzolsulfonsäuren $C_6H_4Br_2SO_3 = C_6H_3Br_2.SO_3H$.

1. **Sulfonsäuren des o-Dibrombenzols.** a. Benachbarte Säure v-$C_6H_3Br_2.SO_3H$ ($SO_3H : Br : Br = 1:2:3$). *Bildung.* Aus benachbarter o-Dinitrobenzolsulfonsäure durch Ueberführung in die o-Diamidosäure und Behandeln der Letzteren mit salpetriger Säure und koncentrirter Bromwasserstoffsäure (SACHSE, *A.* 188, 153). — $K.\bar{A}$. Blättchen, schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallkörner. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10° 0,1425 g trockenes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Chlorid $C_6H_3Br_2.SO_2.Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 127° (SACHSE).

Amid $C_6H_3Br_2.SO_2.NH_2$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 215° (SACHSE). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

b. Unsymmetrische Säure a-$C_6H_3Br_2.SO_3H + 3H_2O$($SO_3H : Br : Br = 1:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Dibrombenzolsulfonsäure, beim Versetzen einer Lösung von m-brombenzolsulfonsaurem Silber mit Brom (LIMPRICHT, *A.* 186, 145). Aus p-brombenzolsulfonsaurem Silber und Brom (GOSLICH, *A.* 186, 148). Aus o-Bromanilinsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (SPIEGELBERG, *A.* 197, 263). — Die freie Säure krystallisirt mit $3H_2O$ in sehr feinen Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 67,5—68,5° und wasserfrei bei 66,5—67,5° (SP.). Beim Erhitzen mit konc. HBr auf 250° wird sie gespalten in H_2SO_4 und o-$C_6H_4Br_2$.

Salze: GOSLICH. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Aeufserst leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Blätter. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Tafeln; zuweilen auch lange Nadeln mit $3H_2O$. 100 g Lösung halten bei 11° 0,282—0,354 g (G.), 0,249 g (SP.) trockenes Salz. $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung halten bei 7° 0,257—0,269 g (G.), bei 11° 0,391 g (SP.) trockenes Salz. — $Ag.\bar{A}$. Lange, ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Chlorid $C_6H_3ClBr_2SO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Oel. Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln und schmilzt dann bei 34° (LANGFURTH, *A.* 191, 180).

Amid $C_6H_5BrNSO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2.NH_2$. Lange, sehr feine Nadeln. In kaltem Wasser äufserst schwer löslich, leichter in verdünntem Weingeist. Schmelzp.: 175° (LANGFURTH).

2. **Sulfonsäuren des m-Dibrombenzols.** a. Unsymmetrische Säure a-$C_6H_3Br_2.SO_3H + H_2O$ ($SO_3H : Br : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Aus zweifach-gebromter m-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NH_2 : Br_2 = 1:3:4:6$) durch Elimination der NH_2-Gruppe (LANGFURTH, *A.* 191, 184; vgl. BÄSSMANN, *A.* 191, 232). — Feine, zerfliefsliche Nadeln, leicht löslich in Weingeist, nicht in Aether. Schmilzt bei 80° unter Verlust des Krystallwassers; die wasserfreie Säure schmilzt bei 110°. Zerfällt mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 180° in H_2SO_4 und m-$C_6H_4Br_2$. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Dünne Blätter oder rhombische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 3,246 Thle. trockenes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (L.), $+ 2H_2O$ (B.). Lange monokline Säulen (aus verdünnten Lösungen). Krystallisirt auch mit $1H_2O$ (SPIEGELBERG, *A.* 197, 272). 100 g Lösung halten bei 7° 1,1345 g (L.); bei 8° 0,8384 g (SP.) und bei 20,5° 1,0087 g (B.) trockenes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kurze, monokline Säulen. 100 Thle. Lösung von 7° halten 1,253 Thle. trockenes Salz. — $Ag.\bar{A}$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_6H_3ClBr_2SO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 79—79,5° (LANGFURTH; BÄSSMANN).

Amid $C_6H_5Br_2NSO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 190° (L.; B.).

b. Symmetrische Säure ($SO_3H : Br : Br = 1:3:5$). *Bildung.* Aus zweifach gebromter p-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NH_2 : Br_2 = 1:4:3:5$) (SCHMITT, *A.* 120, 158; LENZ, *A.* 181, 25) oder Dibrom-o-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NH_2 : Br = 1:2:3:5$) (LIMPRICHT, *A.* 181, 201). Beim Kochen von 1 Thl. Brombenzol mit 10 Thln. Vitriolöl (HERZIG, *M.* 2, 192). — Undeutliche Krystalle (LENZ; LIMPRICHT). Nach SCHMITT sollen schöne Nadeln erhalten werden, die $1H_2O$ enthalten und bei 84—86° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol (95 %), etwas in Aether. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. 100 Thle. Lösung von 18° halten 0,2779 Thle.

wasserhaltiges Salz. — Pb.$\bar{A}_2$ + $1^1/_2H_2O$. Schüppchen. 100 Thle. Lösung bei 18° halten 0,2103 Thle. wasserhaltiges Salz.

Chlorid $C_6H_3ClBr_2SO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Krystalle. Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn. Schmelzp.: 57,5° (LENZ; LIMPRICHT).

Amid $C_6H_5Br_2NSO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2.NH_2$. Kleine Schuppen. Schmelzp.: 203° (LENZ; LIMPRICHT). Schwer löslich selbst in heifsem Wasser, leicht in Weingeist.

3. **p-Dibrombenzolsulfonsäure** $C_6H_3Br_2.SO_3H + 3H_2O$ (SO_3H : Br : Br = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Beim Lösen von p-Dibrombenzol in rauchender Schwefelsäure (HÜBNER, WILLIAMS, *A.* 167, 117; WOELZ, *A.* 168, 81). Aus o-brombenzolsulfonsaurem Silber (BAHLMANN, *A.* 181, 206) oder m-brombenzolsulfonsaurem Silber (LIMPRICHT, *A.* 186, 139) und Brom. Aus nitrirter m-Benzolsulfonsäure ($SO_3H:NO_2:Br = 1:2:5$) durch Austausch von NO_2 gegen Br (THOMAS, *A.* 186, 129); ebenso aus bromirter o-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br = 1:2:5$) (BAHLMANN, *A.* 186, 312) und aus nitrirter o-Brombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br:NO_2 = 1:2:5$) (BAHLMANN, *A.* 186, 321). — Die freie Säure krystallisirt mit $3H_2O$ in nicht zerfliefslichen Säulen. Sie löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, kaum in Aether. Schmilzt unter Wasserverlust bei 98°. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 128°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 220° bleibt die Säure unverändert. Beim Erhitzen mit konc. HBr auf 250° tritt völlige Spaltung in H_2SO_4 und p-$C_6H_4Br_2$ ein (LIMPRICHT, *B.* 10, 1539).

Salze: BORNS, *A.* 187, 350. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. — Na.$\bar{A}$ + $1^1/_2H_2O$. Nadeln. — K.$\bar{A}$ + H_2O. Nadeln. 100 g wässeriger Lösung von 21° halten 5,475 g trockenes Salz (L.). — Ca.$\bar{A}_2$ + $10H_2O$. Nadeln oder Blättchen (B.); hält $9H_2O$ (WOELZ); hält $4H_2O$ (H., W.; LIMPRICHT). 100 g Lösung von 22° halten 5,571 g trockenes Salz. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O (B.; L.; BAHLMANN, *A.* 186, 313 und 321). Wasserfrei (W.). Krystallisirt auch mit $2H_2O$ (B.; H., W.; BAHLMANN) und mit $5H_2O$ (B.; TH.). 100 g Lösung von 16° halten 1,0026 g trockenes Salz (B.). — Pb.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 21° halten 2,493 g trockenes Salz. — Cu.$\bar{A}_2$ + $14H_2O$ (W.). — Ag.$\bar{A}$ + $3H_2O$ (H.; W.); $^1/_2H_2O$ (B.). Spitze Nadeln. 100 g Lösung von 10° halten 1,646 Thle. trockenes Salz (B.).

Anhydrid $C_{12}H_6Br_4S_2O_5 = (C_6H_3Br_2.SO_2)_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 2 g p-Dibrombenzol mit 6,5 ccm krystallisirter Pyroschwefelsäure (ROSENBERG, *B.* 19, 653). Man trägt das Produkt in Eiswasser ein und wäscht es nacheinander mit Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. — Amorph. Sehr wenig löslich, selbst bei Siedehitze, in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von kochendem Wasser sehr schwer zersetzt, leichter durch kochende Alkalien, dabei in p-Dibrombenzolsulfonsäure übergehend. Liefert beim Kochen mit PCl_5 und $POCl_3$ das Chlorid p-$C_6H_3Br_2.SO_2Cl$.

Chlorid $C_6H_3Br_2.SO_2Cl$. Tafeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 71—72° (THOMAS; LIMPRICHT; BAHLMANN).

Amid $C_6H_5Br_2NSO_2 = C_6H_3Br_2.SO_2.NH_2$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 193° (TH.; L., B.). In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Dibrombenzoldisulfonsäuren $C_6H_2Br_2(SO_3H)_2$. 1. m-Dibrombenzoldisulfonsäure. *Bildung.* Aus Dinitrobenzoldisulfonsäure durch Austausch der beiden NO_2-Gruppen gegen Brom (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Die Säure ist zerfliefslich; ihre Salze krystallisiren nicht. Die Bromatome befinden sich in der Säure in der m-Stellung, weil die entsprechende Dinitrobenzoldisulfonsäure durch Reduktion in m-Diamidobenzoldisulfonsäure übergeht.

2. p-Dibrombenzoldisulfonsäure. *Bildung.* Aus p-Dibrombenzol und rauchender Schwefelsäure bei längerer Einwirkung in ziemlich hoher Temperatur (BORNS, *A.* 187, 366). — Kleine Säulen. — $K_2.C_6H_2Br_2(SO_3)_2$. Nadeln. — Ba.$C_6H_2Br_2(SO_3)_2$ + $4^1/_2H_2O$. Kleine, leicht lösliche Nadeln.

Chlorid $C_6H_2Br_2(SO_2Cl)_2$. Monokline Krystalle, schwer löslich in Aether, kaum in Ligroïn. Schmelzp.: 161° (BORNS).

Amid $C_6H_2Br_2(SO_2.NH_2)_2$. Kleine Warzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser; schmilzt nicht bei 240° (BORNS).

Tribrombenzolsulfonsäuren $C_6H_3Br_3SO_3 = C_6H_2Br_3.SO_3H$. 1. Säure aus benachbartem Tribrombenzol, mit unsymmetrischer Struktur (SO_3H:Br:Br:Br = 1:3:4:5). *Bildung.* Aus zweifach gebromter p-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br_2 = 1:4:3:5$) durch Austausch von NH_2 gegen Br (LENZ, *A.* 181, 29). — Strahlig-krystallinische Masse. — $NH_4.\bar{A}$. Mikroskopische Tafeln. — K.$\bar{A}$. Tafeln. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2^1/_2H_2O$. Kleine Krystalle. 100 g Lösung von 20° halten 0,3912 g krystallisirtes Salz. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr feinen Nadeln. 100 g der wässerigen Lösung von 18° halten 0,0214 g trockenes Salz. — Pb.$\bar{A}_2$ + $3^1/_2H_2O$. Lange, flache Prismen. 100 g Lösung von 21° halten 0,0561 g krystallisirtes Salz.

Chlorid $C_6H_2Br_3.SO_2Cl$. Säulen. Schmelzp.: 127° (LENZ).

Amid $C_6H_2Br_3.SO_2.NH_2$. Pulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Schmelzp.: 210° (LENZ).

Dieselbe Säure (?) erhielt GOSLICH (*A.* 186, 154) aus (a)-o-dibrombenzolsulfonsaurem Silber (SO_3Ag:Br:Br = 1:3:4) und Brom. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3^1/_2 H_2O$. Feine Nadeln.

Chlorid. Vierseitige Säulen. Schmelzp.: 120—121°.

Amid. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 152°.

2. Säuren aus unsymmetrischem Tribrombenzol. a. Säure mit symmetrischer Struktur $C_6H_2Br_3.SO_3H + 3H_2O$ (SO_3H:Br:Br:Br = 1:2:4:5). *Bildung.* Aus zweifach gebromter m-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br_2$ = 1:5:2:4) durch Austausch von NH_2 gegen Br (REINKE, *A.* 186, 288; KNUTH, *A.* 186, 303). Aus o-Dibromanilinsulfonsäure ($NH_2:SO_3H:Br_2$ = 1:6:3:4) durch Austausch von NH_2 gegen Br (SPIEGELBERG, *A.* 197, 282). — *Darstellung.* Man erhitzt Dibromamidobenzolsulfonsäure mit Eisessig, Bromwasserstoffsäure und etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit anhaltend bis nahe zum Kochen (LANGFURTH, *A.* 191, 188). — Feine Nadeln. Schmilzt unter Wasserverlust bei 80° und wasserfrei bei 140°. Wird von konc. HBr bei 200° in Schwefelsäure und a-$C_6H_3Br_3$ gespalten. — NH_4.Ā + H_2O. Nadeln. — K.Ā + H_2O. 100 g der wässerigen Lösung von 20° halten 1,02 g trockenes Salz (R.); bei 22° 0,7624 g (SPIEGELBERG, *A.* 197, 274, 283). — Ca.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. Nadeln (L.). — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 g Lösung von 14° halten 0,111 g wasserfreies Salz (L.); bei 22° 0,0891—0,1039 g (SP.). Hält $2H_2O$ (R.); $6H_2O$ (K.). — Pb.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Leicht lösliche Nadeln.

Anhydrid $C_{12}H_4Br_6S_2O_5 = (C_6H_2Br_3SO_2)_2O$. *Bildung.* Durch Erwärmen von 2 g a-Tribrombenzol mit 7 ccm krystallisirter Pyroschwefelsäure (ROSENBERG, *B.* 19, 654). — Verhält sich ganz wie das analoge Anhydrid der p-Dibrombenzolsulfonsäure.

Chlorid $C_6H_2Br_3.SO_2Cl$. Kleine rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 86,5° (LANGFURTH).

Amid $C_6H_2Br_3.SO_2.NH_2$. Kleine Blätter (aus Alkohol). Erweicht bei 225° und schmilzt in hoher Temperatur (bei 223° SPIEGELBERG) unter Bräunung. Schwer löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol.

b. Säure mit unsymmetrischer Struktur (SO_3H:Br:Br:Br = 1:2:3:5). *Bildung.* Aus nitrirter m-Dibrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:NO_2:Br_2$ = 1:2:3:5) durch Austausch von NO_2 gegen Br (LENZ, *A.* 181, 38). — K.Ā + H_2O. Platte Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid. Grofse Tafeln. Schmelzp.: 86° (LENZ).

Amid. Weifses Pulver, schwer löslich in kaltem Wasser. Schwärzt sich bei 225° (LENZ).

Wahrscheinlich entsteht diese Säure auch aus nitrirter p-Dibrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br_2:NO_2$ = 1:2:5:3) (?) durch Austausch von NO_2 gegen Br (BORNS, *A.* 187, 364). — K.Ā + $1^1/_2H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser.

Amid $C_6H_2Br_3.SO_2.NH_2$. Kleine Nadeln. Bräunt sich bei 200° und schmilzt über 220° unter starker Zersetzung.

3. Säure aus symmetrischem Tribrombenzol $C_6H_2Br_3.SO_3H + H_2O$ (SO_3H:Br:Br:Br = 1:2:4:6). *Bildung.* Aus s-Tribrombenzol und rauchender Schwefelsäure bei 100° (REINKE, *A.* 186, 271; BAESSMANN, *A.* 191, 206). Aus dreifach gebromter m-Amidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br_3$ = 1:3:2:4:6) durch Elimination der NH_2-Gruppe (KNUTH, *A.* 186, 290; LANGFURTH, *A.* 191, 192). — Grofse, sechsseitige, rhombische Tafeln. Zerfliefslich. Schmilzt bei 95° und nach dem Entwässern bei 145°. Von koncentrirter Salzsäure wird sie bei 140—150° in Schwefelsäure und s-$C_6H_3Br_3$ zerlegt. — NH_4.Ā + H_2O. Tafeln. — K.Ā + H_2O. Tafeln. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 5° 0,621—0,806 g trockenes Salz (B.). — Ca.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Quadratische Tafeln oder Schuppen. 100 g Lösung von 4° halten 3,36 g trockenes Salz (B.). Hält $8H_2O$ (K.; L.). 100 g Lösung halten bei 23° 2,135 g (K.), bei 10° 2,096 g (L.) trockenes Salz. — Ba.$\bar{A}_2$ + $9H_2O$. Rhombische Prismen, krystallisirt auch mit $2H_2O$ in dünnen, langgestreckten, vierseitigen Tafeln. 100 g Lösung von 11° halten 0,237—0,261 g wasserfreies Salz (B.). — Pb.$\bar{A}_2$ + $9H_2O$. Prismen. Krystallisirt mit $2H_2O$ in würfelförmigen Krystallen. 100° g Lösung von 7° halten 0,354 g trockenes Salz (B.). — Ag.Ā + H_2O. Nadeln.

Anhydrid (?). $(C_6H_2Br_3SO_2)_2O + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht zuweilen, statt Tribrombenzolsulfonsäure, bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf s-Tribrombenzol (REINKE; BAESSMANN). — Rhombische Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (100 g Lösung von 5° halten 0,690 g wasserfreie Substanz. B.). Wird von kaltem Wasser langsam, von Alkalien rasch, in Tribrombenzolsulfonsäure übergeführt.

Chlorid $C_6H_2Br_3.SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.. 63,5—64° (REINKE; KNUTH).

Amid $C_6H_4Br_3NSO_2 = C_6H_2Br_3.SO_2.NH_2$. Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Schwer

löslich in Wasser, leichter in Weingeist. Bräunt sich bei 220°, ohne zu schmelzen (R.; K.).

Zwei Tribrombenzolsulfonsäuren unbekannter Konstitution entstehen beim Behandeln von o-brombenzolsulfonsaurem Silber mit Brom (BAHLMANN, *A.* 181, 207). Man trennt sie durch Ueberführen in Chloride und Krystallisiren der Letzteren aus Aether und Ligroïn. — Das 1. Chlorid bildet Nadeln, die bei 56° schmelzen und ein bei 202° schmelzendes Amid geben. — Das 2. Chlorid krystallisirt in grofsen, rhombischen Tafeln, schmilzt bei 72° und liefert ein bei 187° schmelzendes Amid.

Tribrombenzoldisulfonsäure $C_6HBr_3(SO_3H)_2$. *Bildung.* α-Nitrobenzoldisulfonsäure (durch Nitriren von m-Benzolsulfonsäure bereitet) wird zu α-Amidobenzoldisulfonsäure reducirt, Letztere durch Bromiren in ein Dibromderivat verwandelt und in der Dibrom-α-Amidobenzoldisulfonsäure die NH_2-Gruppe gegen Br ausgewechselt (HEINZELMANN, *A.* 188, 183). — $K_2.C_6HBr_3(SO_3)_2$. Kleine Säulen, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Tetrabrombenzolsulfonsäuren $C_6H_2Br_4SO_3 = C_6HBr_4.SO_3H$.

1. Säure aus benachbartem Tetrabrombenzol $C_6HBr_4.SO_3H + 2H_2O$(SO_3H:Br:Br:Br:Br = 1:2:3:4:5). *Bildung.* Aus nitrirter v-Tribrombenzolsulfonsäure (SO_3H:NO_2:Br_3 = 1:2:3:4:5) durch Austausch von NO_2 gegen Brom (LENZ, *A.* 181, 45). Aus (a)-Tribromanilinsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (SPIEGELBERG, *A.* 197, 292). — Blättchen. Schmelzp.: 168—169° (PP.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Weingeist.

$NH_4.\bar{A}$. 100 g wässeriger Lösung von 11° halten 0,9407 g Salz (SP.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Rhombische Blättchen. 100 g Lösung von 11° halten 0,1933 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blätter. 100 g Lösung von 11° halten 0,1584 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Nadeln. 100 g Lösung von 10,5° halten 0,0204 g wasserfreies Salz (SP.). — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 0,0484 g wasserfreies Salz (SP.). — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$ oder $+ 1H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 0,1462 g wassserfreies Salz (SP.).

Chlorid $C_6HBr_4.SO_2Cl$. Sehr kleine, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 120° (LENZ).

Amid $C_6HBr_4.SO_2.NH_2$. Krystallinisches Pulver. Bräunt sich bei 240° (SPIEGELBERG). Leicht löslich in Weingeist.

2. Säure aus unsymmetrischem Tetrabrombenzol $C_6HBr_4.SO_3H + 5H_2O$ (SO_3H:Br_4 = 1:2:4:5:6). *Bildung.* a-Tetrabrombenzol verbindet sich sehr langsam bei 100° mit rauchender Schwefelsäure (BAESSMANN, *A.* 191, 223). Aus dreifach gebromter m-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (BECKURTS, *A.* 181, 216; LANGFURTH, *A.* 191, 199). Aus nitrirter s-Tribrombenzolsulfonsäure (SO_3H:Br_3:NO_2 = 1:2:4:6:3) durch Austausch von NO_2 gegen Br (KNUTH, *A.* 186, 229; BAESSMANN). — Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt mit konc. HBr bei 150° in Schwefelsäure und a-Tetrabrombenzol. — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen (BECKURTS); lange Nadeln (BAESSMANN). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A}$. Nadeln und Prismen. 100 g wässeriger Lösung von 6° halten 0,628 g Salz (L.). — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 3° halten 0,534 g (L.) und bei 21° 0,5911 g (BSSM.) wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen und kurze Nadeln. 100 g Lösung von 14° halten 0,263 g (L.); bei 11° 0,1310 (BSSM.) wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Kleine Prismen oder sechsseitige Tafeln (BSSM.). Hält $4H_2O$ (BCK.). 100 g Lösung von 11° halten 0,8837 g wasserfreies Salz (BCK.). — $Pb.\bar{A}_2.PbO + 3H_2O$. Lange Nadeln, leichter löslich als das neutrale Salz. Die wässerige Lösung wird von CO_2 nicht gefällt (BSSM.). — $Ag.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$ (?) (BCK.).

Chlorid $C_6HBr_4.SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96,5° (BAESSMANN).

Amid $C_6HBr_4.SO_2.NH_2$. Schweres Pulver. Wenig löslich in kochendem Wasser. Schmilzt über 240° unter Zersetzung (BAESSMANN).

Pentabrombenzolsulfonsäure $C_6Br_5.SO_3H$. *Bildung.* Aus nitrirter Tetrabrombenzolsulfonsäure ($SO_3H.Br.NO_2.Br.Br.Br$) (BECKURTS, *A.* 181, 226; LANGFURTH, *A.* 191, 205) oder aus der isomeren Säure ($SO_3H.NO_2.Br.Br.Br.Br$) durch Austausch von NO_2 gegen Br (HEINZELMANN, SPIEGELBERG, *A.* 197, 306). — Feine Blättchen und Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei etwa 190° (SP., H.). Die über H_2SO_4 getrocknete Säure hält ${}^1/_2H_2O$ (SP., H.). 100 g wässeriger Lösung von 10° halten 0,545 g wasserfreie Säure (B.).

$NH_4.\bar{A}$. Blättchen; schwer löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Blätter. Krystallisirt auch wasserfrei in Nadeln und Tafeln (SP., H.). 100 g der wässerigen Lösung von 10,5° halten 0,1158 g wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. 100 g Lösung von 14° halten 0,773 g trockenes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 1H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 13° halten 0,0088 g wasserfreies Salz (SP., H.). — $Ag.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Warzen oder Nadeln. In Wasser schwer löslich.

Chlorid $C_6Br_5.SO_2Cl$. Lange, schiefe, rhombische Prismen. Schmelzp.: 153—154° (HEINZELMANN, SPIEGELBERG).

Amid $C_6Br_5.SO_2.NH_2$. Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Schwärzt sich bei 245—250°, ohne zu schmelzen (H., SP.).

Jodbenzolsulfonsäuren $C_6H_5JSO_3 = C_6H_4J.SO_3H$.

1. o-Jodbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen J (BAHLMANN, *A.* 186, 325). — K.Ā + H_2O. Ziemlich schwer lösliche Krystalle. — Ba.$\bar{A}_2$. Kleine Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_6H_4J.SO_2Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 51° (BAHLMANN).

Amid $C_6H_6JNSO_2 = C_6H_4J.SO_2.NH_2$. Feine Blättchen. Schmelzp.: 170° (BAHLMANN). In Wasser sehr schwer löslich.

2. p-Jodbenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus Jodbenzol und rauchender Schwefelsäure (KÖRNER, PATERNÒ, J. 1872, 588). Aus p-Amidobenzolsulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Jod (LENZ, *B.* 10, 1135). — Zerfliefsliche Nadeln. — NH_4.Ā. Mikroskopische Nadeln. — K.Ā. Nadeln. — Ca.$\bar{A}_2$. Mikroskopische, rhombische Platten. — Ba.$\bar{A}_2$. Mikroskopische Tafeln. In kaltem Wasser schwer löslich. — Pb.$\bar{A}_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_6H_4J.SO_2Cl$. Grofse Platten (aus Aether). Schmelzp.: 86—87° (LENZ.)

Amid $C_6H_6JNSO_2 = C_6H_4J.SO_2.NH_2$. Krystallpulver, schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Schmelzp.: 183° (LENZ).

Nitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_4(NO_2).SO_3H$. *Bildung.* Aus Nitrobenzol und rauchender Schwefelsäure entsteht die Metasäure in überwiegender Menge, die beiden anderen Säuren in sehr kleinen Quantitäten. Beim Nitriren der Benzolsulfonsäure entsteht zwar auch vorwiegend die m-Säure, die isomeren Säuren aber doch in etwas gröfserer Menge (LIMPRICHT, *A.* 177, 60). — *Darstellung.* Man mischt 200 g Benzol mit 300 ccm rauchender Schwefelsäure, hebt nach 1—2 Stunden das unverbundene Benzol ab und giefst tropfenweise Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) in die Schwefelsäurelösung. Findet keine Einwirkung mehr statt, so fällt man mit viel Wasser, giefst vom ausgeschiedenen Dinitrobenzol ab und sättigt mit Kalkmilch. Die Lösung des Calciumsalzes fällt man mit Schwefelsäure und Weingeist und neutralisirt mit $BaCO_3$. Man trennt die drei Säuren durch fraktionnirtes Krystallisiren der Baryumsalze. Besser jedoch ist es, die ersten Krystallisationen des Calciumsalzes mit K_2CO_3 zu fällen und das trockene Kaliumsalz mit dem gleichen Gewicht PCl_5 zu zerlegen. Man wäscht mit Wasser, löst das rohe Chlorid in Aether und destillirt, nach dem Entwässern über $CaCl_2$, einen Theil des Aethers ab. Es krystallisirt das Chlorid der m-Säure, das man mit koncentrirtem Ammoniak übergiefst. Hierbei wird das Amid der m-Säure erhalten, welches man durch Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150°, im Rohr, spaltet. Die späteren Krystallisationen des Calciumsalzes werden ebenso in Amide verwandelt und Diese aus Wasser krystallisirt. Erst scheidet sich das am schwersten lösliche Amid der o-Säure aus, dann folgt das Amid der m-Säure und zuletzt das Amid der p-Säure, welches in Wasser am leichtesten löslich ist. Man zerlegt die Amide durch HCl, im Rohre, bei 150° (LIMPRICHT).

Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge liefern die Nitrobenzolsulfonsäuren erst Azobenzoldisulfonsäuren und dann Hydrazobenzoldisulfonsäuren.

1. o-Nitrobenzolsulfonsäure. Die Salze sind sehr leicht löslich. Reduktionsmittel führen die Säure in o-Amidobenzolsulfonsäure über. — NH_4.Ā. Lange Nadeln. — K.Ā. Kleine Nadeln. Ist das am schwersten lösliche Salz der o-Säure. — Ba.Ā + H_2O. Warzen. — Pb.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Grofse, vierseitige Tafeln.

Chlorid $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$. Weifse Prismen. Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn. Schmelzp.: 67° (LIMPRICHT).

Amid $C_6H_4(NO_2).SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Schmelzp.: 186° (LIMPRICHT).

2. m-Nitrobenzolsulfonsäure. *Bildung.* Aus Nitrobenzol und H_2SO_4 (R. SCHMITT, *A.* 120, 164; s. oben). — Die freie Säure bildet grofse, flache, zerfliefsliche Blätter. Sie wird von rauchender Salpetersäure beim Kochen nicht angegriffen. — Salze: LIMPRICHT; vgl. ROSE, *Z.* 1871, 234. — $NH_4.C_6H_4(NO_2)SO_3$. — Na.Ā. — K.Ā. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 7° 1,696—1,976 g Salz. — Mg.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Tafeln. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 5,5—7° 6,376 g wasserfreies Salz. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Kleine Prismen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 7° 2,072—2,100 g wasserfreies Salz. 1000 Thle. Wasser lösen bei 21° 43,1 bis 43,7 Thle. wasserfreies Salz (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 164). — Zn.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. — Pb.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 10° 4,276 g wasserfreies Salz. — Cu.$\bar{A}_2$ + H_2O (?) (L.). Hält $4H_2O$ (ROSE). — Auf eine wässerige Lösung des Silbersalzes ist Brom ohne Wirkung.

Chlorid $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$. Vierseitige Säulen. Schmelzp.: 60,5° (LIMPRICHT). Wird von Zinn und Salzsäure in die Verbindung $C_6H_4(NH_2).SH.HCl$ übergeführt (GLUTZ, SCHRANK, *J. pr.* [2] 2, 223).

Amid $C_6H_4(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 161° (LIMPRICHT). In kaltem Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol. Wird von alkoholischem Schwefelammonium in m-Amidobenzolsulfonsäureamid übergeführt. Bei Abwesenheit von Säuren wird das Amid von salpetriger Säure nicht angegriffen. Leitet man salpetrige Säure in ein Gemenge aus dem Amid und Salpetersäure, so erfolgt Lösung, und beim Kochen dieser Lösung mit absolutem Alkohol wird Nitrobenzolsulfonsäure gebildet (LIMPRICHT, *A.* 221, 203).

3. p-Nitrobenzolsulfonsäure. Salze: LIMPRICHT, *A.* 177, 73. — $NH_4.C_6H_4(NO_2)SO_3$. Blätter. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 7° 8,572 g Salz. — $K.\bar{A}$. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 7° 3,728 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Aus feinen, glimmerartigen Blättchen bestehende Warzen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 6° 4,616 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 5,5° 11,792 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6H_4(NO_2).SO_2Cl$. Rothes Oel (LIMPRICHT).

Amid $C_6H_6N_2SO_4 = C_6H_4(NO_2).SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 131° (LIMPRICHT). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Nitrobenzoldisulfonsäuren $C_6H_5NS_2O_8 = C_6H_3(NO_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen der m-Benzoldisulfonsäure mit höchst koncentrirter Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure entstehen zwei Nitrobenzoldisulfonsäuren (HEINZELMANN, *A.* 188, 160). Man neutralisirt mit Baryt und erhält zunächst Nadeln des Baryumsalzes der α-Säure und dann Warzen des Salzes der β-Säure.

1. α-Säure. Symmetrische m-Säure ($SO_3H:SO_3H:NO_2 = 1:3:5$) (?). Zerfliefsliche Nadeln. Hält Krystallwasser. Die neutralen Salze sind leicht löslich; saure Salze konnten nicht erhalten werden. — $(NH_4)_2.C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2$. — $K_2.\bar{A}$. Nadeln. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Säulen. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch mit 4 und mit $6H_2O$. — $Ba.C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2 + Ba(HO)_2 + 15H_2O$. Entsteht aus dem neutralen Salz auf Zusatz von Aetzbaryt (HEINZELMANN, *A.* 190, 222). — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + PbO + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer verdünnten Lösung des neutralen Salzes mit Bleiessig (H., *A.* 190, 223). — Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$.

Chlorid $C_6H_3Cl_2NS_2O_6 = C_6H_3(NO_2).(SO_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz, PCl_5 und $POCl_3$ bei 120°. — Schmelzp.: 96° (HEINZELMANN). Aus der Lösung in Toluol krystallisirt eine wenig beständige Verbindung $C_6H_3(NO_2).(SO_2Cl)_2.C_7H_8$.

Amid $C_6H_7N_3S_2O_6 = C_6H_3(NO_2)(SO_2.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und NH_3. — Blättchen. Schmelzp.: 242° (HEINZELMANN).

2. β- oder (a)-m-Säure ($SO_3H:SO_3H:NO_2 = 1:3:4$). Die freie Säure bildet einen Syrup. Ihre Salze sind viel leichter löslich als jene der α-Säure (HEINZELMANN).

$(NH_4)_2.C_6H_3(NO_2)(SO_3)_2$. — $K_2.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$ (?). — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Warzen, aus feinen Nadeln zusammengesetzt. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Feine Nadeln.

Chlorid $C_6H_3(NO_2)(SO_2Cl)_2$. Braunes Oel; giebt mit Ammoniak ein braunes, in Wasser unlösliches Harz.

3. Säure aus Dinitrobenzoldisulfonsäure. *Bildung.* Man reducirt $C_6H_2(NO_2)_2(SO_3H)_2$ durch Schwefelammonium zu Nitranilindisulfonsäure und behandelt Letztere mit Aethylnitrit (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Die Säure krystallisirt nicht. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Nadeln.

Dinitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_4N_2SO_7 = C_6H_3(NO_2)_2.SO_3H$. 1. o-Dinitrobenzolsulfonsäure. *Bildung.* m-Nitrobenzolsulfonsäure wird mit (dem gleichen Volumen) rauchender Schwefelsäure und (dem dreifachen Volumen) höchst koncentrirter Salpetersäure 14—16 Tage lang in gelindem Sieden erhalten. Man verjagt die überschüssige Salpetersäure und bindet an Baryt. In den Mutterlaugen des Baryumsalzes ist das Salz einer isomeren Säure enthalten (LIMPRICHT, *B.* 9, 554; SACHSE, *A.* 188, 144). — Die freie Säure bildet zerfliefsliche Krystalle. — $NH_4.C_6H_3(NO_2)_2.SO_3$. Blättchen und Tafeln. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Säulen, in Wasser leicht löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen.

Chlorid $C_6H_3(NO_2)_2.SO_2Cl$. Warzen. Schmelzp.: 89° (SACHSE).

Amid $C_6H_3(NO_2)_2.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 238° (S.).

2. m-Dinitrobenzolsulfonsäure. *Bildung.* m-Dinitrobenzol verbindet sich sehr schwer mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT).

3. op-Dinitrobenzolsulfonsäure $C_6H_4N_2SO_7 + 3H_2O$ ($SO_3H:NO_2:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Kochen von op-Dinitrothiophenol oder besser von Tetranitro-

diphenyldisulfid $[C_6H_3[NO_2]_2]_2S_2$ mit rauchender Salpetersäure (WILLGERODT, MOHR, *J. pr.* [2] 34, 117). Man fällt die Lösung durch viel Wasser und verdunstet die filtrirte Lösung. — Krystallisirt nur bei längerem Stehen im Vakuum über H_2SO_4. Lange, hellgelbe, zerfliefsliche Prismen. Schmelzp.: 106—108°. Wird bei 130° wasserfrei. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in SO_2 und op-Dinitrophenol; ebenso entsteht mit KHS: Dinitrothiophenol. Mit NH_3 (im Rohr erhitzt) entsteht op-Dinitroanilin. Sehr widerstandsfähig gegen HNO_3. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A}$. Grofse, hellgelbe Platten (aus alkoholhaltigem Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, gelbe Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Hellgelbe Tafeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, hellgelbe Tafeln.

Chlorid $C_6H_3(NO_2)_2.SO_2Cl$. Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 102° (WILLGERODT, MOHR).

Amid $C_6H_3(NO_2)_2.SO_2.NH_2$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 154° (W., M.).

Dinitrobenzoldisulfonsäure $C_6H_4N_2S_2O_{10} = C_6H_2(NO_2)_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Bei sehr langem Kochen von m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Schwefelsäure und höchst koncentrirter Salpetersäure (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Die freie Säure ist krystallinisch; ihre Salze sind leicht löslich. — $Na_2.C_6H_2(NO_2)_2(SO_3)_2 + 3H_2O$. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$. — $Cu.\bar{A} + 3H_2O$.

Chlorid $C_6H_2Cl_2N_2S_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$. Schiefe, vierseitige Tafeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (LIMPRICHT).

Amid $C_6H_6N_4S_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(SO_2.NH_2)_2$. Lange Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (LIMPRICHT).

Trinitrobenzolsulfonsäure (Pikrylsulfonsäure) $C_6H_3N_3SO_9 + 2H_2O = C_6H_2(NO_2)_3.SO_3H + 2H_2O$ ($SO_3H:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ mit überschüssigem, festem $NaHSO_3$ (WILLGERODT, *J. pr.* [2] 32, 117). Man behandelt das gebildete Natriumsalz mit konc. H_2SO_4 und Aether. — Grofse Krystalle. Schmilzt bei 100°, wird dann fest und schmilzt wieder gegen 185°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$, unlöslich in Benzol. Wird von Alkalien, schon in der Kälte, in SO_2 und Pikrinsäure zerlegt. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol.

Chlornitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_4ClNSO_5 = C_6H_3Cl(NO_2).SO_3H$. 1. m-Chlornitrobenzolsulfonsäure ($SO_3H:Cl:NO_2 = 1:2:4$) (?). *Darstellung.* Durch mehrtägiges Erwärmen von m-Chlornitrobenzol mit rauchender Schwefelsäure auf 100°. Entsteht auch beim Nitriren der o-Chlorbenzolsulfonsäure (?) (ALLERT, *B.* 14, 1434). — Gelbe harzige Masse. — $K.C_6H_3ClNSO_5$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Das Baryumsalz bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Chlorid. Gelbes Oel.

Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf m-Nitrobenzol entstehen **zwei Chlornitrobenzolsulfonsäuren**, welche man durch Darstellung der Baryumsalze trennt. Nur das Salz der α-Säure löst sich in Alkohol (POST, CHR. MEYER, *B.* 14, 1605).

2. α-Säure. $Na.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Blassgelbe Nadeln. — $K.\bar{A}$. Nadeln oder Blättchen, in Alkohol leicht löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Derbe, braune Blätter; löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, gelbbraune Nadeln oder Blättchen; leicht löslich in Alkohol.

3. β-Säure. $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Gelbliche Prismen. — $Sr.\bar{A}_2$. Blassgelbes Krystallpulver, löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln; unlöslich in Alkohol.

4. p-Chlornitrobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NO_2:Cl = 1:2:5$). *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von (a-)Chlor-o-Dinitrobenzol mit Natriumsulfitlösung (LAUBENHEIMER, *B.* 15, 597). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Nadeln oder Prismen. Verliert über Schwefelsäure $1H_2O$. Löslich in 15,8 Thln. Wasser bei 5,3°; schwerer löslich in Alkohol.

Amid $C_6H_5ClN_2SO_4 = C_6H_3Cl(NO_2).SO_2.NH_2$. Vierseitige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159° (LAUBENHEIMER). Wenig löslich in Wasser. Ziemlich leicht in Alkohol.

m-Chlornitrobenzoldisulfonsäure $C_6H_4ClNS_2O_8 = C_6H_2Cl(NO_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Chlornitrobenzol in schwach siedende, rauchende Schwefelsäure (ALLERT, *B.* 14, 1436). — Schwarze, harzige Masse. — $K_2.C_6H_2ClNS_2O_8$. Perlmutterglänzende Schuppen. — Das Baryumsalz ist in Wasser ganz unlöslich; das Bleisalz bildet in Wasser lösliche Blättchen.

Chlorid. Braune, harzige Masse. Liefert mit Zinn und Salzsäure das Thiophenol $C_6H_2Cl(NH_2)(SH)_2$ (s. Oxyphenole $C_6H_6O_2$).

Bromnitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_4BrNSO_5 = C_6H_3Br(NO_2).SO_3H$. 1. Nitrirte o-Brombenzolsulfonsäuren. Beim Erwärmen von o-Brombenzolsulfonsäure mit höchst

koncentrirter Salpetersäure entsteht die α-Bromnitrosulfonsäure, neben sehr wenig der β-Säure. Man bindet an Baryum und erhält zunächst das Baryumsalz der α-Säure in Nadeln (BAHLMANN, *A.* 186, 315).

α-Säure $C_6H_3Br(NO_2).SO_3H + 2H_2O$ ($SO_3H : Br : NO_2 = 1:2:5$). Schwachgelbe, grofse, flache Säulen. Schmelzp.: 130—135°. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Durch Reduktion geht die Säure in m-Amidobenzolsulfonsäure über. Beim Austausch der NO_2-Gruppe gegen Brom resultirt die Sulfonsäure des p-Dibrombenzols. — $NH_4.\bar{A}$. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange Nadeln. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 16° 0,527 g wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Säulen. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Chlorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Grofse rhombische Tafeln. Schmelzp.: 92° (BAHLMANN).

Amid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 205° (BAHLMANN).

β-Säure. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 8° 0,156 g Salz.

Chlorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 97° (BAHLMANN).

Amid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 215° (B.).

2. Säure aus p-Bromnitrobenzol und rauchender Schwefelsäure bei 120° (AUGUSTIN, POST, *B.* 8, 1559). — $K.\bar{A}$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 6^1/_2 H_2O$. Schiefwinkelige Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $3^1/_2 H_2O$. — Vielleicht ist diese Säure identisch mit nitrirter o-Brombenzolsulfonsäure (α-Säure).

3. Nitrirte m-Brombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br:NO_2 = 1:3:6$). *Darstellung.* Durch Eintragen von m-brombenzolsulfonsaurem Baryum (BERNDSEN, *A.* 177, 95) oder der freien Säure (THOMAS, *A.* 186, 124) in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). — Die freie Säure ist krystallinisch. Sie wird durch Reduktionsmittel in o-Amidobenzolsulfonsäure übergeführt. Ersetzt man darin die Nitrogruppe durch Brom, so resultirt die Sulfonsäure des p-Dibrombenzols. Beim Erhitzen der Säure mit alkoholischem Ammoniak auf 160° entsteht Amidonitrobenzolsulfonsäure, neben etwas p-Bromnitrobenzol (T.). — $NH_4.\bar{A}$. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 7° 0,894—0,924 g Salz (B.). — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine rhombische Prismen. 100 ccm der Lösung halten bei 7° 2,272—2,421 g wasserfreies Salz (B.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$.

Chlorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Flache Säulen. Schmelzp.: 83° (THOMAS).

Amid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 169—170° (THOMAS).

4. p-Brom-m-Nitrobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NO_2 : Br = 1:3:4$). *Bildung.* Durch Eintragen von fein zerriebenem, p-brombenzolsulfonsaurem Baryum in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (GOSLICH, *A.* 180, 98; vgl. FRICKE, *J. pr.* [2] 2, 225). Aus o-Bromnitrobenzol und $H_2S_2O_7$ (AUGUSTIN, POST, *B.* 8, 1559; ANDREWS, *B.* 13, 2127). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Brombenzol in einem Gemisch von 1 Thl. H_2SO_4 und 1 Thl. krystallisirter Pyroschwefelsäure, giebt 2 Thle. $Ba(NO_3)_2$ hinzu, verdunstet im Wasserbade und sättigt dann mit $BaCO_3$ (ANDREWS).

Die Säure wird von Schwefelammonium zu Bromamidobenzolsulfonsäure reducirt, und Letztere geht, beim Erhitzen mit HJ auf 120°, in m-Amidobenzolsulfonsäure über.

Salze: GOSLICH; ANDREWS. — $NH_4.C_6H_3Br(NO_2).SO_3$. 100 ccm wässeriger Lösung von 9° halten 5,63 g Salz. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180° entsteht Amidonitrobenzolsulfonsäure (G.). — $K.\bar{A}$. Blättchen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 8,75° 1,006 g Salz (G.); bei 15° 0,981 Thle. Salz (A.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. 100 ccm Lösung halten bei 8,75° 4,49 g wasserfreies Salz (G.). Hält $2H_2O$ (AUGUSTIN, POST). — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln. 100 ccm Lösung halten bei 9° 1,44 g wasserfreies Salz (G.). Hält $1H_2O$. 100 Thle. wässeriger Lösung halten bei 15° 1,682 Thle. wasserfreies Salz (A.). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln (A.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (G.). — $Cu.\bar{A}_2 + 9^1/_2 H_2O$. Hell smaragdgrüne Nadeln (charakteristisch) (A.).

Chlorid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2Cl$. Säulen. Schmelzp.: 56—57° (G.). Erweicht zwischen 40—50° (ANDREWS).

Amid $C_6H_3Br(NO_2).SO_2.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 177° (G.). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (ANDREWS).

Bromnitrobenzoldisulfonsäure $C_6H_4BrNS_2O_8 + H_2O = C_6H_2Br(NO_2)(SO_3H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Aus Dinitrobenzoldisulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). Durch Schwefelammonium wird daraus zunächst Nitroamidobenzoldisulfonsäure dargestellt und in Letzterer NH_2 gegen Brom ausgetauscht. — Die freie Säure bildet in Wasser und Weingeist leicht lösliche, rhombische Tafeln. Das NH_4-, Ba- und Pb-Salz krystallisiren nicht.

Dibromnitrobenzolsulfonsäuren $C_6H_3Br_2NSO_5 = C_6H_2Br_2(NO_2).SO_3H$.

1. Nitrirte o-Dibrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br:Br:NO_2 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Beim Kochen von o-Dibrombenzolsulfonsäure mit höchst koncentrirter Salpeter-

säure (GOSLICH, *A.* 186, 152). — Krystallinische Masse. Geht bei der Reduktion über in (a)-o-Dibromanilinsulfonsäure (SPIEGELBERG, *A.* 197, 279). — $NH_4.\bar{A}$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln. — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Krystallisirt auch mit $6H_2O$ in langen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. 100 g wässeriger Lösung halten bei 7° 0,83—0,92 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 g Lösung halten bei 11° 0,81 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 98—99° (GOSLICH).

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 210—211° (GOSLICH).

2. Unsymmetrische a-Dibrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br:Br:NO_2 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Erwärmen der Säure ($SO_3H:Br_2 = 1:2:4$) mit höchst koncentrirter Salpetersäure (BAESSMANN, *A.* 191, 235). — Die freie Säure bildet zerfliefsliche Nadeln und Prismen. Sie enthält Krystallwasser. Die wasserfreie Säure schmilzt oberhalb 200° unzersetzt. Durch Reduktionsmittel wird sie in die Dibromamidobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NH_2:Br_2 = 1:5:2:4$) übergeführt. — $K.\bar{A}$. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 22° 1,370 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Klinorhombische Prismen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 22° 0,9167 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blätter; leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Quadratische Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 115,5° (B.).

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2.NH_2$. Gelbe, mikroskopische Tafeln. Schwärzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen (BAESSMANN).

3. (s)-m-Dibrom-o-Nitrobenzolsulfonsäure ($SO_3H:NO_2:Br:Br = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der symmetrischen m-Dibrombenzolsulfonsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (LENZ, *A.* 181, 32). — Die Konstitution der Säure ergiebt sich daraus, dass bei der Reduktion eine von der Dibromanilinsulfonsäure ($SO_3:NH_2:Br_2 = 1:4:3:5$) verschiedene Säure gebildet wird. Sie kann daher nur die obige Konstitution besitzen. — Die freie Säure krystallisirt in wasserhaltigen Tafeln, die sich sehr leicht in Wasser und leicht in Weingeist oder Aether lösen. — $NH_4.\bar{A}$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 230° entsteht ein Salz $NH_4.C_6H_2Br(NO_2)(NH_2)(SO_3)$. — $K.\bar{A} + H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 20° 1,0764 g krystallisirtes Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in Rhomboëdern und mit $4H_2O$ in Tafeln. 100 g Lösung halten bei 20° 0,7244 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. 100 g Lösung halten bei 20° 0,1182 g krystallisirtes Salz.

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Tafeln. Schmelzp.: 118—121° (LENZ).

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2.NH_2$. Mikroskopische Krystalldrusen. Schwärzt sich bei 300°, ohne zu schmelzen (LENZ).

4. p-Dibromnitrobenzolsulfonsäure $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_3H + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Dibrombenzolsulfonsäure mit koncentrirter Salpetersäure (HÜBNER, WILLIAMS, *A.* 167, 121; BORNS, *A.* 187, 358). — Die freie Säure bildet kleine, sehr hygroskopische Prismen. Schwärzt sich bei 100°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und auch in Aether. — $NH_4.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$ (?) (H., W.). Hält $1H_2O$ (B.). — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Säulen (B.). — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt auch mit 6 und $9H_2O$ (B.). — $Sr.\bar{A}_2$ (H., W.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser (H., W.). Hält $3H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10° 9,35 g wasserfreies Salz (B.). — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$ (H., W.).

Chlorid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2Cl$. Dickes Oel, in welchem einige Krystalle eingebettet sind (BORNS).

Amid $C_6H_2Br_2(NO_2).SO_2.NH_2$. Kleine Säulen. Schmelzp.: 178° (BORNS).

Tribromnitrobenzolsulfonsäure $C_6H_2Br_3NSO_5 = C_6HBr_3(NO_2).SO_3H$.

1. Sulfonsäure des benachbarten Tribrombenzols ($SO_3H:Br_3:NO_2 = 1:3:4:5:6$). *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der Tribrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br_3 = 1:3:4:5$) in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (LENZ, *A.* 181, 40). — Die freie Säure bildet nicht hygroskopische Blättchen. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. 100 g Lösung halten bei 18° 0,164 g krystallisirtes Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 20° 1,0432 g krystallisirtes Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. 100 g Lösung halten bei 18° 0,0744 g krystallisirtes Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 g Lösung halten bei 20° 0,1408 g krystallisirtes Salz.

Chlorid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2Cl$. Schmelzp.: 116° (LENZ).

Amid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2.NH_2$. Pulver. Schmelzp.: 202° (LENZ).

2. Sulfonsäure des unsymmetrischen Tribrombenzols $C_6HBr_3(NO_2).SO_3H + 3H_2O$ ($SO_3H:Br:Br:Br:NO_2 = 1:2:4:5:3$). *Bildung.* Beim Erwärmen von (a)-Tribrombenzol-(s)-Sulfonsäure mit höchst koncentrirter Salpetersäure (SPIEGELBERG, *A.* 197, 284). — Schiefrhombische Säulen. Schmilzt wasserhaltig bei 125° und wasserfrei bei 140—141°. Beim Austausch von NO_2 gegen Br entsteht (v)-Tetrabrombenzolsulfonsäure.

$NH_4.\bar{A}$. Nadeln. 100 g wässeriger Lösung von 6,5° halten 1,6547 g Salz. — $K.\bar{A}$. Blätter. 100 g Lösung von 8° halten 1,1738 g Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. Blättchen. 100 g Lösung von 8° halten 1,912 g wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 3 H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 9° halten 0,6686 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 6 H_2O$. Prismen. 100 g Lösung von 7° halten 0,8459 g wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. 100 g Lösung von 7° halten 0,4536 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2Cl$. Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 143° (SPIEGELBERG).

Amid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Bräunt sich bei 250° (SPIEGELBERG).

3. Derivat des symmetrischen Tribrombenzols $C_6HBr_3(NO_2).SO_3H + 2 H_2O$ ($SO_3H : Br : Br : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6 : 3$). *Bildung.* Die Sulfonsäure des s-Tribrombenzols wird mit koncentrirter Salpetersäure erwärmt (LANGFURTH, *A.* 191, 196; BAESSMANN, *A.* 191, 215; vgl. KNUTH, *A.* 186, 296; REINKE, *A.* 186, 278). — Die freie Säure krystallisirt in zerfließlichen, monoklinen Prismen. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 202°. Mit rauchender Salzsäure auf 180° erhitzt, zerfällt sie in H_2SO_4 und $C_6H_2Br_3(NO_2)$ (Schmelzp.: 125°).

$K.\bar{A}$. Nadeln. 100 g wässeriger Lösung halten bei 5° 0,657—0,754 g (B.), bei 11° = 1,286—1,318 g (L.) Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 g Lösung halten bei 3° 0,209 g (B.), bei 12° 0,266—0,323 g (L.) wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 9 H_2O$. 100 g Lösung halten bei 4° 0,831 g (B.), bei 10° 0,857—0,920 g (L.) wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2.PbO + 6$ (oder $+ 7$) H_2O (B.).

Chlorid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2Cl$. Kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 143—145°.

Amid $C_6HBr_3(NO_2).SO_2.NH_2$. Mikroskopische Nadeln. Sintert bei 175—182° zusammen. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Tribromdinitrobenzolsulfonsäure $C_6HBr_3N_2SO_7 + 3 H_2O = C_6Br_3(NO_2)_2.SO_3H + 3 H_2O$ ($SO_3H.Br.NO_2.Br.NO_2.Br$). *Bildung.* Beim Kochen der Sulfonsäure des symmetrischen Tribrombenzols mit höchst konzentrirter Salpetersäure (BAESSMANN, *A.* 191, 239). — Lange orthorhombische Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter 100°; im wasserfreien Zustande bei 216° unter theilweiser Zersetzung. Beim Erhitzen mit Wasser auf 230° tritt Spaltung in H_2SO_4 und Tribromdinitrobenzol ein. Schwefelammonium wirkt nicht auf die Säure, mit Zinn und Salzsäure erhält man aber Bromdiamidobenzolsulfonsäure ($SO_3H : NH_2 : Br : NH_2 = 1 : 3 : 4 : 5$).

$NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 23° 0,4143 g wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 7^1/_2 H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 9 H_2O$. Blätter. 200 g Lösung halten bei 22° 0,862 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 9 H_2O$. 100 g Lösung halten bei 20° 0,9543 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6Br_3(NO_2)_2.SO_2Cl$. Sechsseitige rhombische Tafeln. Schmilzt bei 200° unter Zersetzug (BAESSMANN).

Amid $C_6Br_3(NO_2)_2.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmilzt bei 255—260° unter Zersetzung (BAESSMANN).

Tetrabromnitrobenzolsulfonsäuren $C_6HBr_4NSO_5 = C_6Br_4(NO_2).SO_3H$.

1. Säure des benachbarten Tetrabrombenzols $C_6Br_4(NO_2).SO_3H + H_2O$($SO_3H.NO_2.Br.Br.Br.Br$). *Bildung.* Beim Erwärmen der Sulfonsäure des v-Tetrabrombenzols mit höchst koncentrirter Salpetersäure (SPIEGELBERG, *A.* 197, 297). — Feine Nadeln (aus Wasser). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Salzsäure, in feinen Blättchen gefällt. Schmilzt (wasserfrei) bei 171—173°. — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen. 100 g wässeriger Lösung von 11° halten 0,4567 g Salz. — $K.\bar{A} + H_2O$. 100 g Lösung von 11° halten 0,1738 g wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 g Lösung von 13° halten 2,7537 g wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4 H_2O$. Prismen oder ($+ 9 H_2O$) Nadeln. 100 g Lösung von 12° halten 0,2168 g wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2 H_2O$. Mikroskopische Tafeln. 100 g Lösung von 11° halten 0,0424 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6Br_4(NO_2).SO_2Cl$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 172—173° (SP.).

Amid $C_6Br_4(NO_2).SO_2.NH_2$. Mikroskopische Blättchen. Bräunt sich bei 260° (SPIEGELBERG).

2. Säure des unsymmetrischen Tetrabrombenzols $C_6Br_4(NO_2).SO_3H + 4 H_2O$ ($SO_3H.Br.Br.Br.NO_2.Br$). *Bildung.* Beim Erhitzen der Tetrabrombenzolsulfonsäure ($SO_3H:Br_4 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$) mit koncentrirter Salpetersäure (LANGFURTH, *A.* 191, 202). — Krystallisirt aus koncentrirter Salzsäure in Blättern. Beim Erhitzen mit dieser Säure auf 200° zerfällt sie in H_2SO_4 und Tetrabromnitrobenzol (Schmelzp.: 96°). Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetrabromamidobenzol- und dann zu Dibromamidobenzolsulfonsäure reducirt. — $K.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 9 H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 16° 0,103 g wasserfreis Salz.

Chlorid $C_6Br_4(NO_2).SO_2.Cl$. Kleine Tafeln. Schmelzp.: 147,5° (LANGFURTH).

Amid $C_6Br_4(NO_2).SO_2.NH_2$. Krystallpulver (LANGFURTH).

2. Sulfonsäuren des Toluols C_7H_8.

Toluolsulfonsäuren $C_7H_7.SO_3H = CH_3.C_6H_4.SO_3H$. Beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure entsteht wesentlich p-Säure, neben wenig o-Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 617). Lässt man in siedendes Toluol allmählich koncentrirte Schwefelsäure einfliefsen, so wird nur p-Säure gebildet (CHRUSTSCHOW, *B.* 7, 1167). Hat man Toluol, unter Erwärmen, in rauchender Schwefelsäure gelöst, so entfernt man durch Kalk die meiste Schwefelsäure, fällt den Rest mit Aetzbaryt, leitet CO_2 in die Lösung und versetzt mit K_2CO_3. Beim Verdunsten der Lösung krystallisiren zunächst Prismen des p-Salzes (E., L.). Den Rest der Kalisalze zerlegt man mit PCl_5 und scheidet aus dem Gemenge der Chloride, durch Abkühlen auf — 15° und Absaugen, möglichst alles festes p-Toluolsulfonsäurechlorid ab. — Nach FAHLBERG (*B.* 12, 1048) entsteht aus Toluol und Schwefelsäure keine m-Toluolsulfonsäure. Bei der Einwirkung von Schwefelsäurechlorid SO_3HCl auf Toluol entstehen alle drei Toluolsulfonsäuren. Zu ihrer Trennung übergiefst man allmählich, unter Abkühlen auf 10°, je 150—200 g SO_3HCl mit 60—80 g Toluol. Das Produkt wird in Eiswasser gegossen und die abgeschiedenen Sulfonsäurechloride filtrirt. Durch Abkühlen der Letzteren auf — 20° scheidet man p-Sulfonsäurechlorid ab, die davon abgesogenen flüssigen Chloride werden durch NH_3 in Amide übergeführt und Diese durch Alkohol getrennt. Die von den Sulfochloriden getrennte saure Flüssigkeit wird mit $CaCO_3$ und dann mit K_2CO_3 behandelt und aus den Kalisalzen Amide dargestellt (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1848).

1. o-Toluolsulfonsäure $C_7H_8SO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht nur in kleiner Menge beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure. Aus p-Brom-o-Toluolsulfonsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam (TERRY, *A.* 169, 27). Aus p-Nitro-o-Toluolsulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen H (JENSSEN, *A.* 172, 235). Durch Behandeln des Diazoderivates von o-Toluidin mit schwefliger Säure (MÜLLER, *B.* 12, 1348). — *Darstellung.* Man tröpfelt, unter Abkühlen, 60 g Toluol in 150 g SO_3HCl, giefst die Lösung in Wasser und bringt das gefällte Oel in ein Kältegemisch, wodurch das Chlorid der p-Toluolsulfonsäure auskrystallisirt (NOYES, *Am.* 8, 176). — Die freie Säure bildet grofsblätterige Krystalle. Hält $2H_2O$ (CLAESSON, WALLIN; CL., W., *B.* 12, 1851). Beim Schmelzen der Säure mit Kali entsteht Salicylsäure. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Cyankalium wird das Nitril der o-Toluylsäure gebildet (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 242). — $NH_4.\bar{A}$ (CL., W.). — $Na.\bar{A} + H_2O$ (CL., W.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Monokline Tafeln (T.). — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (CL., W.). — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Weingeist. 1 Thl. Salz löst sich in 26 Thln. Wasser von 12° (CL., W.). — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (CL., W.). — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (CL., W.). — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr löslich in Wasser und Alkohol (T.). Hält $1H_2O$; in Wasser schwer löslich (CL., W.). $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (CL., W.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (CL., W.). — $Ag.\bar{A}$ (CL., W.).

Chlorid $C_7H_7.SO_2.Cl$. Oelig.

Amid $C_7H_7SO_2.NH_2$. Zur Reinigung löst man es in siedendem Wasser und filtrirt sobald die Lösung auf 70° herabgesunken ist (NOYES). — Oktaëder (aus Weingeist); tetragonale Krystalle (MÜGGE, *J.* 1879, 756). Schmelzp.: 153—154° (WOLKOW, *Z.* 1870, 327). Schmelzp.: 155° (NOYES). Schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist. 1 Thl. löst sich in 958 Thln. Wasser von 9° und in 28 Thln. Alkohol bei 5° (CLAESSON, WALLIN). Liefert bei der Oxydation mit $MnKO_4$ o-Sulfobenzoësäure und o-Sulfaminbenzoësäure.

2. m-Toluolsulfonsäure $C_7H_8SO_3 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht nur in kleiner Menge beim Lösen von Toluol in rauchender Schwefelsäure (?). Aus o-Brom-m-Toluolsulfonsäure mit Natriumamalgam (MÜLLER, *A.* 169, 47). Aus p-Toluidin-m-Sulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 202) und aus o-Toluidin-m-Sulfonsäure (PAGEL, *A.* 176, 297) durch Austausch von NH_2 gegen H. Durch Behandeln eines m-Toluidindiazosalzes mit SO_2 (MÜLLER, *B.* 12, 1348). — Die freie Säure krystallisirt mit $1H_2O$ in zerfliefslichen, sehr dünnen Krystallschuppen (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1851). — $NH_4.\bar{A}$ (CLAESSON, WALLIN). — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (M.). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Blätter (M.). Hält $1H_2O$ (CL., W.). — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (CL., W.). — $Ca.\bar{A}_2$. Ist in kaltem Alkohol löslicher als in heifsem (M.). Hält $3H_2O$ (CL., W.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Hält $1H_2O$; 1 Thl. Salz löst sich in 4,4 Thln. Wasser von 12° (CL., W.). — $Zn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (CL., W.). — $Cd.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (CL., W.). $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (PECHM.). Hält $2H_2O$ (M.; PAGEL); hält $3H_2O$ (CL., W.). — $Mn.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (CL., W.). — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Ag.\bar{A}$ (CL., W.).

Chlorid $C_7H_7.SO_2.Cl$. Oel.

Amid $C_7H_7.SO_2.NH_2$. Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 90—91° (NOYES, WALKER, *Am.* 8, 188). Schmelzp.: 104° (PAGEL); 107° (MÜLLER); 107—108° (CLAESSON, WALLIN).

Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. 1 Thl. löst sich in 248 Thln. Wasser von 9° und in 5,7 Thln. Alkohol bei 5° (CL., W.). Liefert bei der Oxydation mit $MnKO_4$ oder Chromsäuregemisch m-Sulfaminbenzoësäure. Wird von rothem Blutlaugensalz (und Kalilauge) zu m-Sulfaminbenzoësäure oxydirt.

Nach NOYES (*Am.* 8, 177) ist die m-Toluolsulfonsäure von CLAESSON, WALLIN (*B.* 12, 1848) (aus C_7H_8 und SO_3HCl dargestellt) nur ein Gemisch der o- und p-Säure; ihr Amid $C_7H_7SO_2.NH_2$ (Schmelzp.: 108°) war ein Gemisch von o- und p-Amid.

3. p-Toluolsulfonsäure $C_7H_8SO_3 + 4H_2O$. Die freie Säure krystallisirt mit $4H_2O$ in Blättchen oder Prismen (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1851). Beim Schmelzen mit überschüssigem Aetzkali werden p-Kresol und p-Oxybenzoësäure gebildet. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit ameisensaurem Natrium resultirt p-Toluylsäure (REMSEN, *B.* 8, 1412).

$NH_4.C_7H_7SO_3$ (CLAESSON, WALLIN). — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Rektanguläre Tafeln (CL., W.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Sechsseitige Tafeln und Prismen. Trimetrische Krystalle (KÖBIG, *B.* 19, 1834). — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse Tafeln (CL., W.). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline (?) Prismen (CL., W.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange, haarfeine Krystalle. 1 Thl. Salz löst sich bei 12° in 4,8 Thln. Wasser (CL., W.). Krystallisirt oberhalb 30° in wasserfreien Blättern und unterhalb 30° mit $3H_2O$ in Nadeln (KELBE, *B.* 16, 622). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Cd.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Pb.\bar{A}_2$. Lange, Nadeln. In Wasser weniger löslich als das Salz der o-Säure. — $Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (CL., W.). — $Ag.\bar{A}$. Lange Tafeln (CL., W.).

Aethylester $C_9H_{12}SO_3 = C_7H_7SO_3.C_2H_5$. Aus dem Chlorid (JAWORSKY, *Z.* 1865, 221) oder Bromid (OTTO, *A.* 142, 100) und Alkohol. Beim Behandeln von p-Toluolsulfinsäureäthylester mit $KMnO_4$ und Eisessig (OTTO, RÖSING, *B.* 19, 1226). — Monokline Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 1013). Schmelzp.: 32—33°.

Chlorid $C_7H_7SO_2.Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Trikline Krystalle (KÖBIG, *B.* 19, 1835). Schmelzp.: 69°. Wird sehr schwer von Wasser zerlegt.

Bromid $C_7H_7SO_2.Br$. *Bildung.* Aus p-Toluolsulfinsäure $C_7H_7.SO_2H$ und Brom (OTTO, *A.* 142, 98). — Monokline Säulen. Schmelzp.: 96°.

Amid $C_7H_7SO_2.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 137°. Löslich in 515 Thln. Wasser bei 9° und in 13,5 Thln. Alkohol bei 5° (CLAESSON, WALLIN, *B.* 12, 1853). Verhält sich wie eine Säure. Verdunstet man eine Lösung desselben in (1 Mol.) Aetzkali zur Trockne, so entzieht Alkohol dem Rückstande Nadeln des Salzes $C_7H_7SO_2.NHK + H_2O$ (WOLKOW, *Z.* 1870, 323).

Succinyl-p-Toluolsulfonsäureamid $C_{11}H_{11}NSO_4 = C_7H_7SO_2.N.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Aus p-Toluolsulfonsäureamid und Succinylchlorid (WOLKOW, *Z.* 1870, 580). — Vierseitige Prismen (aus Aether). Sehr schwer löslich in Aether. Löst sich in Ammoniak; aus der ammoniakalischen Lösung fällt Salzsäure ein Gemenge der Säuren $C_7H_7SO_2.N_2.C_4H_4O_2.H_3$ und $(C_7H_7SO_2)_2N_2.C_4H_4O_2.H_2$, von denen sich nur die erstere in kochendem Wasser löst.

Säure $C_7H_7SO_2.N_2(C_4H_4O_2)H_3$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem und in Alkohol. Schmelzp.: 180°. Entwickelt, beim Kochen mit Kali, Ammoniak. — $C_7H_7SO_2.N_2(C_4H_4O_2)AgH_2 + H_2O$. Nadeln, leicht löslich in siedendem Wasser.

Säure $(C_7H_7SO_2)_2N_2(C_4H_4O_2)H_2$. Unlöslich in siedendem Wasser, krystallisirt aus heifsem Alkohol in flachen Nadeln. Die Lösung in NH_3 giebt mit $BaCl_2$ und $AgNO_3$ Niederschläge von $(C_7H_7SO_2)_2N_2.C_4H_4O_2.Ba$, resp. $(C_7H_7SO_2)_2.N_2.C_4H_4O_2.Ag_2$.

Säure $(C_7H_7SO_2).N(C_4H_4O_2)H(OH)$. Kocht man das Rohprodukt der Einwirkung von Succinylchlorid auf p-Toluolsulfonsäureamid mit Wasser aus, so bleibt die zweibasische Säure ungelöst, während die Säure $C_7H_7SO_2.NH.C_4H_4O_2(OH)$ in Lösung geht (WOLKOW). Diese bildet flache Nadeln, zerlegt kohlensaure Salze und giebt, nach dem Neutralisiren durch Natron, mit Silberlösung einen Niederschlag $(C_7H_7SO_2).N.C_4H_4O_2.Ag_2O$.

4. Benzylsulfonsäure $C_6H_5.CH_2.SO_3H$. Die Benzylsulfonsäure unterscheidet sich von den isomeren Toluolsulfonsäuren dadurch, dafs in ihr die Sulfurylgruppe SO_3H in der Seitenkette befindlich ist. Sie entspricht vollkommen den Sulfonsäuren der Fettreihe. Analog jenen entsteht sie bei der Oxydation von Benzyldisulfid $(C_6H_5.CH_2)_2S_2$ mit Salpetersäure (BARBAGLIA, *B.* 5, 688). Leichter gewinnt man sie durch Kochen von Benzylchlorid mit Kaliumsulfitlösung (BÖHLER, *A.* 154, 50). — *Darstellung.* Man kocht (1 Mol.) Benzylchlorid mit der koncentrirten Lösung von (1 Mol.) Na_2SO_3, krystallisirt das erhaltene Natriumsalz aus Alkohol um und zerlegt es dann, in konzentrirter wässeriger Lösung, mit der äquivalenten Menge $BaCl_2$. Das ausgefällte Baryumsalz reinigt man durch Umkrystallisiren aus Wasser (G. MOHR, *A.* 221, 216). — Die freie Säure bildet sehr hygroskopische Krystalle. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit PCl_5 entstehen Benzylchlorid, $SOCl_2$ und $POCl_3$; beim Erhitzen desselben mit KCN wird Benzylcyanid C_6H_5.

$CH_2.CN$ erhalten (BARBAGLIA, *B.* 5, 270). Beim Schmelzen mit Kali werden Toluol, Benzoësäure und ein krystallisirter, flüchtiger Körper gebildet (OTTO, *B.* 13, 1288). — Salze: BÖHLER. — $K.C_7H_7SO_3 + H_2O$. Rhombische Säulen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallblätter. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Blätter, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Blätter. — $Pb.\bar{A}_2 + Pb(OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Krystallschuppen.

Chlorid $C_7H_7ClSO_2 = C_6H_5.CH_2.SO_2Cl$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5 (PECHMANN, *B.* 6, 534). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Aether und in warmem Benzol (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1286). Zerfällt beim Erhitzen in SO_2 und Benzylchlorid.

Amid $C_7H_9NSO_2 = C_6H_5.CH_2.SO_2.NH_2$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 102° (OTTO, LÜDERS); 105° (PECHMANN). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol..

Toluoldisulfonsäuren $C_7H_8S_2O_6 = CH_3.C_6H_3(SO_3H)_2$. 1. α-Säure (a-Toluol-m- oder op-Disulfonsäure) ($CH_3:SO_3H:SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Erhitzen von Toluolsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° (HAKANSON, *B.* 5, 1085), und zwar sowohl von p- als auch von o-Toluolsulfonsäure (CLAESSON, BERG, *B.* 13, 1170); aus Toluol und krystallisirter, rauchender Schwefelsäure (GNEHM, FORRER, *B.* 10, 542); beim Einleiten von Toluoldampf in, auf 240° erhitzte, gewöhnliche Schwefelsäure (GNEHM, *B.* 10, 1276). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfonsäurechlorid mit koncentrirter oder rauchender Schwefelsäure (FAHLBERG, *B.* 12, 1052). — Die freie Säure ist dickflüssig. Beim Schmelzen der Säure mit Aetzkali entstehen Isoorcin und Salicylsäure. Chromsäuregemisch oxydirt langsam zu Disulfobenzoësäure $C_6H_3(CO_2H)(SO_3H)_2$ (H.).

$(NH_4)_2.C_7H_6(SO_3)_2 + H_2O$. Sechsflächige Prismen oder Tafeln. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Krystallkrusten. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Krystallisirt schwer. 1 Thl. Salz wird bei 17° von 1,33 Thln. Wasser gelöst (H.). Unlöslich in Alkohol. (Unterschied von den Toluolmonosulfonsäuren. Reinigen des Disulfonsäuresalzes durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol.)

Chlorid $CH_3,C_6H_3(SO_2Cl)_2$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5. — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 52°.

Amid $C_7H_{10}N_2S_2O_4 = CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2)_2$. Prismen. Schmelzp.: 185—186°. Ziemlich löslich in warmem Wasser. Sehr leicht löslich in Ammoniak (FAHLBERG). Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Disulfaminbenzoësäure; leitet man während dieser Oxydation CO_2 ein, so wird keine Disulfaminsäure gebildet, sondern Disulfobenzoësäure. Diese Säure entsteht auch, obwohl schwieriger, bei der Oxydation des Toluoldisulfonsäureamids mit Chromsäuregemisch (FAHLBERG, *Am.* 2, 192).

2. β-Säure ($CH_3:SO_3H:SO_3H = 1:2:3$ oder 5). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der α-Säure, beim Erhitzen von Toluolsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° (HAKANSON). Durch Behandeln von p-Jodtoluoldisulfonsäure mit Natriumamalgam (L. RICHTER, *A.* 230, 326). — Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 11,66 Thln. Wasser (H.). Krystallisirt mit $3^1/_2H_2O$ in dicken Prismen (R.).

Chlorid $C_7H_6(SO_2Cl)_2$. Prismen, weniger leicht löslich in Aether als das α-Chlorid. Schmelzp.: 94° (HAKANSON; RICHTER).

Amid $C_7H_6(SO_2.NH_2)_2$. Kurze Prismen. In Wasser weniger löslich als α-Amid. Schmelzp.: 216° (H.; R.).

3. o-Disulfonsäure ($CH_3:SO_3H:SO_3H = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Bromtoluoldisulfonsäure mit Natriumamalgam (KORNATZKI, *A.* 221, 199). — $K_2.\bar{A}$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Aeufserst leicht löslich in Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in seideglänzenden, feinen Nadeln gefällt.

Chlorid $C_7H_6S_2O_4.Cl_2$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86,5° (KORNATZKI). Leicht löslich in Aether, weniger in Ligroïn.

Amid $C_7H_{10}N_2S_2O_4$. Lange, feine Nadeln. Schmilzt oberhalb 260° (K.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

4. γ-Säure. *Bildung.* Man erhitzt 4—5 Stunden lang ein Gemenge von je 10 g Toluol, 1 g P_2O_5 und 2 g Vitriolöl auf 230° (SENHOFER, *A.* 164, 126). — Die freie Säure ist krystallinisch, fängt aber bereits bei 100° an sich zu zersetzen. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Salicylsäure und Isorcin. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit ameisensaurem Natrium wird Isoxylidinsäure $C_9H_8O_4$ gebildet.

$K_2.\bar{A} + H_2O$. Kurze Prismen. Unlöslich in starkem Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 3^1/_2H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als amorpher Niederschlag erhalten. — $Cd.\bar{A}$. Gummi. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + 2H_2O$.

5. (s)-m-Disulfonsäure ($CH_3:SO_3H:SO_3H = 1:3:5$). *Bildung.* Beim Erhitzen des Diazoproduktes der o-Toluidin-m-Disulfonsäure mit konzentrirter Jodwasserstoffsäure auf 135—140° (HASSE, *A.* 230, 295). — $K_2.C_7H_6S_2O_6 + 2^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol.

Chlorid $C_7H_6(SO_2Cl)_2$. Lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 132° (HASSE).

Das **Amid** krystallisirt aus Wasser in kleinen, glänzenden Blättchen. Es schmilzt oberhalb 230° (HASSE).

Toluoltrisulfonsäure $C_7H_8S_3O_9 + 6H_2O = CH_3.C_6H_2(SO_3H)_3 + 6H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Mol. α-toluoldisulfonsaures Kalium mit 3 Mol. $SO_3.HCl$ allmählich auf 240°, stellt aus der gebildeten Säure erst ein Baryum-, dann das Kaliumsalz dar und zerlegt dieses durch PCl_5. Das erhaltene Chlorid wird erst mit Wasser, dann mit Aether gewaschen und endlich durch Erhitzen mit 12 Thln. Wasser auf 130—140° zerlegt (CLAESSON, *B.* 14, 307). — Lange, feine Nadeln. Verliert bei 100° $3H_2O$ und schmilzt dann bei 145°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_3.C_7H_5S_3O_9 + 3^1/_2H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln; leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_7H_5S_3O_9)_2 + 14H_2O$. Krystalle, in Wasser leicht löslich. — $Pb_3(C_7H_5S_3O_9)_2 + 8H_2O$. Undeutliche Krystalle.

Chlorid $C_7H_5(SO_2Cl)_3$. Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 153° (CLAESSON). Sehr schwer löslich in siedendem Aether.

Amid $C_7H_5(SO_2.NH_2)_3$. Mikroskopische Krystalle. Schmilzt oberhalb 300° (CL.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Ammoniak.

Chlortoluolsulfonsäuren $C_7H_7ClSO_3 = CH_3.C_6H_3Cl.SO_3H$.

1. o-Chlortoluol-m-Sulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Chlortoluol und rauchender Schwefelsäure (HÜBNER, MAJERT, *B.* 6, 790). — Von Natriumamalgam wird die Säure in m-Toluolsulfonsäure übergeführt. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A} + ^1/_2H_2O$. — $K.\bar{A} + ^1/_2H_2O$. Grofse, quadratische Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + ^1/_2H_2O$. Reguläre, blaue Krystalle (charakteristisch).

2. o-Chlortoluol-p-Sulfonsäure ($CH_3:Cl:SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Erhitzen des Amids (s. u.) dieser Säure mit HCl auf 150° (PAYSAN, *A.* 221, 212). — Braunes Oel. — $K.\bar{A}$. Perlmutterglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende, dünne, rhombische Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_6ClSO_2.Cl$. Flüssig (PAYSAN).

Amid $C_7H_8ClNSO_2 = C_7H_6Cl.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des Sulfamids von Diazoamidotoluol (erhalten durch Einleiten von HNO_2 in ein Gemenge von o-Toluidin-p-Sulfamid $CH_3.C_6H_3(NH_2).SO_2.NH_2$ und Weingeist) mit Salzsäure (PAYSAN). $NH_2.SO_2.C_7H_6N_2.NH.C_7H_6.SO_2.NH_2 + HCl = NH_2.SO_2.C_7H_6Cl + NH_2.SO_2.C_7H_6.NH_2 + N_2$. — Glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in Wasser.

Sulfonsäuren des p-Chlortoluols. Beim Lösen von p-Chlortoluol in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren (α und β), die man durch Binden an Baryt trennt. Erst krystallisirt das Salz der α-Säure in Blättern (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 362).

3. α-Säure. Die freie Säure bildet zerfliefsliche Nadeln. Beim Schmelzen ihres Kaliumsalzes mit 2 Thln. Aetzkali werden Orcin $C_7H_6(OH)_2$, Salicylsäure, neben wenig p-Oxybenzoësäure, und Kresol $C_7H_7(OH)$, gebildet.

$K.C_7H_6ClSO_3 + ^1/_2H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Längliche, rhombische Blättchen. 1 Thl. Salz löst sich in 175 Thln. Wasser von 16,5°. Krystallisirt auch mit $1H_2O$. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln.

Ganz abweichend sind die Angaben von HÜBNER und MAJERT (*B.* 6, 793) über die Salze der α- (und β-) Säure. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + ^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich in 7 Thln. Wasser von 14,5°. ENGELBRECHT (*B.* 7, 796) giebt die Formel $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$ und hat aufserdem die Salze $Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$ und $Cu.\bar{A}_2 + 10H_2O$ dargestellt.

4. β-Säure. Da diese Säure auch aus p-Amido-o-Toluolsulfonsäure, durch Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht (JENSSEN, *A.* 172, 239), so ist sie p-Chlortoluol-o-Sulfonsäure ($CH_3:SO_3H:Cl = 1:2:4$).

$Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Kleine Krystallkörner. 1 Thl. Salz löst sich in 51,5 Thln. Wasser von 16° (VOGT, HENNINGER). — HÜBNER und MAJERT beobachteten folgende Salze. $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse Tafeln. In Gegenwart geringer Verunreinigungen krystallisirt das Salz in Warzen. Löslich in 33 Thln. Wasser von 14,5°. — $Pb.\bar{A}_2 + 8H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$.

Amid $C_7H_8ClNSO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemenge von p-Toluidin-o-Sulfamid $CH_3.C_6H_3(NH_2).SO_2.NH_2$ und konc. HCl (HEFFTER, *A.* 221, 209). — Nadeln. Schmelzp.: 138°. Behandelt man das

Amid, in Gegenwart von HNO_3, mit salpetriger Säure, so entsteht eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit absolutem Alkohol Chlortoluolsulfonsäure liefert.

5. p-Chlorbenzylsulfonsäure $p-C_6H_4Cl.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Chlorbenzylchlorid mit Kaliumsulfitlösung (BÖHLER, *A.* 154, 56). — Die Säure giebt beim Schmelzen mit Kali p-Oxbenzoësäure und Salicylsäure (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 372).

Salze: JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 159. — Na.Ā. Grofse, trikline Tafeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (J., W.). — K.Ā + H_2O. Blättchen (aus Alkohol). Wasserfrei (J., W.). In kaltem Wasser ziemlich löslich; in Alkohol löslicher als das Natriumsalz (V., H.). — $Ca.Ā_2$ + $2H_2O$ und + $7H_2O$ (J., W.). — $Ba.Ā_2$ + H_2O. Hält $2H_2O$ (J., W.). Büschelförmig vereinigte Nadeln. — $Pb.Ā_2$ + H_2O (J., W.). — OH.Pb.Ā + H_2O (B.). Beim Kochen der freien Säure mit $Pb(OH)_2$. — Schuppen (B.). Hält $2H_2O$ (J., W.). — $Pb.Ā_2.2PbO$ (J., W.). — $Cu.Ā_2$ + $2H_2O$ (J., W.).

Chlorid $C_7H_6ClSO_2.Cl$. Schmelzp.: 85,5° (JACKSON, WHITE). Löslich in Alkohol und Aether.

Bromtoluolsulfonsäuren $C_7H_7BrSO_3 = CH_3.C_6H_3Br.SO_3H$. 1. Sulfonsäuren des o-Bromtoluols. a. (a-?)o-Brom-m-Toluolsulfonsäure. o-Bromtoluol giebt, beim Lösen in rauchender Schwefelsäure, nur eine Sulfonsäure. Diese wird durch Chromsäuregemisch in Bromsulfobenzoësäure übergeführt. Durch Natriumamalgam entsteht aus ihr m-Toluolsulfonsäure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 31). Diese Bromtoluolsulfonsäure entsteht auch aus gebromter p-Toluidin m-Sulfonsäure durch Elimination der NH_2-Gruppe (PECHMANN, *A.* 173, 212).

Na.Ā + $^1/_2H_2O$. — K.Ā + $^1/_2H_2O$. — $Ca.Ā_2$. Löslich in ungefähr 60 Thln. Wasser von 14°. — $Ba.Ā_2$ + $2H_2O$ (H., P.). Hält $3^1/_2H_2O$ (P.). Rhomboïdale Tafeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 288 Thln. Wasser bei 14°. — Pb.Ā + $2H_2O$ (H., P.). Hält $3H_2O$ (PECHMANN). 1 Thl. Salz löst sich in 192 Thln. Wasser von 18°.

Chlorid $C_7H_6Br.SO_2Cl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 52—53° (HÜBNER, POST).

Amid $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 133—134° (HÜBNER, POST).

b. (a-)o-Brom-m-Toluolsulfonsäure (CH_3:Br:SO_3H = 1:2:5). Beim Erhitzen von o-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 160—180° entsteht eine Toluidinsulfonsäure, aus welcher, durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom, Bromtoluolsulfonsäure entsteht (GERVER, *A.* 169, 384). — $Ba.Ā_2$ + $9H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 17,5° 8,887 Thle. des krystallisirten Salzes.

Das **Chlorid** ist ein Syrup. — Das **Amid** $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$ schmilzt bei 156—157° (G.).

PAGEL (*A.* 176, 294) kam bei Wiederholung von GERVER's Versuchen zu ganz anderen Resultaten. Die freie Bromtoluolsulfonsäure krystallisirte in Blättchen; durch Natriumamalgam wurde sie in m-Toluolsulfonsäure übergeführt. Die Säure ist wahrscheinlich identisch mit der obigen Säure von HÜBNER und POST. Dafür spricht auch die Natur der von PAGEL aus seiner Säure erhaltenen Bromnitrotoluolsulfonsäure.

K.Ā + H_2O. — $Ca.Ā_2$ + H_2O. — $Ba.Ā_2$ + $^1/_2H_2O$. Warzen. 1 Thl. Salz löst sich in 84 Thln. Wasser von 25°. — $Pb.Ā_2$ + $2H_2O$. — $Cu.Ā_2$ + $3H_2O$.

Chlorid. Schmelzp.: 53° (PAGEL).

Amid. Schmelzp.: 134—137° (PAGEL).

Dieselben Resultate, wie PAGEL, erhielten NEVILE und WINTHER (*B.* 13, 1943), nur fanden sie für das in Wasser nicht leicht lösliche Baryumsalz $2^1/_2H_2O$ und stellten dar: das **Chlorid** vom Schmelzp.: 55,6—56,6° und **Amid** vom Schmelzp.: 146,3—147,2°.

c. o-Brom-p-Toluolsulfonsäure (CH_3 : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus o-Amido-p-Toluolsulfonsäure, durch Austausch von NH_2 gegen Brom (HAYDUCK, *A.* 172, 205). — K.Ā. — $Ba.Ā_2$ + $2H_2O$. Mikroskopische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.Ā_2$ + $2^1/_2H_2O$.

Chlorid. Schmelzp.: 54° (HAYDUCK).

Amid $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 151° (HAYDUCK).

2. Sulfonsäuren des m-Bromtoluols. a. Säuren aus m-Bromtoluol. Nach WROBLEWSKY (*A.* 168, 166) entstehen, beim Lösen vom m-Bromtoluol in rauchender Schwefelsäure, drei Sulfonsäuren, von denen die α-Säure sich in überwiegender Menge bildet. Man bindet an Baryt und erhält zunächst das Salz der α-Säure, dann jenes der β- und endlich das der γ-Säure. Nach GRETE (*A.* 177, 233) entsteht nur eine Sulfonsäure (= α-Säure von WROBLEWSKY).

α-Säure. Sie liefert beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. — Salze: GRETE. $Mg.Ā_2$ + $6H_2O$. — $Ca.Ā_2$ + $2H_2O$. — $Sr.Ā_2$ + H_2O. — $Ba.Ā_2$ + H_2O. Breite Blättchen. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 0,528 Thle. Salz (W.). — $Pb.Ā_2$ + $3H_2O$. — $Cu.Ā_2$ + $4H_2O$.

β-Säure. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

K.Ā. — Ca.$Ā_2$ + 5 H_2O. — Ba.$Ā_2$ + 3 H_2O. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 1,452 Thle. Salz. — Pb.$Ā_2$ + 3 H_2O.

γ-Säure. Entsteht nur in sehr geringer Menge. — Ba.$Ā_2$ + 2½ H_2O. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 5,248 Thle. Salz.

b. Säure aus p-Amido-o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Die p-Amido-o-Toluolsulfonsäure wird bromirt und in der erhaltenen Bromamidosulfonsäure $C_7H_5Br(NH_2)(SO_3H)$ die NH_2-Gruppe eliminirt (Weckwarth, *A.* 172, 196). — Die freie Säure krystallisirt. Sie scheidet beim Erhitzen mit Silberoxyd AgBr ab (vgl. Pagel, *A.* 176, 301).

Na.Ā + ½ H_2O. — K.Ā + H_2O. — Sr.$Ā_2$ + 2½ H_2O. — Ba.$Ā_2$ + 2½ H_2O. Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pb.$Ā_2$ + 3½ H_2O und 5 H_2O. — Cu.$Ā_2$ + ½ H_2O.

Chlorid. Flüssig, erstarrt im Kältegemisch krystallinisch.

Amid. Nadeln. Schmelzp.: 162—165° (Weckwarth).

c. Symmetrische m-Bromtoluol-m-Sulfonsäure (CH_3 : Br : SO_3H = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus einfach-gebromter (a-)o-Toluidin-m-Sulfonsäure oder aus gebromter p-Toluidin-m-Sulfonsäure durch Elimination der NH_2-Gruppe (Nevile, Winther, *B.* 13, 1944). — Liefert beim Erhitzen mit Kali auf 280—300° Orcin $C_7H_6(OH)_2$.

Chlorid. Schmelzp.: 52°.

Amid. Schmelzp.: 138—139°.

d. Säure aus Toluidinsulfonsäure. *Bildung.* Toluol wird in rauchender Schwefelsäure gelöst, dann mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) behandelt und das Gemenge der Nitrosäuren mit Schwefelammonium reducirt (Weckwarth, *A.* 172, 193). Erst krystallisirt p-Amido-o-Toluolsulfonsäure, dann eine isomere Säure, in welcher man die NH_2-Gruppe gegen Brom austauscht (Hayduck, *A.* 177, 57).

Ba.$Ā_2$ + H_2O. Kugelige Massen, in heifsem Wasser kaum mehr löslich als in kaltem.

Chlorid. Oel, erstarrt allmählich krystallinisch.

Amid $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Warzen. Schmilzt nicht bei 230°.

3. Sulfonsäuren des p-Bromtoluols. Beim Lösen von reinem p-Bromtoluol in rauchender Schwefelsäure, bei gelinder Wärme, entstehen zwei Sulfonsäuren. Neutralisirt man mit Baryt, so krystallisiren zunächst schwer lösliche Tafeln des Salzes der o-Säure. Später krystallisiren Nadeln oder Säulen des sehr leicht löslichen Salzes der m-Säure (Hübner, Post, *A.* 169, 6).

a. o-Säure (CH_3 : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4). Dieselbe Säure entsteht aus p-Toluidin-o-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (Jenssen, *A.* 172, 237). — Die freie Säure hat ein grofsblätteriges Gefüge. Sie ist schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Von Chromsäuregemisch wird sie zu p-Bromsulfobenzoësäure oxydirt. Natriumamalgam erzeugt o-Toluolsulfonsäure.

Salze: Hübner, Post. — Na.$Ā_2$ + H_2O. — Mg.$Ā_2$ + 8½ H_2O (?). — Ca.$Ā_2$ + 4 H_2O. Rhombische Nadeln. — Sr.$Ā_2$ + H_2O. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Blätter. — Pb.$Ā_2$ + 3 H_2O. Nadeln. — Cu.$Ā_2$ + 7 H_2O.

Chlorid $C_7H_6Br.SO_2.Cl$. Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 35° (H., P.).

Amid $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 166—167° (Hübner, Post).

b. m-Säure $C_7H_7BrSO_3$ + H_2O (CH_3 : SO_3H : Br = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Die Säure entsteht in geringerer Menge als die o-Säure. Sie bildet sich auch aus p-Toluidin-m-Sulfonsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom (Pechmann, *A.* 173, 207; Nevile, Winther, *B.* 13, 1947). — Die freie Säure ist grofsblätterig. Verliert bei 100°, aber nicht über H_2SO_4, das Krystallwasser. Schmelzp.: 105—110° (P.). Vom Chromsäuregemisch wird sie zu p-Brombenzoë-m-Sulfonsäure oxydirt.

Salze und Derivate: Pechmann. — Sr.$Ā_2$ + 7 H_2O. — Ba.$Ā_2$ + 7 H_2O. Lange rhombische Nadeln. — Pb.$Ā_2$ + 3 H_2O.

Chlorid $C_7H_6Br.SO_2.Cl$. Oel, erstarrt nach längerer Zeit und liefert dann bei 62° schmelzende Krystalle (aus Aether) (Pechmann).

Amid $C_7H_6Br.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 151—152° (Hübner, Post).

4. p-Brombenzylsulfonsäure $C_6H_4Br.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Diazobenzylsulfonsäure $C_6H_4\langle{N \atop CH_2.SO_2}\rangle N$ mit Bromwasserstoffsäure (G. Mohr, *A.* 221, 222). Aus p-Brombenzylbromid und K_2SO_3 (Jackson, Hartshorn, *Am.* 5, 264). — K.Ā. Flache Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen 6,6 Thle. Salz (J., H.). — Ca.$Ā_2$. Lange Tafeln. Leicht löslich in Wasser (J., H.). — Ba.$Ā_2$ + H_2O (im Vakuum getrocknet). Nadeln. Die wässerige Lösung hält bei 18° 40,5 % wasserfreies Salz (J., H.). Hält ½ H_2O (M.). — Pb.$Ā_2$. Lange Nadeln. Die wässerige Lösung hält bei 18° 2,0 % Salz (J., H.).

Chlorid $C_7H_6BrSO_2.Cl$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 107° (M.); 115° (J., H.). Leicht löslich in Aether und Benzol, wenig in kaltem Alkohol, CS_2, Ligroïn und Eisessig.

Bromtoluoldisulfonsäuren $C_7H_7BrS_2O_6 = CH_3.C_6H_2Br(SO_3H)_2$. 1. o-Bromtoluoldisulfonsäure ($CH_3 : Br : SO_3H : SO_3H = 1:2:3:5$). *Bildung.* Aus o-Toluidindisulfonsäure durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom (HASSE, *A.* 230, 295). — $Ba.C_7H_5BrS_2O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Das **Chlorid** krystallisirt aus Aether in Prismen. Schmelzp.: 90° (HASSE).

Das **Amid** schmilzt bei 236—238° (H.).

2. p-Bromtoluoldisulfonsäure. *Bildung.* Beim Einleiten von SO_3 in ein Gemenge aus gleichen Raumtheilen p-Bromtoluol und rauchender Schwefelsäure (KORNATZKI, *A.* 221, 192). — Sehr zerfließliche, blumenkohlartige Krystalle. Liefert bei längerem Kochen mit höchst konc. HNO_3: Dibromnitrotoluolsulfonsäure, Nitrotoluoldisulfonsäure, H_2SO_4 und Brombenzoëdisulfonsäure. — $K_2.C_7H_5BrS_2O_6 + H_2O$. Feine Nadeln oder lange, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Derbe Prismen oder feine Nadeln und Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Atlasglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_5BrCl_2S_2O_4 = CH_3.C_6H_2Br(SO_2Cl)_2$. Große, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 99° (KORNATZKI).

Amid $C_7H_9BrN_2S_2O_4 = CH_3.C_6H_2Br(SO_2.NH_2)_2$. Undeutliche Krystalle. Schmilzt oberhalb 260° (KORNATZKI). Unlöslich in Aether und $CHCl_3$, sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol.

3. p-Bromtoluoldisulfonsäure. *Bildung.* Aus p-Toluidindisulfonsäure durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom (L. RICHTER, *A.* 230, 324). — Krystallmasse. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Seideglänzende, verfilzte Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_7H_5BrS_2O_4.Cl_2$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 133° (RICHTER). Leicht löslich in Aether, schwer in Ligroïn.

Amid $C_7H_5Br(SO_2.NH_2)_2$. Lange Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 240° (RICHTER). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol.

Dibromtoluolsulfonsäure $C_7H_6Br_2SO_3 = CH_3.C_6H_2Br_2.SO_3H$. *Bildung.* Die (a-)o-Brom-m-Toluolsulfonsäure (S. 104) wird nitrirt und in der entstandenen Bromnitrotoluolsulfonsäure die NO_2-Gruppe gegen Brom ausgetauscht (SCHÄFER, *A.* 174, 365).

Die frei Säure ist ein Syrup. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Tribromtoluolsulfonsäure $C_7H_5Br_3SO_3 = CH_3.C_6HBr_3.SO_3H$. *Bildung.* o-Amido-p-Toluolsulfonsäure wird durch Brom in Dibrom-o-Amido-p-Toluolsulfonsäure übergeführt und in letzterer Säure die NH_2-Gruppe gegen Brom ausgewechselt (HAYDUCK, *A.* 174, 354). — Die freie Säure ist eine zerfließliche, feste Masse. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Warzen, in Wasser sehr schwer löslich.

Chlorid. Oel (HAYDUCK).

Amid. Pulver (H.). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Jodtoluolsulfonsäuren $C_7H_7JSO_3 = CH_3.C_6H_3J.SO_3H$. 1. o-Jodtoluolsulfonsäure. *Bildung.* Aus o-Jodtoluol und SO_3 (MABERY, PALMER, *Am.* 6, 170). — Flüssig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

2. p-Jodtoluolsulfonsäure. p-Jodtoluol giebt mit Schwefelsäureanhydrid zwei Sulfonsäuren, welche man durch Binden an Baryt trennt. Erst krystallisirt das Salz der β-Säure, dann jenes der α-Säure (GLASSNER, *B.* 8, 560). — *Darstellung.* p-Jodtoluol wird in $CHCl_3$ gelöst und ganz allmählich mit der berechneten Menge SO_3 (in $CHCl_3$ gelöst) versetzt.

α-Säure. $Ba(C_7H_6JSO_3)_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln, sehr löslich in Wasser.

β-Säure. $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blätter. Wenig löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$.

Amid $C_7H_6J.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 178—179° (GLASSNER).

p-**Jodtoluoldisulfonsäure** $C_7H_7JS_2O_6 = CH_3.C_6H_2J(SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus p-Toluidindisulfonsäure durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (L. RICHTER, *A.* 230, 325). — Lange, feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlorid $C_7H_5Cl_2JS_2O_4 = CH_3.C_6H_2J(SO_2Cl)_2$. Lange Prismen. Schmelzp.: 143° (RICHTER, *A.* 230, 325). Sehr schwer löslich in Aether.

Amid. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130—132° (RICHTER). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Nitrotoluolsulfonsäuren $C_7H_7NSO_5 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_3H$.

1. Derivate des o-Nitrotoluols. a. o-Nitro-o-Toluolsulfonsäure (?) (CH_3:

$NO_2:SO_3H$ = 1 : 2 : 6). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure auf 150—160° (HESS, *B.* 14, 489). KORNATZKI (*A.* 221, 180) erhielt hierbei nur o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure.

Das **Chlorid** krystallisirt aus Aether in Tafeln, die bei 36° schmelzen (HESS).

b. (v-)o-Nitro-m-Toluolsulfonsäure ($CH_3:NO_2:SO_3H$ = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Beim Eintragen von p-Toluidin-m-Sulfonsäure in rauchende Salpetersäure entsteht ein Nitrodiazoderivat $C_7H_5(NO_2)N_2SO_3$, das beim Kochen mit absolutem Alkohol, unter erhöhtem Druck, in o-Nitro-m-Toluolsulfonsäure übergeht (PECHMANN, *A.* 173, 214). Durch Reduktion kann daraus o-Amido-m-Toluolsulfonsäure dargestellt werden, die beim Erhitzen mit Kali o-Toluidin liefert.

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser.

Das **Chlorid** schmilzt bei 58,5° und das **Amid** bei 163,5° (FOTH, *A.* 230, 308).

c. o-Nitro-(a)-m-Toluolsulfonsäure ($CH_3:NO_2:SO_3H$ = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Beim Erhitzen des Diazoderivates der o-Nitro-p-Toluidin-(s)-m-Sulfonsäure mit absolutem Alkohol, im Rohr, auf 100° (FOTH, *A.* 230, 305). — Sehr leicht löslich. — Das Ba- und Pb-Salz sind sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist.

Chlorid $C_7H_6ClNSO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2Cl$. Dicke Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 50° (FOTH). Leicht löslich in Aether und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroïn.

Das **Amid** bildet lange, glänzende Nadeln, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen. Schmelzp.: 133,5° (FOTH).

d. o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure ($CH_3:NO_2:SO_3H$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Lösen von o-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure; beim Nitriren von p-Toluolsulfonsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 18; BEK, *Z.* 1869, 210). — Verhält sich gegen Zinkstaub und Kalilauge wie p-Nitro-o-Toluolsulfonsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 19,5° lösen 0,579 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 0,761—0,785 Thle. wasserfreies Salz.

Chlorid $C_7H_6(NO_2).SO_2Cl$. Oel (OTTO, GRUBER, *A.* 145, 23).

Amid $C_7H_8N_2SO_4 = C_7H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Vierseitige rhombische Säulen. Schmelzp.: 128° (OTTO, GRUBER).

2. Derivate des m-Nitrotoluols. Beim Lösen von m-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure scheinen mehrere Sulfonsäuren zu entstehen (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 27). Bindet man die Säuren an Baryt, so krystallisirt zunächst folgendes Salz:

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ in Warzen. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 1,145 Thle. wasserfreies Salz. — Das daraus dargestellte Bleisalz $Pb.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ krystallisirt in kleinen Körnern. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 3,62 Thle. des wasserfreien Salzes.

Anhang. Säure von PAGEL, *A*, 176, 304. Beim Lösen von p-Amido-o-Toluolsulfonsäure in rauchender Salpetersäure entsteht eine Nitrodiazoverbindung $C_7H_5(NO_2)N_2SO_3$, die beim Kochen mit absolutem Alkohol, unter einem Ueberdruck von 250 mm Quecksilber, in Nitrotoluol-o-Sulfonsäure übergeht.

$Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3. Derivat des p-Nitrotoluols. Beim Lösen von p-Nitrotoluol in rauchender Schwefelsäure bildet sich nur eine — die o-Sulfonsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 8).

p-Nitro-o-Sulfonsäure $C_7H_6(NO_2).SO_3H + 2^1/_2H_2O$ ($CH_3:SO_3H:NO_2$ = 1 : 2 : 4). Die Säure und ihre Salze sind eingehend von JENSSEN untersucht (*A.* 172, 230). Die freie Säure krystallisirt in Säulen oder Tafeln des rhombischen Systems. Schmilzt bei 133,5° und im wasserfreien Zustande bei 130°. 100 Thle. wässeriger Lösung halten bei 33° 67,71 Thle. krystallisirter Säure. Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge erst p-Azotoluoldisulfonsäure und dann p-Amido-o-Toluolsulfonsäure. Beim Ersatz der Nitrogruppe durch Wasserstoff entsteht o-Toluolsulfonsäure (JENSSEN, vgl. ASCHER, *A.* 161, 8). — $K.\bar{A}$. 100 Thle. H_2O lösen bei 16° 2,62 Thln. wasserfreies Salz (NOYES, *Am.* 8, 169). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln (H., R.); hält $1H_2O$ (SCHWANERT, *A.* 186, 351). Krystallisirt auch mit $6H_2O$ (HART, *Am.* 1, 349; vgl. *B.* 10, 1046). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallbüschel (JAWORSKY, *Z.* 1865, 222). 100 Thle. Wasser lösen bei 18,5° 3,34 Thle. wasserfreies Salz (B., Z.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 15,3 Thle. wasserfreies Salz (B., K.). Hält $2H_2O$ (SCHWANERT).

Chlorid $C_7H_6(NO_2).SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 43—44,5°.

Amid $C_7H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Anhydro-p-Nitro-o-Sulfaminbenzoësäure oxydirt (NOYES, *Am.* 8, 168).

4. Nitrobenzylsulfonsäure $C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der Benzylsulfonsäure in rauchende Salpetersäure (BÖHLER, *A.* 154, 55).

Es entsteht hierbei eine p-Säure, neben kleinen Mengen der o-Säure (G. MOHR, *A.* 221, 216). Behandelt man das rohe Säuregemenge, in alkalischer Lösung, mit $KMnO_4$, so erhält man p-Nitrobenzoësäure, neben wenig o-Nitrobenzoësäure. Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Säuregemenge resultirt ein Chlorid, das beim Erwärmen grofse Mengen p-Nitrobenzylchlorid abscheidet.

p-Nitrobenzylsulfamid $C_7H_8N_2SO_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.SO_2.NH_2$. Prismen. Schmelzp.: 204° (G. MOHR, *A.* 221, 218).

Die im Nachfolgenden aufgeführten Salze wurden von BÖHLER dargestellt. Sie gehören wahrscheinlich der p-Nitrobenzylsulfonsäure an.

$Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $(C_7H_6NO_2.SO_3).Pb(OH)$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrotoluoldisulfonsäure $C_7H_7NS_2O_8 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Säuren, beim Kochen von p-Bromtoluoldisulfonsäure mit höchst konc. HNO_3 (KORNATZKI, *A.* 221, 198). — *Darstellung.* Siehe Dibromnitrotoluolsulfonsäure (S. 107). Das in Alkohol unlösliche Salz der Nitrotoluoldisulfonsäure wird aus Wasser umkrystallisirt. — $K_2.C_7H_5NS_2O_8$. Feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

Dieselbe Säure (?) entsteht bei zweistündigem Erwärmen von Toluoldisulfonsäure (aus Bromtoluoldisulfonsäure und Natriumamalgam) mit konc. HNO_3 (KORNATZKI, *A.* 221, 201). — $K_2.\bar{A}$. Feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Dinitrotoluolsulfonsäuren $C_7H_6N_2SO_7 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.SO_3H$. 1. Säure aus o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Kochen der o-Toluolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure (SCHWANERT, *A.* 186, 348). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krümelig-körnig. In Wasser sehr leicht löslich.

2. Säure aus p-Toluolsulfonsäure $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.SO_3H + 2H_2O$ = ($CH_3:NO_2:SO_3H:NO_2$ = 1:2:4:6) (?). *Bildung.* Beim Kochen von p-Toluolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (SCHWANERT, *A.* 186, 353). — Die freie Säure krystallisirt in blassgelben, flachen, rhombischen Säulen. Schmilzt (wasserfrei) bei 165°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$NH_4.\bar{A}$. Löslich in 24 Thln. Wasser von 18°. — $K.\bar{A}$. Löslich in 191 Thln. Wasser von 14,5°; in 1190 Thln. 94procentigem Weingeist bei 22°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flache Nadeln oder rhombische Säulen. Löslich in 35 Thln. Wasser von 17°. — Das Bleisalz krystallisirt mit $2H_2O$ in Säulen und mit $3H_2O$ in Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 14,5° 2,64 Thle. wasserfreies Salz (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 22).

Chlorid $C_7H_5(NO_2)_2.SO_2Cl$. Nadeln oder lange rhombische Säulen. Schmelzp.: 123—125° (SCHWANERT). Liefert mit $(NH_4)SH$ Diamidotoluolthiosulfonsäure $(NH_2)_2.C_7H_5.SO_2.SH$.

Amid $C_7H_5(NO_2)_2.SO_2.NH_2$. Krystallblätter. Schmelzp.: 203° (SCHWANERT).

3. Dinitrobenzylsulfonsäure $C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitrobenzylsulfonsäure mit einem Gemisch aus 2 Thln. H_2SO_4 und 1 Thl. HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (G. MOHR, *A.* 221, 225). — $K.\bar{A}$. Sehr leicht löslich in Wasser. Scheidet sich aus der wässerigen Lösung, auf Zusatz von Alkohol, in gelben Blättchen ab. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbliche Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol.

Chlornitrotoluolsulfonsäure $C_7H_6ClNSO_5 = CH_3.C_6H_2Cl(NO_2).SO_3H$. *Bildung.* Beim Lösen von α-Chlornitrotoluol in rauchender Schwefelsäure (WROBLEWSKY, *A.* 168, 204). — $Ba.(C_7H_5Cl.[NO_2].SO_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln, in Wasser wenig löslich.

Bromnitrotoluolsulfonsäuren $C_7H_6BrNSO_5 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).SO_3H$.

1. Derivate des o-Bromtoluols. a. o-Bromnitro-m-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der Sulfonsäure des o-Bromtoluols in rauchende Salpetersäure (MÜLLER, *A.* 169, 42; PAGEL, *A.* 176, 299). Die freie Säure krystallisirt und ist sehr zerfliefslich. Ihre Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze Nadeln oder kleine Warzen. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle.

b. o-Bromnitro-p-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen des Baryumsalzes der o-Brom-p-Toluolsulfonsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (HAYDUCK, *A.* 174, 347). Aus o-Toluidin-p-Sulfonsäure durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure und Kochen der erhaltenen Nitrodiazoverbindung $C_7H_5(NO_2)N_2SO_3$ mit Bromwasserstoffsäure (HAYDUCK, *A.* 172, 219). — Die freie Säure bildet mikroskopische Nadeln. Durch

Reduktion zu Amidobromtoluolsulfonsäure und Elimination des Broms wird eine m-Amido-p-Toluolsulfonsäure erhalten. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Chlorid. Krystallinisch. Schmilzt nicht bei 220° (HAYDUCK).

Amid $C_7H_5Br(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in kochendem Alkohol. Schmilzt nicht bei 200° (H.).

2. Derivate des m-Bromtoluols. a. Nitro-(β)-m-Bromtoluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen vom Baryumsalz der (β)-m-Bromtoluolsulfonsäure in rauchender Salpetersäure (WROBLEWSKY, *A.* 168, 169). — Ca.$\bar{A}_2$ + $4^1/_2 H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3^1/_2 H_2O$. — Pb.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$.

b. m-Bromnitro-o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Nitriren der m-Brom-o-Toluolsulfonsäure (aus p-Amido-o-Toluolsulfonsäure) (WECKWARTH, *A.* 172, 200). — Na.$\bar{A}$. — Ca.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3^1/_2 H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. Derivate des p-Bromtoluols. a. Nitroderivat der p-Brom-o-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen der p-Brom-o-Toluolsulfonsäure in HNO_3 (HÄSSELBARTH, *A.* 169, 22). — Die freie Säure krystallisirt aus Aether in zerfliefslichen Blättern.

Sr.$\bar{A}_2$ + $7H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Warzenförmig vereinigte Nadeln. — Pb.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. — Cu.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. — Ag.$\bar{A}$.

b. Nitroderivat der p-Brom-m-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Lösen des Baryumsalzes der p-Brom-m-Toluolsulfonsäure in rauchender Salpetersäure (HÄSSELBARTH). — Die freie Säure bildet kleine zerfliefsliche Nadeln. Die Salze sind sehr löslich. — Sr.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Nadeln. — Pb.$\bar{A}_2$ + $2^1/_2 H_2O$.

Dibromnitrotoluolsulfonsäure $C_7H_5Br_2NSO_5 = CH_3.C_6HBr_2(NO_2).SO_3H$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Säuren, beim Kochen von p-Bromtoluoldisulfonsäure mit höchst koncentrirter Salpetersäure (KORNATZKI, *A.* 221, 197). — *Darstellung.* Siehe Brombenzoëdisulfonsäure. Die Mutterlauge vom brombenzoëdisulfonsauren Baryum wird mit K_2CO_3 gefällt und eingedampft. Aus dem Rückstand zieht Alkohol (von 95 %) das Kaliumsalz der Dibromnitrotoluoldisulfonsäure aus und hinterlässt nitrotoluoldisulfonsaures Kalium. — K.$\bar{A}$ + H_2O. Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3^1/_2 H_2O$. Glänzende, dünne Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

1. **Sulfonsäuren des Aethylbenzols.** 1. Aethylbenzolsulfonsäure $C_2H_5.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Lösen von Aethylbenzol in rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, von denen die eine sich in überwiegender Menge bildet. Ihr Kaliumsalz ist weniger löslich, als jenes der zweiten Säure und krystallisirt gut. — Ihr Amid schmilzt bei 108° (CHRUSTSCHOW, *B.* 7, 1166).

2. Phenyläthylsulfonsäure $C_6H_5.C_2H_4.SO_3H$. Siehe Styrol C_8H_8.

Sulfonsäuren der Aethylchlorbenzole $C_2H_5.C_6H_4Cl$: ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 411.

Nitroäthylbenzolsulfonsäuren $C_8H_9NSO_5 = C_2H_5.C_6H_3(NO_2).SO_3H$. a. Sulfonsäure des o-Nitroäthylbenzols (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 207). — Ba.$\bar{A}_2$. Silberglänzende Krystalltäfelchen. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 0,54 Thle. Salz.

b. Sulfonsäure des p-Nitroäthylbenzols. *Bildung.* Aus p-$C_6H_4(NO_2).C_2H_5$ und rauchender Schwefelsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG).

Ba.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 17,5° lösen 2,61 Thle. wasserfreies Salz.

2. **Sulfonsäuren des o-Xylols.** a. v-Xylolsulfonsäure ($CH_3:CH_3:SO_3H = 1:2:3$). *Bildung.* Bei anhaltendem Behandeln der Chlorxylolsulfonsäure ($CH_3:CH_3:Cl:SO_3H = 1:2:3:6$) mit Natriumamalgam (KRÜGER, *B.* 18, 1760).

Amid $C_8H_{11}NSO_2 = C_8H_9SO_2.NH_2$. Kleine Körner (aus Alkohol) (KRÜGER).

b. Unsymmetrische o-Xylolsulfonsäure $C_8H_9.SO_3H + 2H_2O$ ($CH_3:CH_3:SO_3H = 1:2:4$). Beim Auflösen von o-Xylol in mäfsig erwärmter gewöhnlicher Schwefelsäure entsteht nur eine Sulfonsäure. Beim Erhitzen ihres Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird p-Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ gebildet (JACOBSEN, *B.* 11, 22). Aus verdünnter Schwefelsäure krystallisirt die Säure in langgestreckten, rechtwinkligen Tafeln. — Das Amid liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ zwei isomere Sulfamintoluylsäuren $CH_3.C_6H_3(CO_2H)(SO_2.NH_2)$.

Salze: JACOBSEN, *B.* 10, 1011. — Na.$\bar{A}$ + $5H_2O$. Besitzt ein aufserordentliches Krystallisationsvermögen. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Grofse rhombische Krystallblätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 5,8 Thle. und bei 100° 33,6 Thle. krystallisirten Salzes.

Chlorid $C_8H_9.SO_2.Cl$. Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 51—52° (JACOBSEN).

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (JACOBSEN).

Chlorxylolsulfonsäuren $C_8H_9ClSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.SO_3H$. a. (v-)m-Chlor-o-Sulfonsäure ($CH_3 : CH_3 : Cl : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 6$). *Bildung.* Man löst rohes Chlor-o-Xylol in mäfsig rauchender Schwefelsäure und bindet die gebildeten Sulfonsäuren an Baryt. Erst krystallisirt das schwerer lösliche Salz der m-Chlor-o-Sulfonsäure und dann jenes der s-Chlorxylolsulfonsäure (KRÜGER, *B.* 18, 1756). — Liefert mit Natriumamalgam v-Xylolsulfonsäure. — Na.$\bar{A}$ + H_2O. Grofse perlmutterglänzende Blätter. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Krystallinisch. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser und nicht viel weniger in kaltem.

Amid $C_8H_{10}ClNSO_2 = C_8H_8ClSO_2.NH_2$. Feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 199° (KRÜGER, *B.* 18, 1757). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol.

b. s-Chlorxylolsulfonsäure ($CH_3 : CH_3 : Cl : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5$). *Bildung.* Siehe die v-Säure (KRÜGER, *B.* 18, 1757). — Wird von Natriumamalgam in a-Xylolsulfonsäure umgewandelt. — Na.$\bar{A}$ + $5H_2O$. Glasglänzende Nadeln oder flache Prismen. — K.$\bar{A}$. Kurze, glasglänzende Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, viel schwerer in kaltem.

Amid $C_8H_{10}ClNSO_2 = C_8H_8ClSO_2.NH_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207° (KRÜGER, *B.* 18, 1757. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Bromxylolsulfonsäure $C_8H_9BrSO_3 + xH_2O$ ($CH_3 : CH_3 : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5$). *Bildung.* Aus a-Brom-o-Xylol und rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 17, 2374). — Langstrahlig krystallisirte Massen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in mäfsig verdünnter Schwefelsäure. Liefert mit Natriumamalgam (a-)o-Xylolsulfonsäure. — Na.$\bar{A}$ + $1\frac{1}{2}H_2O$. Lange, feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — K.$\bar{A}$ + H_2O. Dünne, glasglänzende Prismen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — Ba.$\bar{A}$ + $3H_2O$. Ziemlich lange Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Amid $C_8H_{10}BrNSO_2 = C_8H_8Br.SO_2.NH_2$. Lange seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 213° (*J.*, *B.* 17, 2374). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

3. **Sulfonsäuren des m-Xylols.** Beim Lösen des m-Xylols in rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren (JACOBSEN, *A.* 184, 188; *B.* 10, 1015). Setzt man zu der Lösung eine geeignete Menge Wasser, so scheidet sich zunächst die unsymmetrische m-Xylolsulfonsäure ab, gelöst bleibt die (v-)Xylolsulfonsäure (JACOBSEN, *B.* 11, 19).

a. Benachbarte (v-)m-Xylolsulfonsäure ($CH_3 : SO_3H : CH_3 = 1 : 2 : 3$). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes dieser Sulfonsäure mit Natriumformiat entsteht eine bei 97—99° schmelzende Säure $C_9H_{10}O_2$, die beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Xylol zerfällt. — Die Salze der Sulfonsäure sind meist leichter löslich und weniger gut krystallisirbar als jene der a-Säure (JACOBSEN, *B.* 11, 20). — K.$\bar{A}$. — Ba.$\bar{A}_2$. Mikroskopische Nadeln.

Chlorid. Oelig.

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 95—96° (JACOBSEN). Giebt beim Kochen mit Chromsäuregemisch eine Sulfamintoluylsäure $CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$.

b. Unsymmetrische (a-)m-Xylolsulfonsäure $C_8H_9.SO_3H + 2H_2O$($CH_3 : CH_3 : SO_3H = 1 : 3 : 4$). Sie ist das Hauptprodukt der Vereinigung von m-Xylol mit Schwefelsäure. Grofse Blätter oder lange, flache Prismen. Beim Erhitzen ihres Kaliumsalzes mit Kaliumformiat entsteht Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$. — Na.$\bar{A}$. — Ba.$\bar{A}_2$. Kleine rhombische Blättchen. — Zn.$\bar{A}_2$ + $9H_2O$. — Cu.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$.

Chlorid $C_8H_9.SO_2Cl$. Krystallisirt. Schmelzp.: 34° (JACOBSEN).

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Lange spiefsige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137° (JACOBSEN). Durch Kochen mit Chromsäuregemisch entsteht Sulfamintoluylsäure und mit Chamäleonlösung a-Sulfaminisophtalsäure $C_6H_3(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$.

Chlor-m-Xylolsulfonsäure $C_8H_9ClSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.SO_3H$($CH_3 : CH_3 : Cl : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Chlor-m-Xylol wird in 2 Thln. eines Gemisches gleicher Theile gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure gelöst (GUNDELACH, *Bl.* 28, 343; vgl. VOGT, *Bl.* 12, 221). — Wird bei anhaltendem Behandeln mit Natriumamalgam in (a-)m-Xylolsulfonsäure umgewandelt (JACOBSEN, *B.* 18, 1762). — Na.$\bar{A}$ + H_2O. Lange, feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — K.$\bar{A}$ + H_2O. Sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln. Giebt beim Erhitzen mit Kali auf 230—250 β-Orcin $C_8H_8(OH)_2$ (?).

Amid $C_8H_{10}ClNSO_2 = C_8H_8ClSO_2.NH_2$. Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 195° (JACOBSEN, *B.* 18, 1761).

Brom-m-Xylolsulfonsäuren $C_8H_9BrSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.SO_3H$. a. Brom-(v-)m-Xylolsulfonsäure ($CH_3 : SO_3H : CH_3 : Br = 1 : 2 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Reduciren des Amids der Dibrom-m-Xylolsulfonsäure, in alkoholisch-ätherischer Lösung, mit Natriumamalgam (JACOBSEN, WEINBERG, *B.* 11, 1535).

Amid $(CH_3)_2.C_6H_2Br.SO_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: (JACOBSEN, WEINBERG). In verdünntem Weingeist viel löslicher als das Amid der Dibromxylolsulfonsäure. Geht durch weiteres Behandeln mit Natriumamalgam in das Amid der (v-)m-Xylolsäure über.

b. Brom-(a-)m-Xylolsulfonsäure $C_8H_8Br.SO_3H + 2H_2O(CH_3 : CH_3 : SO_3H : Br = 1:3:4:6)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine verdünnte wässerige Lösung des Baryumsalzes der a-Sulfonsäure des m-Xylols; aus gebromten m-Xylol und rauchender Schwefelsäure (WEINBERG, *B.* 11, 1062). Aus m-Xylidinsulfonsäure, durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom (SARTIG, *A.* 230, 335; NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 139). — Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser.

$Na.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schuppenförmige Krystalle, weniger löslich in Wasser als das Salz der bromfreien a-Säure. Sehr schwer löslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 9H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$.

Chlorid $C_8H_8Br.SO_2Cl$. Prismen. Schmelzp.: 61° (WEINBERG).

Amid $C_8H_8Br.SO_2.NH_2$. Kleine rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 194° (WEINBERG); 189—190° (NÖLTING, KOHN).

Dibrom-(v-)m-Xylolsulfonsäure $C_8H_8Br_2SO_3 = (CH_3)_2.C_6HBr_2.SO_3H(CH_3 : SO_3H : CH_3 : Br : Br = 1:2:3:4:6)$. *Bildung.* Aus Dibrom-m-Xylol und rauchender Schwefelsäure bei 70—80° (JACOBSEN, WEINBERG, *B.* 11, 1534). — Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 165°. Geht durch Natriumamalgam in (v-)m-Xylolsulfonsäure über. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Chlorid $(CH_3)_2.C_6HBr_2.SO_2Cl$. Rhombische Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 107° (JACOBSEN, WEINBERG).

Amid $(CH_3)_2.C_6HBr_2.SO_2.NH_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 220° (JACOBSEN, WEINBERG). In absolutem Alkohol und in Aether ziemlich leicht löslich.

Nitroxylolsulfonsäure $C_8H_9NSO_5 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).SO_3H$. *Bildung.* Beim langsamen Eintragen von 1 Thl. a-Xylolsulfonsäure in 3 Thle. abgekühlte, rauchende Salpetersäure entstehen drei Nitroxylolsulfonsäuren (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1418). Man lässt einige Tage stehen und filtrirt dann die s-Sulfonsäure ab. Man verdampft die abfiltrirte Flüssigkeit wiederholt mit Wasser und sättigt dann den Rückstand mit $BaCO_3$. Aus der Lösung der Baryumsalze krystallisirt erst das Salz der s-Säure und zuletzt dsa der a-Säure.

a. v-Säure $C_8H_9NSO_5 + H_2O$ $(CH_3 : NO_2 : CH_3 : SO_3H = 1:2:3:4)$. Kleine Blättchen. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 144°. Aeufserst löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in absolutem Aether und in $CHCl_3$.

Salze: CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1420. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Blättchen. Schwer löslich auch in kochendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blaue Tafeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Kleine Blättchen.

Chlorid $C_8H_8NClSO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).SO_2Cl$. Grofse Säulen. Schmelzp.: 96° (CLAUS, SCHMIDT).

Amid $C_8H_{10}N_2SO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).SO_2.NH_2$. Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 172° (CLAUS, SCHMIDT). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. a-Säure $(CH_3 : CH_3 : SO_3H : NO_2 = 1:3:4:5)$. Warzen (aus Salpetersäure). Schmelzp.: 95—100°. Ungemein leicht löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Kleine Nadeln. — $K.\bar{A}$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Glänzende Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Feine, blassgrüne Nädelchen. Aeufserst löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_8H_8ClNSO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).SO_2Cl$. Blätter. Schmelzp.: 97° (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1423). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Amid $C_8H_{10}N_2SO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).SO_2.NH_2$. Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 108° (CLAUS, SCHMIDT). Ungemein löslich in Alkohol und Aether.

c. s-Säure $(CH_3 : CH_3 : SO_3H : NO_2 = 1:3:4:6)$. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Dünne, grüne Tafeln. Leicht löslich in Wasser (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1419). — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser (CL., SCH.).

Amid. Schmelzp.: 187° (CLAUS, SCHMIDT).

Dieselbe s-Säure(?) entsteht beim Erwärmen von Nitro-m-Xylol mit rauchender Schwefelsäure auf 70° und beim Erwärmen von (a-)m-Xylolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure (HARMSEN, *B.* 13, 1559). — Lange Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure). Schmelzp.: 122°. Sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure. — $Na.C_8H_8NSO_5 + H_2O$. Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Glänzende Prismen. Löslich in 16 Thln. Wasser von 18,5°.

Chlorid $(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).SO_2Cl$. Schmelzp.: 98° (RIESEN, *B.* 18, 2174).

Dinitroxylolsulfonsäure $C_8H_8N_2SO_7 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.SO_3H$. a. m-Dinitroxylolsulfonsäure ($CH_3 : NO_2 : CH_3 : SO_3H : NO_2$ = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Entsteht beim Nitriren von v- und s-Nitroxylolsulfonsäure (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1424). — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. (a-)m-Xylolsulfonsäure in ein Gemisch aus 2 Thln. rauchender Salpetersäure und 3 Thln. Vitriolöl ein (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1424). — Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Blättchen (CLAUS, SCHMIDT). — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. — *Bildung.* Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in Blättchen (CL., SCHM.). — $Cu.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Blaugrüne Täfelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (CL., SCHM.).

b. o-Dinitroxylolsulfonsäure ($CH_3 : CH_3 : SO_3H : NO_2 : NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 5 : 6). *Bildung.* Beim Erhitzen auf dem Wasserbade der Lösung von 1 Thl. (a-)m-Xylolsulfonsäure in 1—2 Thln. Eisessig mit 1 Thl. rauchender Salpetersäure, 1 Thl. rauchender Schwefelsäure und $^1/_3$ Thl. P_2O_5 (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1425). Entsteht auch beim Nitriren der a- und der s-Nitro-m-Xylolsulfonsäure (CL., SCHM.). Man verdunstet die Salpetersäure und sättigt den Rückstand mit Baryt. Erst krystallisirt das Baryumsalz der m-Dinitroxylolsulfonsäure, dann jenes der o-Säure. — Mikroskopische Blättchen. Aeuſserst löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus koncentrirten, heiſsen Lösungen). Krystallisirt bei langsamem Verdunsten der verdünnten Lösungen mit $2^1/_2H_2O$ in Prismen. — $Pb.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Blaugrüne Blättchen.

Chlorid $C_8H_7ClN_2SO_6 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.SO_2Cl$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 117—118° (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 1426). Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$.

Amid $C_8H_9N_3SO_6 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.SO_2.NH_2$. Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 158° (CLAUS, SCHMIDT).

Bromnitroxylolsulfonsäure $C_8H_8BrNSO_5 = (CH_3)_2.C_6HBr(NO_2).SO_3H(CH_3 : NO_2 : CH_3 : SO_3H : Br$ = 1 : 2 oder 5 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Aus der entsprechenden Nitroxylidinsulfonsäure durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom (SARTIG, *A.* 230, 341). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Prismen. Leicht löslich in heiſsem Wasser und ziemlich leicht in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Hellgelbe, feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

4. **Sulfonsäure des p-Xylols** $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_3H + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Lösen von p-Xylol in schwach rauchender Schwefelsäure (FITTIG, GLINZER, *A.* 136, 305; JACOBSEN *B.* 10, 1009; 11, 22). — Groſse Blätter oder lange, flache Prismen.

$Na.\bar{A} + H_2O$ (J.). — $K.\bar{A}$. (F., G.). — $Ba.\bar{A}_2$. Krusten. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 2,27 Thle. und bei 100° 5,53 Thle. Salz (J.).

Chlorid. Groſse, flache Prismen. Schmelzp.: 24—26° (JACOBSEN).

Amid $C_8H_9.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 147—148° (JACOBSEN). Ziemlich schwer löslich in heiſsem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch in Sulfamintoluylsäure $C_6H_3(CH_3)(SO_2.NH_2).CO_2H$ übergeführt (ILES, REMSEN, *B.* 11, 229).

Chlorxylolsulfonsäure $C_8H_9ClSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.SO_3H$. *Bildung.* Aus Chlor-p-Xylol und rauchender Schwefelsäure (KLUGE, *B.* 18, 2099). — Krystalle. — $Na.A + H_2O$. Ziemlich leicht lösliche Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Bromxylolsulfonsäure $C_8H_9BrSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.SO_3H$ ($CH_3 : Br : CH_3 : SO_3H$ = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Aus der entsprechenden Xylidinsulfonsäure ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : SO_3H$ = 1 : 2 : 4 : 5) durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 141). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Blättchen.

Chlorid $C_8H_8BrSO_2.Cl$. Kleine Prismen (aus Benzol oder Ligroïn). Schmelzp.: 77 bis 78° (NÖLTING, KOHN).

Amid $C_8H_8BrSO_2.NH_2$. Kleine Blättchen (aus Benzol oder $CHCl_3$). Schmelp.: 200 bis 201° (NÖLTING, KOHN). Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in siedendem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol.

Dieselbe (?) Bromxylolsulfonsäure entsteht aus Brom-p-Xylol und warmer, schwach rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 17, 2379). — Perlmutterglänzende Blättchen oder flache Nadeln. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Lange dünne Prismen oder rhombische, sechsseitige Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2$. Dünne, sechsseitige Blättchen oder kleine Prismen. Schwer löslich in heiſsem Wasser.

Amid $C_8H_{10}BrNSO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.SO_2.NH_2$. Flache Prismen. Schmelzp.: 206° (J., *B.* 17, 2379). Schwer löslich in kaltem Weingeist.

4. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

1. **Sulfonsäuren der Propylbenzole** $C_3H_7.C_6H_4.SO_3H$. a. Sulfonsäure des Normalpropylbenzols. — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$ (aus kochendem Alkohol). Perlmutterglänzende Nadeln, zu Blättchen vereinigt (R. MEYER, BAUR, *A.* 219, 296). Aeuſsert löslich in

Wasser. — Ca.$\bar{A}_2$ (über Schwefelsäure getrocknet). — Ba.$\bar{A}_2$. Kleine, sternförmig vereinigte Nadeln (FITTIG, SCHAEFFER, KOENIG, *A.* 149, 330). — Nach PATERNÒ und SPICA (*J.* 1877, 374) entstehen zwei Sulfonsäuren, von denen das Baryumsalz der α-Säure wasserfrei ist und in Lamellen krystallisirt. Das α-Bleisalz krystallirt mit 1 Mol. Wasser in Schuppen. — Das Baryumsalz der β-Säure mit 2 Mol. Wasser in mikroskopischen Prismen und ist löslicher als das α-Salz. — Das β-Bleisalz hält 2 Mol. Wasser und ist viel weniger löslich als das α-Bleisalz.

Von alkalischem $KMnO_4$ wird Normalpropylbenzolsulfonsäure total verbrannt, ohne eine Oxysäure zu liefern (R. MEYER, BAUR, *A.* 219, 296).

Amid $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Fischschuppenartige glänzende Blätter. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser. Schmelzp.: 110° (R. MEYER, BAUR).

b. Sulfonsäuren der Isopropylbenzols (Cumol). 1. p-Säure. *Bildung.* Siehe die β-Säure. Die freie Säure krystallisirt (im Exsiccator) in kleinen, zerfliefslichen Schuppen (JACOBSEN, *A.* 146, 86). Geht beim Behandeln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung in Oxypropylbenzolsulfonsäure $(OH).C(CH_3)_2.C_6H_4.SO_3H$ über (R. MEYER, BAUR, *A.* 219, 299). — K.$\bar{A}$ (FITTIG, SCHÄFFER, KOENIG). — Mg.$\bar{A}_2$ + 7H_2O. Rhombische Krystalle, löslich in 3—4 Thln. Wasser. — Ca.$\bar{A}_2$ + 2H_2O. — Sr.$\bar{A}_2$ + 2H_2O. Kleine Nadeln. Löslich in 1 Thl. kaltem Wasser; die kaltgesättigte Lösung erstarrt beim Erhitzen auf 100° krystallinisch durch Ausscheidung von wasserfreiem Salz. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Blättchen (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 92). Löslich in 18 Thln. bei 60° und in weniger als 2 Thln. kochendem Wasser (J.). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 16° 4,4 Thle. wasserfreies Salz (CLAUS, TONN, *B.* 18, 1239). — Pb.$\bar{A}_2$ + H_2O. Perlmutterglänzende Schuppen. — Ag.$\bar{A}$.

Amid $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 106,5—107° (SPICA, *G.* 9, 440); 107—108° (R. MEYER, BAUR); 112° (CLAUS, TONN, *B.* 18, 1241). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Wird durch $KMnO_4$ in eine Sulfaminsäure übergeführt, aus welcher, durch Schmelzen mit Kali, p-Oxybenzoësäure entsteht (SPICA).

2. β-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, aus Cumol und H_2SO_4 (SPICA, *G.* 9, 437), namentlich bei 100° (CLAUS, TONN, *B.* 18, 1239). Bei mehrwöchentlichem Stehen der Lösung von Cumol in Schwefelsäure wandelt sich die anfangs gebildete p-Säure in die β-Säure um (CLAUS, TONN). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Baryumsalze. Das Baryum- und Bleisalz der β-Säure sind in Wasser leichter löslich als die entsprechenden Salze der α-Salze. — Sehr zerfliefsliche Nadeln. Ist nach SPICA eine o-Säure, nach CLAUS und TONN aber eine m-Säure (?).

Salze: CLAUS, TONN. — Mg.$\bar{A}_2$ + 8H_2O. Perlmutterglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — Zn.$\bar{A}_2$ + 7H_2O. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — Ba.$\bar{A}_2$ + 3 oder 3½H_2O (SPICA). 100 Thle. der bei 16° gesättigten Lösung halten 16,53 Thle. wasserfreies Salz (CL., T.). — Pb.$\bar{A}_2$ + 2½H_2O (SPICA). Hält 2H_2O (CL., T.). Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Cu.$\bar{A}_2$ + 8H_2O. Grofse, hellgrüne, säulenförmige Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$. Dickflüssig. Erstarrt nicht bei ° (CLAUS, TONN, *B.* 18, 1241).

Amid $C_9H_{13}NSO_2 = C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 127 (CLAUS, TONN, *B.* 18, 1241). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

2. **Sulfonsäuren der Aethyltoluole** $CH_3.C_6H_3(C_2H_5).SO_3H$. a. Säuren des m-Aethyltoluols. *Bildung.* Beim Lösen von m-Aethyltoluol in koncentrirter Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren (WROBLEVSKY, *A.* 192, 199). Bindet man an Baryt, so krystallisirt zunächst das Salz der α-Säure, dann jenes der β-Säure.

α-Säure. Ba.$\bar{A}_2$ + 6H_2O. — β-Säure. Ba.$\bar{A}_2$ + 3H_2O.

b. Säure des p-Aethyltoluols. Das Baryumsalz krystallisirt schwierig. Es ist weit leichter in Wasser löslich, als eins der isomeren Salze (JACOBSEN, *A.* 146, 102).

3. **Sulfonsäure des v-Trimethylbenzols** $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_3H + xH_2O$. Sechsseitige Blättchen oder Tafeln (JACOBSEN, *B.* 15, 1858).

Amid $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$. Kurze, derbe, durchsichtige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 196° (*J.*). In Alkohol schwerer löslich als Pseudocumolsulfamid.

4. **Pseudocumolsulfonsäuren** $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_3H$. a. v-Pseudocumolsulfonsäure ($CH_3 : SO_3H : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Durch Behandeln der Dibromcumolsulfonsäure ($CH_3.SO_3H.CH_3.CH_3.Br.Br$) mit Zinkstaub und Ammoniak (JACOBSEN, *B.* 19, 1222). — Na.$\bar{A}$. Sehr kleine Blättchen oder flache Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Amid $C_9H_{13}NSO_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$. Kleine flache Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°.

b. a-Pseudocumolsulfonsäure ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : SO_3H$ = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Durch Behandeln von Bromcumolsulfonsäure ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : SO_3H : Br$ = 1 : 3 : 4 : 5 : 6) mit Zinkstaub und NH_3 (JACOBSEN, *B.* 19, 1218) oder mit Natriumamalgam (KELBE,

PATHE, *B.* 19, 1555). — Liefert beim Schmelzen mit KOH a-Pseudocumenol. — Na.Ā + $^1/_2$(?)H_2O. Mikroskopische Nadeln oder Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Hält 1 H_2O (K., P.). — K.Ā + H_2O (K., P.). — Ba.$Ā_2$. Dünne Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (J.). Hält 1 H_2O (K., P.). — Ag.Ā + H_2O. Blättchen, schwer löslich in Wasser (K., P.).

Amid $C_9H_{13}NSO_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$. Sehr feine Prismen (aus H_2O); dicke Prismen (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 172° (JACOBSEN); 178—179° (KELBE, PATHE). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

c. s-Pseudocumolsulfonsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_3H + 2H_2O$ ($CH_3:CH_3:CH_3:SO_3H$ = 1:2:4:5). *Bildung.* Beim Lösen von Pseudocumol in Schwefelsäure. — *Darstellung.* Durch bloſses Fraktionniren aus Steinkohlentheer abgeschiedenes Pseudocumol enthält Mesitylen beigemengt. Zur Darstellung der reinen Sulfonsäure des Pseudocumols werden daher 540 ccm des letzteren mit 540 ccm gewöhnlicher Schwefelsäure bei 80—90° digerirt. Die ungelösten Kohlenwasserstoffe werden abgehoben und zur schwefelsauren Lösung allmählich 180 ccm Wasser gegeben. Nach 24 Stunden hebt man die untere (Schwefelsäure-) Schicht ab und giebt zur oberen — aus Sulfonsäuren bestehenden — noch 120 ccm Wasser. Man erwärmt bis zur klaren Lösung und stellt in die Kälte. Es krystallisirt s-Pseudocumolsäure aus, die man durch Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure reinigt (JACOBSEN, *A.* 184, 199).

Würfel, schwer löslich in verdünnter Schwefelsäure. Schmilzt unzersetzt bei 111 bis 112° (KELBE, PATHE, *B.* 19, 1546). Wird von Bromwasser zum gröſseren Theile in H_2SO_4 und Brompseudocumol zerlegt; daneben entsteht etwas Bromcumolsulfonsäure. Bei anhaltendem Schmelzen der Sulfonsäure mit Kali entsteht Oxyxylylsäure $C_9H_{10}O_3$, die beim Glühen mit Kalk in CO_2 und m-Xylenol ($CH_3 : CH_3 : OH$ = 1 : 3 : 4) zerfällt. Da nun im Pseudocumol die Methylgruppen unsymmetrisch gelagert sind, so ergiebt sich daraus die obige Konstitution der Pseudocumolsulfonsäure. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der Sulfonsäure mit Natriumformiat entsteht Durylsäure $C_6H_2(CH_3)_3.CO_2H$ (REUTER, *B.* 11, 29). — Na.Ā. Krystallisirt mit 1 H_2O und mit 5 H_2O in Blättchen (KELBE, PATHE). — K.Ā + H_2O. In Wasser ziemlich schwer löslich in Prismen (K., P.). — Ba.$Ā_2$. Krystallschüppchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 11,5° 4,50 Thle. Salz (JACOBSEN). Warzen, die 1 H_2O enthalten (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 188). In Wasser schwer lösliche, glänzende Blättchen (K., P.). — Ag.Ā + H_2O. In Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln (K., P.).

Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$. Groſse monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 61° (RADLOFF, *B.* 11, 32).

Amid $C_9H_{13}NSO_2 = C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 175—176°. 1 Thl. löst sich in 7000 Thln. Wasser von 0°; in 380 Thln. siedendem Wasser; in 4,4 Thln. siedendem Alkohol (von 83%) und in 84 Thln. dieses Alkohols bei 0°. Zerfällt mit überschüssiger koncentrirter Salzsäure bei 173—175° in NH_3, Schwefelsäure und Pseudocumol (JACOBSEN, *A.* 184, 185). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ zunächst Sulfaminxylylsäure ($CO_2H : CH_3 : CH_3 : SO_2.NH_2$ = 1 : 2 : 4 : 5) und dann Sulfaminxylidinsäure ($CO_2H : CH_3 : CO_2H : SO_2.NH_2$ = 1 : 2 : 4 : 5), die schlieſslich in Sulfamintrimellithsäure $(CO_2H)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$ übergeht (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* 16, 190).

Erhitzt man das Amid mit einer geringeren Menge Salzsäure, so entsteht **Dispeudocumolsulfamid** $(C_9H_{11}.SO_2)_2NH$. Schmelzp.: 177°. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren in feinen Krystallschuppen gefällt. Sehr wenig löslich in heiſsem, fast gar nicht in kaltem Wasser.

Brompseudocumolsulfonsäuren $C_9H_{11}BrSO_3 = (CH_3)_3.C_6HBr.SO_3H$. a. o-Brompseudocumol-o-Sulfonsäure $C_9H_{11}BrSO_3 + 1^1/_2 H_2O$ ($CH_3 : Br : CH_3 : CH_3 : SO_3H$ = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Versetzen der s-Pseudocumolsulfonsäure mit Bromwasser (KELBE, PATHE, *B.* 19, 1549). — Breite Nadeln (aus verd. HCl). Schmelzp.: 116°. Wird durch Wasser, bei 210°, zerlegt in H_2SO_4 und v-Brompseudocumol. — Na.Ā + H_2O. Glänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — K.Ā + H_2O. Blättchen oder breite Nadeln. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Krystallpulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Pb.$Ā_2$ + 3 H_2O. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. — Ag.Ā + H_2O. Groſse, perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Amid $C_9H_{13}BrNSO_2 = (CH_3)_3.C_6HBr.SO_2.NH_2$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187—188° (KELBE, PATHE).

b. o-Brompseudocumol-m-Sulfonsäure $C_9H_{11}BrSO_3 + 2H_2O = (CH_3)_3.C_6HBr.SO_3H + 2H_2O$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : SO_3H : Br$ = 1 : 3 : 4 : 5 : 6). *Bildung.* Beim Auflösen von v-Brompseudocumol in rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 19, 1218; KELBE, PATHE, *B.* 19, 1553). — Nadeln (aus verd. HCl). Schmelzp.: 121° (K., P.). Wird von Zinkstaub und Ammoniak in a-Pseudocumolsulfonsäure übergeführt. — Na.Ā + H_2O. Glas-

glänzende flache Nadeln oder Blätter. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — K.Ā + H_2O. Glänzende Blättchen, in Wasser ziemlich schwer löslich (K., P.). — Ca.$\bar{A}_2$ + 3H_2O. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $^1/_2H_2O$. Pulver, fast unlöslich in Wasser (K., P.). — Cu.$\bar{A}_2$ + 4H_2O. Grofse, bläuliche Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser (K., P.).

Amid $C_9H_{12}BrNSO_2 = (CH_3)_3.C_6HBr.SO_2.NH_2$. Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 186° (JACOBSEN); 183—184° (KELBE, PATHE). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

3. v-Brompseudocumolsulfonsäure $C_9H_{11}BrSO_3 = (CH_3)_3.C_6HBr.SO_3H$ ($CH_3 : SO_3H : CH_3 : CH_3 : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Entsteht, neben Dibrompseudocumolsulfonsäure, beim Behandeln von Dibrompseudocumol mit SO_3HCl (JACOBSEN, *B.* 19, 1223). Aus a-Brompseudocumol ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : Br = 1 : 3 : 4 : 5$) und rauchender Salpetersäure (JACOBSEN). — Liefert mit HCl bei 170° a-Brompseudocumol. Wird von Zinkstaub und NH_3 in v-Pseudocumolsulfonsäure umgewandelt. — Na.Ā + $^1/_2H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blätter.

Amid $C_9H_{12}BrNSO_2 = (CH_3)_3.C_6HBr.SO_2.NH_2$. Lange, feine Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 158° (JACOBSEN). Mäfsig leicht löslich in Alkohol.

Dibrompseudocumolsulfonsäure $C_9H_{10}Br_2SO_3 = (CH_3.SO_3H.CH_3.CH_3.Br.Br)$. *Bildung.* Aus Dibrompseudocumol und SO_3HCl (JACOBSEN, *B.* 19, 1221). Man verdünnt mit Wasser und sättigt mit Natron. — Wird von Zinkstaub und NH_3 in v-Pseudocumolsulfonsäure umgewandelt. — Na.Ā. Sehr kleine, silberglänzende Schuppen (aus siedendem Wasser). Krystallisirt aus kalten Lösungen mit 1 H_2O in kleinen, flachen Prismen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Amid. Rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 250° unter völliger Zersetzung (J.).

5. **Mesitylensulfonsäure** $C_9H_{12}SO_3 + 2H_2O = (CH_3)_3C_6H_2.SO_3H + 2H_2O$($CH_3 : SO_3H : CH_3 : CH_3 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Lösen von Mesitylen in schwach rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *A.* 146, 95). — Rhombische Krystalle. Schmilzt bei 77°. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure (ROSE, *A.* 164, 53). — Salze: JACOBSEN, *A.* 146, 95. — NH_4.Ā + H_2O. — K.Ā + H_2O. Löslich in 7 Thln. Wasser von 12°. — Mg.$\bar{A}_2$ + 6H_2O (R.). — Ca.$\bar{A}_2$ + 5H_2O. — Ba.$\bar{A}_2$ + 9H_2O. Grofse monokline Tafeln. 100 Thle. Wasser von 11,5° lösen 4,19 Thle. wasserfreien Salzes (JACOBSEN, *A.* 184, 195). Löslich in 15 Thln. Wasser bei 18°. — Sr.$\bar{A}_2$ + 7H_2O. Grofse Blätter. — Pb.$\bar{A}_2$ + 9H_2O. Grofsblätterige, rhombische Krystalle. Löslich in 6,4 Thln. Wasser von 20°. — Co.$\bar{A}_2$ + 6H_2O. — Cu.$\bar{A}_2$ + 4H_2O. Löslich in 17 Thln. Wasser von 10°.

Chlorid $C_9H_{11}.SO_2Cl$. Grofse, keilförmige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 57° (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 686).

Amid $C_9H_{13}NSO_2 = C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Lange, haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 141—142°. Löslich in 3000 Thln. Wasser bei 0° und in 185 Thln. siedendem Wasser; in 0,88 Thln. siedendem Alkohol (von 83%) und in 18 Thln. dieses Alkohols bei 0° (JACOBSEN, *A.* 184, 185). Wird von Chromsäuregemisch in o-Sulfaminmesitylensäure $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2).CO_2H$, neben wenig p-Sulfaminmesitylensäure, übergeführt. Mit $KMnO_4$ entstehen beide Sulfaminsäuren in gleicher Menge und dann durch mehr $KMnO_4$ Sulfaminuvitinsäure $CH_3.C_6H_2(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$.

Beim Erhitzen des Amids mit wenig Salzsäure im Rohr entsteht **Dimesitylensulfamid** $(C_9H_{11}.SO_2)_2NH$ (JACOBSEN, *A.* 184, 187). Lange Nadeln. Schmelzp.: 124°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Löslich in Natronlauge und daraus durch HCl fällbar.

Mesitylendisulfonsäure $C_9H_{12}S_2O_6 = (CH_3)_3C_6H(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man erwärmt die Lösung von 1 Thle. Mesitylen in 10 Thln. rauchender Schwefelsäure 2—3 Tage lang auf 30—40°, indem man gleichzeitig alle 10 Stunden kleine Mengen P_2O_5 (im Ganzen 3—4 Thle.) einträgt. Man verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit $PbCO_3$ und entzieht dem Bleisalz, durch Alkohol, das beigemengte Monosulfonsäuresalz (BARTH, HERZIG, *M.* 1, 808). — Sehr leicht zerfliefsliche Nadeln. Das Kaliumsalz zerfällt beim Erhitzen ziemlich glatt, unter Abscheidung von Mesitylen. Mit Bromwasser erhält man einen Niederschlag von Dibrommesitylen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht quantitativ Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$.

$Na_2.C_9H_{10}S_2O_6 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — K_2.Ā + 2H_2O. Nadeln (aus Alkohol). — Ba.Ā + 3H_2O. Kleine Nadeln. — Cu.Ā (über H_2SO_4 getrocknet). Grünliche Nadeln.

Brommesitylensulfonsäure $C_9H_{11}BrSO_3 = (CH_3)_3C_6HBr.SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine verdünnte wässerige Lösung des mesitylensulfonsauren Baryums oder aus gebromtem Mesitylen und rauchender Schwefelsäure (ROSE, *A.* 164, 56). —

Die freie Säure krystallisirt aus Aether in sehr feinen Nadeln. — Na.Ā. — K.Ā + H_2O. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Breite Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.$Ā_2$ + $1^1/_2 H_2O$. Blättchen. — Cu.$Ā_2$ + $4H_2O$.

Nitromesitylensulfonsäure $C_9H_{11}NSO_5 + 1^1/_2 H_2O = (CH_3)_3C_6H(NO_2).SO_3H + 1^1/_2 H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Mesitylensulfonsäure in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure (ROSE, *A.* 164, 65). — Prismen, löslich in 1 Thle. kaltem Wasser. Schmelzp.: 131°. — K.Ā + H_2O. — Ba.$Ā_2$. Sternförmige Gruppen. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser. — Pb.$Ā_2$ + H_2O. — Cu.$Ā_2$ + $3H_2O$.

6. **Sulfonsäure** $C_9H_{11}.SO_3H$ **aus Styron.** *Bildung.* Beim Behandeln von Styron $C_9H_9.OH$ mit rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, *A.* 146, 90). — Ba.$Ā_2$. Blätter. Löslich in 17 Thln. Wasser von 10°.

5. Sulfonsäure der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

1. **Sulfonsäuren der Butylbenzole** $C_4H_9.C_6H_4.SO_3H$. a. Sulfonsäure des Normalbutylbenzols. *Bildung.* Beim Lösen von Butylbenzol in schwach rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch Baryt trennt. Das Baryumsalz der α-Säure ist weniger löslich. Die freien Säuren sind undeutlich krystallisirte, zerfliefsliche Substanzen (BALBIANO, *J.* 1877, 861).

α-Säure. Entsteht in überwiegender Menge. — Das Kalksalz krystallisirt in Blättchen und ist in kaltem Wasser löslicher als in warmem. — Ba.$Ā_2$. Kleine Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. — Zn.$Ā_2$ + $7H_2O$. Pb.$Ā_2$ + H_2O. Mn.$Ā_2$ + $6H_2O$.

β-Säure. Ba.$Ā_2$ + $2H_2O$. Kleine Warzen. — Pb.$Ā_2$ + $2H_2O$.

b. Isobutylbenzolsulfonsäure $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus Isobutylbenzol und rauchender Schwefelsäure (KELBE, PFEIFFER, *B.* 19, 1728). — K.Ā + H_2O. — Ba.$Ā_2$ + $2H_2O$. Glänzende Blättchen.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}SO_2.NH_2$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 137° (KELBE, PFEIFFER).

2. **Sulfonsäure des p-Diäthylbenzols** $(C_2H_5)_2C_6H_3.SO_3H$. Zerfliefsliche Blättchen (FITTIG, KOENIG, *A.* 144, 286; ASCHENBRANDT, *A.* 216, 214). Dickliche Flüssigkeit; erstarrt nicht im Kältegemisch (A.).

Salze: ASCHENBRANDT. — Na.Ā. Sehr grofse Blätter. Leicht löslich in Wasser. — K.Ā + $3^1/_2 H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blätter oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ca.$Ā_2$ + $5H_2O$. Kleine Blätter. In Wasser leichter löslich als das Sr- oder Ba-Salz. — Sr.$Ā_2$ + $4H_2O$. Grofse, monokline Blätter. — Ba.$Ā_2$ + $4H_2O$. Perlmutterglänzende Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 5,1 Thl. wasserfreies Salz (REMSEN, NOYES, *Am.* 4, 200). Schwer löslich in Alkohol (A.). — Pb.$Ā_2$ + $3H_2O$. Glänzende Blätter. — Ni.$Ā_2$ + $5H_2O$. Grüne Blätter oder Tafeln. In Wasser ziemlich schwer löslich. — Co.$Ā_2$ + $5H_2O$. Rothe Tafeln. — Cu.$Ā_2$ + $6H_2O$. Schwach blaugrüne, glänzende Tafeln.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}SO_2.NH_2$. Schmale Blättchen. Schmelzp.: 97,5° (kor.) (REMSEN, NOYES). Schwer löslich in Wasser. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Sulfaminäthylbenzoësäure $NH_2.SO_2.C_6H_3(C_2H_5).CO_2H$.

3. **Sulfonsäuren der Methylpropylbenzole** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).SO_3H$. a. Sulfonsäuren des o-Methylnormalpropylbenzols (o-Cymols). Beim Auflösen von o-Cymol in H_2SO_4 entstehen zwei Sulfonsäuren. Die α-Säure bildet sich hauptsächlich bei niedriger Temperatur; ihr Baryumsalz krystallisirt und ist in Wasser schwerer löslich als jenes der β-Säure (CLAUS, HANSEN, *B.* 13, 897).

α-Säure. $K.C_{10}H_{13}SO_3 + {}^1/_2 H_2O$. Rhombische Krystalle. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Sternförmig vereinigte Blättchen. — Cu.$Ā_2$ + $4H_2O$. Feine grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

β-Säure. Bildet nur amorphe Salze. — Ba.$Ā_2$ (getrocknet). Zähe, leimartig gelatinirende Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. — Cu.$Ā_2$ (getrocknet).

Das **Chlorid** ist ein nach Hollunderblüthen riechender Syrup. — Das **Amid** krystallisirt aus Aether in Täfelchen und aus Wasser in langen, sehr feinen Nadeln.

b. Sulfonsäuren des m-Methylnormalpropylbenzols. Beim Erwärmen von m-Cymol mit reiner Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, von denen die α-Säure ein schwer lösliches Baryumsalz liefert (CLAUS, STÜSSER, *B.* 13, 899).

α-Säure. K.Ā. Nadeln oder Säulen. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. Kleine Prismen. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Blättchen. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 17° 0,4239 g lufttrockenes Salz. — Pb.$Ā_2$ + $3H_2O$. Kleine, undeutliche Krystalle. — Cu.$Ā_2$ + $4H_2O$. Grüne Tafeln.

Chlorid $C_{10}H_{13}SO_2.Cl$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 175°.

β-Säure. Ba.$Ā_2$ + H_2O. Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 16° 3,705 Thle. lufttrockenes Salz.

c. Sulfonsäuren des p-Methylnormalpropylbenzols. Beim Lösen von p-Cymol in gewöhnlicher Schwefelsäure bei 90—100° entstehen zwei Sulfonsäuren, und zwar vorwiegend α-Säure (CLAUS, CRATZ, *B.* 13, 901; SPICA, *B.* 14, 653; CLAUS, *B.* 14, 2139; vgl. JACOBSEN, *B.* 11, 1059).

1. α-Säure $C_{10}H_{13}.SO_3H + 2H_2O$ ($CH_3 : SO_3H : C_3H_7 = 1:2:4$). Krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure in Tafeln. Schmelzp.: 50—51° (SPICA). Schmilzt bei 78—79°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 220° (CLAUS). Geht beim Schmelzen mit Kali in Carvakrol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)(OH)$ über (J.). Wird von $KMnO_4$ zu Oxypropylsulfobenzoësäure $(C_3H_6.OH).C_6H_3(SO_3H).CO_2H$ oxydirt und von Salpetersäure zu p-Toluylsulfonsäure $CH_3.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$.

Salze: BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* 170, 287. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$ (SIEVEKING, *A.* 106, 260). Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (PATERNÒ, *J.* 1878, 856). — $K.\bar{A} + H_2O$. Derbe, platte Krystalle (BONER, *A.* 220, 7). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 16,2° 2,503 Thle.; 100 Thle. Alkohol (von 90 %) lösen bei 17,5° 5,4 Thle. wasserfreies Salz. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 12° 1,944 Thle. wasserfreies Salz (KRAUT, *A.* 192, 225). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,34—1,94 Thle. wasserfreies Salz. — $Ni.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (PATERNÒ, *B.* 7, 591).

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 112° (JACOBSEN, *B.* 11, 2051); 115,5° (KELBE, *B.* 19, 1969). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Sulfamintoluylsäure. Aus seiner Lösung in siedendem Wasser fällt Silberacetat das Salz $C_{10}H_{13}.SO_2.NHAg$ (BERGER, *B.* 10, 976).

2. β-Säure ($CH_3:SO_3H:C_3H_7 = 1:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben der α-Säure, bei 6—8stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 10 g p-Cymol mit 50 g Vitriolöl (CLAUS, *B.* 14, 2142). Man sättigt mit Baryt und erhält, beim Eindampfen, zunächst das Salz der α-Säure. Die Mutterlauge wird eingedampft und, durch Alkohol, beigemengtes Disulfonsäuresalz gefällt. — Körner. Die bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 130—131°. Aeuſserst löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Undeutliche Krystalle. Sehr löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Amorph. — $Ba.\bar{A}_2$. Leimartige Masse. Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $3H_2O$. Schmeckt intensiv süſs. Löslich in absolutem Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Amorph. Ungemein löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grüne, mikroskopische Blättchen.

Das Chlorid und Amid sind ölig (CLAUS).

β-Säure(?) ($CH_3 : SO_3H : C_3H_7 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von Bromcymolsulfonsäure ($CH_3 : Br : SO_3H : C_3H_7 = 1:2:3(5):4$) mit Natriumamalgam (REMSEN, DAY, *Am.* 5, 154). Entsteht auch beim Behandeln der α-Bromcymolsulfonsäure ($CH_3:Br:C_3H_7:SO_3H = 1:2:4:5$) mit Zinkstaub und NH_3 (KELBE, KOSCHNITZKY, *B.* 19, 1733).

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 148° (REMSEN, DAY); 145° (K., K.). Sehr wenig löslich in heiſsem Wasser, sehr leicht in heiſsem Alkohol. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Sulfaminpropylbenzoësäure $C_3H_7.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$.

Cymoldisulfonsäure $C_{10}H_{12}(SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus Cymol und stark rauchender Schwefelsäure (KRAUT, *A.* 192, 226). Man bindet an Baryt, entfernt das zunächst auskrystallisirende Salz der Monosulfonsäure und versetzt die Mutterlauge mit absolutem Alkohol, wodurch das Salz der Disulfonsäure flockig gefällt wird. — $Ba.C_{10}H_{12}S_2O_6 + H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol (CLAUS, *B.* 14, 2140).

Bromcymolsulfonsäuren $C_{10}H_{13}BrSO_3 = CH_3.C_6H_2Br(C_3H_7).SO_3H$. 1. Säure ($CH_3 : SO_3H : C_3H_7 : Br = 1:2:4:5$). *Bildung.* Aus der Cymidinsulfonsäure ($CH_3 : NH_2 : C_3H_7 : SO_3H = 1:3:4:6$) erst mit salpetriger Säure und dann mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,45) (WIDMAN, *B.* 19, 248). Entsteht, neben H_2SO_4 und Bromcymol, beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von p-Cymolsulfonsäure mit Brom auf 40° (KELBE, KOSCHNITZKY, *B.* 19, 1730). — Wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure zerlegt unter Abspaltung des Bromcymols ($CH_3 : Br : C_3H_7 = 1:3:4$). Wird von Natriumamalgam in α-p-Cymolsulfonsäure umgewandelt. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (K., K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (K., K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet) (W.). Sehr dünne Schuppen. Löslich bei 17° in 100 Thln. Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Hellblaue Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{10}H_{14}BrNSO_2 = C_{10}H_{12}BrSO_2.NH_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152° (K., K.).

2. Bromcymolsulfonsäure $C_{10}H_{13}BrSO_3 + 3H_2O$ ($CH_3:Br:C_3H_7:SO_3H = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Theile Bromcymol und SO_3HCl (PATERNÒ,

CANZONERI, *G.* 11, 126) oder aus Bromcymol und rauchender Schwefelsäure (KELBE, KOSCHNITZKY, *B.* 19, 1732). — Feine Nadeln oder dicke, prismatische Tafeln. Erweicht gegen 50° und ist bei 100° völlig geschmolzen; die wasserfreie Säure schmilzt bei 130—132°. Löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Zinkstaub und NH_3 in die Cymolsulfonsäure ($CH_3:SO_3H:C_3H_7 = 1:3:4$) übergeführt. — $K.\bar{A} + 3H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 23,5° 1,32 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Perlmutterglänzende Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 30° 2,1 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Bläuliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_{12}BrClSO_2 = CH_3.C_6H_2Br(C_3H_7).SO_2Cl$. Durchsichtige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 80—81°. Wird von kochendem Wasser nicht angegriffen (P., C.). Entsteht auch direkt aus Bromcymol und SO_3HCl.

Amid $C_{10}H_{14}BrNSO_2 = CH_3.C_6H_2Br(C_3H_7).SO_2.NH_2$. Schuppen oder seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 191° (P., C.); 187,5° (K., K.). Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol und Aether.

Beim Behandeln von Bromcymol mit mäfsig rauchender Schwefelsäure entstehen nach PATERNÒ und CANZONERI wahrscheinlich drei isomere **Bromcymolsulfonsäuren.** Eine von diesen ist die im Vorhergehenden beschriebene; eine andere Säure ist durch ihr schwer lösliches Baryumsalz $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$ charakterisirt: 100 Thle. Wasser lösen bei 11,4° 0,67 Thle. des wasserfreien Salzes. Vom zugehörigen Bleisalz $Pb.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$ lösen 100 Thle. Wasser bei 20° 2,0 Thle. (wasserfrei).

Nach REMSEN und DAY (*Am.* 5, 151) entstehen beim Lösen von Bromcymol in schwach rauchender Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren in ungleicher Menge. Neutralisirt man das Rohprodukt mit Kalk, so krystallisirt das Kalksalz der einen in gröfster Menge entstehenden Säure ($CH_3 : Br : SO_3H : C_3H_7 = 1 : 2 : 3$ [oder 5] : 4). — Liefert mit Natriumamalgam β-Cymolsulfonsäure. — $Na.\bar{A} + 4^1/_2H_2O$. Feine Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 9^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 9^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 9^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lange Nadeln.

Amid $C_{10}H_{14}BrNSO_2 = CH_3.C_6H_2Br(C_3H_7).SO_2.NH_2$. Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 192° (R., D.). Wenig löslich in heifsem Wasser, gar nicht in kaltem; leicht löslich in Alkohol.

Nitrocymoldisulfonsäure $C_{10}H_{13}NS_2O_8 = CH_3.C_6H(NO_2,C_3H_7)(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen von 1 Thl. Nitrocymol mit 2 Thln. SO_3HCl (LEONE, *G.* 11, 512). — $Ba.C_{10}H_{11}NS_2O_8 + 3^1/_2H_2O$. Sehr feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, völlig unlöslich in absolutem Alkohol. — $Pb.\bar{A} + 4^1/_2H_2O$. Nadeln, von gleicher Löslichkeit wie das Ba-Salz.

d. Sulfonsäuren des m-Methylisopropylbenzols (Isocymols). Beim Auflösen von m-Isocymol in heifsem Vitriolöl entstehen zwei Sulfonsäuren, die sich durch Darstellung der Baryumsalze trennen lassen (KELBE, *A.* 210, 30). Die α-Säure entsteht in überwiegender Menge.

1. α-Säure (KELBE, *A.* 210, 31). Syrup, der nach einigem Stehen über H_2SO_4, im Vakuum, blätterig-krystallinisch erstarrt und dann sehr zerfliefsliche, perlmutterglänzende Blättchen bildet. Schmelzp.: 88—90°. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ m-Oxypropylsulfobenzoësäure $C_3H_6(OH).C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. Liefert beim Erwärmen mit Chlor, in wässeriger Lösung, Trichlorisocymolsulfonsäure und Tetrachlorisocymol. Brom, in eine wässerige Lösung der Säure eingetragen, erzeugt Bromisocymolsulfonsäure und α-Bromisocymol. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Grofse, glänzende Tafeln. — $K.\bar{A} + 3H_2O$. Grofse, glänzende Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt auch wasserfrei (ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2258). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Fast unlöslich in absolutem Alkohol. Krystallisirt auch wasserfrei (A., M.). — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Grofse, glänzende Blätter. In kaltem Wasser etwas leichter löslich als das Baryumsalz, in siedendem viel leichter. Etwas löslich in absolutem Alkohol. Löst sich leicht und krystallisirt am leichtesten aus Alkohol von 75%. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellblaue, glänzende Blätter. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_{13}.SO_2Cl$. *Bildung.* Aus PCl_5 und dem Na-, K- oder Ba-Salz, auf welche PCl_5 sehr energisch einwirkt (KELBE). — Dickflüssig.

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Kleine, glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 73° (KELBE). Schwer löslich in siedendem Wasser; löslich in Ligroïn.

SPICA (*B.* 14, 653; *G.* 12, 487, 546) stellte aus einem m-Isocymol (aus Campher bereitet) eine Sulfonsäure dar, die wahrscheinlich mit obiger Säure identisch ist. — Sehr zerfliefsliche Prismen. Schmelzp.: 86—87°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$

und Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°, ein m-Isocymol, das durch Oxydation in m-Toluylsäure übergeht. Beim Schmelzen mit Kali entsteht ein flüssiges, bei 227,5—229,5° (kor.) siedendes Phenol $C_{10}H_{14}O$, das durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. — Na.Ā + H_2O. Perlmutterglänzende Schuppen. Mäfsig löslich in Wasser. — K.Ā. Warzen. — Ba.$Ā_2$ + H_2O. Kleine Schuppen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 20° 0,371 g Salz. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Pb.$Ā_2$ + H_2O. Schüppchen. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 22° 1,29 g Salz. — Ni.$Ā_2$ + 5H_2O. Blassgelbe Schuppen. — Cu.$Ā_2$ + 4H_2O. Schuppen.

Das **Chlorid** ist flüssig.

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Prismen oder Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 75—75,5° (SP., *G.* 12, 552).

2. β-Säure. Entsteht, neben der α-Säure, beim Lösen von m-Isocymol in heifsem Vitriolöl und auch durch Behandeln der Bromisocymolsulfonsäure (dargestellt aus α-Bromisocymol und Schwefelsäure) mit Natriumamalgam (KELBE, CZARNOMSKI, *B.* 17, 1747). — Liefert beim Erwärmen mit Brom Bromisocymol und Bromisocymolsulfonsäure. — Na.Ā + 3H_2O. — Ca.$Ā_2$ + 5½H_2O. — Ba.$Ā_2$ + 8H_2O. — Pb.$Ā_2$ + 8H_2O. — Cu.$Ā_2$ + 3½H_2O.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Schmelzp.: 162° (KELBE, CZARNOMSKI, *B.* 17, 1747).

3. γ-Säure (mit m-Isocymol aus Harzessenz) (ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2748). — K.Ā + 2½H_2O. Lange Prismen. — Ca.$Ā_2$ + 5½H_2O. — Ba.$Ā_2$ + 9H_2O. Lange, dünne Prismen.

Trichlor-α-m-Isocymolsulfonsäure $C_{10}H_{11}Cl_3SO_3 = CH_3.C_6Cl_3(C_3H_7).SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer mit Chlor gesättigten wässerigen Lösung von α-m-Isocymolsulfonsäure auf 40° (KELBE, *B.* 16, 618). — Na.Ā. Blättchen. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich.

Bromisocymolsulfonsäuren $C_{10}H_{13}BrSO_3 = CH_3.C_6H_2Br(C_3H_7).SO_3H$. 1. α-Säure. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine kalte wässerige Lösung von α-m-Isocymolsulfonsäure (KELBE, *A.* 210, 37). — Zerfliefsliche, grofse, perlmutterglänzende Blätter (aus koncentrirter Salzsäure). Schmelzp.: 108—109°. — Pb.$Ā_2$ + 3H_2O. Büschelförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol von 70%). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absolutem Alkohol und in siedendem Wasser.

2. β-Säure $C_{10}H_{13}BrSO_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von β-m-Isocymolsulfonsäure mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoff (KELBE, CZARNOMSKI, *B.* 17, 1748). — Grofse, glänzende Primen (aus verdünnter Salzsäure).

e. p-Isocymolsulfonsäuren. Beim Auflösen von p-Isocymol in, auf 100° erwärmtem, Vitriolöl entstehen zwei Sulfonsäuren, hauptsächlich α-Säure und wenig β-Säure. Das Baryumsalz der α-Säure ist in Wasser viel weniger löslich als jenes der β-Säure (JACOBSEN, *B.* 12, 431).

α-Säure ($CH_3 : SO_3H : C_3H_7$ = 1 : 2 : 4). Das Natriumsalz der α-Säure giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Oxyterephtalsäure und Oxycuminsäure $C_{10}H_{12}O_3$ (Schmelzp.: 88°). Liefert mit alkalischer Chamäleonlösung dieselbe Oxypropylsulfobenzoësäure wie die gewöhnliche Cymolsulfonsäure (R. MEYER, BONER, *A.* 220, 29).

Ba.$Ā_2$ + H_2O. Warzige Anhäufungen feiner Nadeln. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 4,28 Thle. und bei 12—14° 4,68 Thle. krystallisirten Salzes. — Cu.$Ā_2$ + 4H_2O. Grofse, hellblaue, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Grofse Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 97—98° (JACOBSEN).

β-Säure. Das Baryumsalz der β-Säure ist in Wasser äufserst leicht löslich. Es bleibt beim Verdunsten der wässerigen Lösung zunächst als eine zähe Masse zurück, die erst nach längerer Zeit undurchsichtig, aber kaum krystallinisch wird (JACOBSEN, *B.* 12, 433). Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Aetzkali entsteht eine mit Wasserdämpfen schwer flüchtige Säure $C_{10}H_{12}O_3$ (?), vom Schmelzp.: 166—170°.

Das **Amid** bildet eine schuppig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 80—90° (J.).

4. **Sulfonsäuren der Aethylxylole** $(CH_3)_2.C_6H_2(C_2H_5).SO_3H$. a. Sulfonsäuren des a-Aethyl-o-Xylols. Beim Auflösen von (a-)Aethyl-o-Xylol in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren (ARMSTRONG, MILLER, *B.* 16, 2259).

α-Säure. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung. — Das Magnesiumsalz enthält etwa 25% Krystallwasser. — Ba.$Ā_2$ + 4H_2O.

b. Sulfonsäure des unsymmetrischen Aethyl-m-Xylols. *Bildung.* Aus a-Aethylxylol und rauchender Schwefelsäure (FITTIG, ERNST, *A.* 139, 195). — K.Ā (bei 150°). — Ba.$Ā_2$ (bei 110°). Amorph.

c. Sulfonsäure des symmetrischen Aethyl-o-Xylols ($CH_3 : CH_3 : C_2H_5 : SO_3H$ = 1 : 3 : 5 : 2) (?) (JACOBSEN, *A.* 195, 283). — Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Aetzkali

entsteht die Säure $C_{10}H_{12}O_2$ (Schmelzp.: 147—149°). — Ba.$\bar{A}_2$. Kleine Schuppen. In kaltem und in warmem Wasser ziemlich schwer löslich (JACOBSEN, *B.* 7, 1433).

5. **Sulfonsäure des Kohlenwasserstoffs** $C_{14}H_{14}$ (s-Aethylxylol?) aus Aceton. — Ba.$\bar{A}_2$ (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 689).

6. **Prehnitolsulfonsäure** $(CH_3)_4.C_6H.SO_3H$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3 : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Erwärmen von v-Tetramethylbenzol mit Vitriolöl (JACOBSEN, *B.* 19, 1214; KELBE, PATHE, *B.* 19, 1552). — Kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in mäſsig verdünnter Schwefelsäure. — Na.$\bar{A}$ + H_2O. Kleine, glasglänzende Tafeln (J.). Haarfeine Nadeln; leicht löslich in Wasser (K., P.). — Ba.$\bar{A}_2$. Krusten. Schwer löslich in heiſsem Wasser.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = (CH_3)_4.C_6H.SO_2.NH_2$. Kleine, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 187° (J., *B.* 19, 1214). Schwer löslich in kaltem Alkohol (J.). Schmelzp.: 177° (KELBE, PATHE); fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

7. **Sulfonsäure des a-Tetramethylbenzols** $(CH_3)_4C_6H.SO_3H + 2H_2O$ (BIELEFELDT, *A.* 198, 381; JACOBSEN, *B.* 15, 1853). — Blätter oder Tafeln. Schmilzt unter 100°.

Salze: BIELEFELDT. — Na.$C_{10}H_{13}SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Sehr kleine, flache Prismen. Wasserfrei (JACOBSEN). Mäſsig leicht löslich in kaltem Wasser. — K.$\bar{A}$ + H_2O. — Ca.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Nadeln. — Sr.$\bar{A}_2$ + $9H_2O$. — Ba.$\bar{A}_2$. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,57 Thle. Salz (J.). — Pb.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. — Co.$\bar{A}_2$ + $7\frac{1}{2}H_2O$. — Cu.$\bar{A}_2$. — Ag.$\bar{A}$.

Amid $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Ziemlich lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 118° (JACOBSEN, *B.* 15, 1854); Schmelzp.: 142—143° (KELBE, PATHE, *B.* 19, 1553). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heiſsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, β- und γ-Isodurylsulfaminsäure $(CH_3)_3.C_6H(SO_2.NH_2).CO_2H$.

8. **Sulfonsäure des s-Tetramethylbenzols.** Diese Säure erhielten MARKOWNIKOW und OGLOBLIN (*A.* 234, 99) als sie die bei 190—200° siedenden Antheile des kaukasischen Petroleums mit rauchender Schwefelsäure behandelten. — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Durol in $2\frac{1}{2}$ Thln. eiskaltes Schwefelsäurechlorid SO_3HCl ein, versetzt mit Eiswasser und filtrirt das gefällte Chlorid $C_{10}H_{13}.SO_2Cl$, sowie $(C_{10}H_{13})_2SO_2$ ab. Aus der wässerigen Lösung wird, durch überschüssige Natronlauge, durolsulfonsaures Natrium gefällt. Das Gemenge von $C_{10}H_{13}.SO_2Cl$ und $(C_{10}H_{13})_2SO_2$ löst man in wenig warmem Alkohol, kühlt sofort auf 0° und krystallisirt das ausgefällte Chlorid aus Aether um (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2841). — Kleine Nadeln. Wird aus der Lösung der Salze durch konc. HCl und H_2SO_4 gefällt. Beim Vermischen von Durolsulfonsäure oder ihrer Salze mit Vitriolöl wird freies Durol abgespalten. Bleibt das Gemisch von Durolsulfonsäure und Vitriolöl 12 Stunden lang bei 40—50° stehen, so wird Hexamethylbenzol gebildet, sowie Prehnitolsulfonsäure v-$(CH_3)_4C_6H.SO_3H$ und zwei Pseudocumolsulfonsäuren (JACOBSEN, *B.* 19, 1210). — Na.$\bar{A}$ + $\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem, starkem Alkohol (M., O.). Krystallisirt wasserfrei (J., SCH.). Fast unlöslich in verdünnter Natronlauge. — K.$\bar{A}$. Blättchen (J., SCH.). — Das Calciumsalz ist schwer löslich in Alkohol. — Das Baryumsalz fällt beim Vermischen des Natriumsalzes mit $BaCl_2$ in äuſserst dünnen Blättchen nieder. Geht beim Umkrystallisiren aus Wasser in ein basisches Salz über. Verkohlt bei 170°. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 0,078 Thle. Salz (M., O.). — Cu.$\bar{A}_2$. Niederschlag. Krystallisirt aus heiſsem Wasser in hellblauen, sechseckigen Tafeln (J., SCH.).

Chlorid $C_{10}H_{13}.SO_2Cl$. Glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 99° (J., SCH.). Ziemlich schwer löslich in eiskaltem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Amid $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$. Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155° (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2843). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Duroldisulfonsäure $C_{10}H_{14}S_2O_6 = C_6(CH_3:CH_3:SO_3H:CH_3:CH_3:SO_3H)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Durol mit $H_2S_2O_7$ in der Kälte (JACOBSEN, *B.* 19, 1217).

Amid $C_{10}H_{16}N_2S_2O_4 = (CH_3)_4.C_6(SO_2.NH_2)_2$. Glänzende, kleine Krystalle (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol (JACOBSEN).

9. **Laurolsulfonsäure.** Nach MONTGOLFIER (*A. ch.* [5] 14, 91) ist Laurol nicht $C_{11}H_{16}$ sondern $C_{10}H_{14}$. — $Ba(C_{10}H_{13}.SO_3)_2 + 3H_2O$. Blättchen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 39,86 Thln. Wasser von 16°.

6. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. **Sulfonsäure des Isoamylbenzols** $C_5H_{11}.C_6H_4.SO_3H$. Die freie Säure ist strahligkrystallinisch, sehr zerflieſslich (TOLLENS, FITTIG, *A.* 131, 315). — K.$\bar{A}$ + H_2O. — Ba.$\bar{A}_2$

(über Schwefelsäure getrocknet). Lange, haarfeine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **Sulfonsäure des Diäthylphenylmethans** $(C_2H_5)_2.CH.C_6H_4.SO_3H$ (DAFERT, *M.* 4, 617). — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

3. **Sulfonsäure des p-Butyltoluols** $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. Darstellung aus der Harzessenz. Wird zusammen mit dem Baryumsalz der m-Isocymolsulfonsäure erhalten und bleibt beim Umkrystallisiren dieses Salzes, aus Weingeist, in der Mutterlauge (KELBE, BAUR, *B.* 16, 2563). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Kleine glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol von 50%. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine, glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellblaue Warzen. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{11}H_{17}NSO_2 = C_4H_9.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$. Grofse, perlmutterglänzende Blätter. Schmelzp.: 113° (KELBE, BAUR). Schwer löslich in heifsem Wasser. Liefert mit $KMnO_4$ eine bei 242° schmelzende Sulfamintoluylsäure $CO_2H.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$.

4. **Sulfonsäure des Isobutyltoluols** $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).SO_3H$ (KELBE, BAUR, *B.* 16, 2560). Kleine Blättchen. Schmelzp.: 75—76°. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, glänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, sehr leicht in Alkohol von 50%. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, perlmutterglänzende Blätter. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grofse hellblaue Blätter. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_{11}H_{17}NSO_2 = C_4H_9.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen. Schmelzp.: 74 bis 75° (K., B.).

5. **Laurolsulfonsäuren** $(CH_3)_2.C_6H_2(C_3H_7).SO_3H$. a. α-Laurolsulfonsäure. *Bildung.* Aus α-Laurol und Schwefelsäure (REUTER, *B.* 16, 627). — Trikline Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Langgestreckte Sechsecke.

Amid. Lange Nadeln. Schmelzp.: 127° (REUTER).

b. β-Laurolsulfonsäure. *Bildung.* Aus β-Laurol und Schwefelsäure (REUTER). — Amorph. — Das Baryumsalz ist gummiartig.

6. **Säure** aus einem Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{16}$ im kaukasischen Petroleum (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *A.* 234, 99). — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Feine, silberglänzende Schüppchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist.

7. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{18}$.

1. **Sulfonsäure des Isoamyltoluols** $CH_3.C_6H_3(C_5H_{11}).SO_3H$. — $K.\bar{A}$. — Das Baryumsalz ist ein zerfliefsliches Gummi (FITTIG, BIGOT, *A.* 141, 166).

2. **Sulfonsäure des p-Dipropylbenzols** $(C_3H_7)_2C_6H_3(SO_3H)$. Nadeln. Schmelzp.: 62° (H. KÖRNER, *A.* 216, 224; REMSEN, KEISER, *Am.* 5, 162). — Feine, zerfliefsliche, perlmutterglänzende Nadeln. Schmelzp.: 62°. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Sehr leicht lösliche Blätter (K.). — $K.\bar{A} + 4H_2O$. Grofse, durchsichtige Tafeln (R., K.). — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Grofse, orthorhombische, stark glänzende Prismen (K.). — $Ba.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Feine Nadeln (K.). Hält $2H_2O$ (R., K.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Seideglänzende Nadeln (K.).

Amid $C_{12}H_{19}NSO_2 = (C_3H_7)_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$. Grofse, durchsichtige, hexagonale Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 103° (REMSEN, KEISER). Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Sulfaminpropylbenzoësäure.

8. Sulfonsäure der Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{20}$.

Sulfonsäure des Isoamylxylols $(CH_3)_2C_6H_2(C_5H_{11}).SO_3H$ (BIGOT, FITTIG, *A.* 141, 169). — $K.\bar{A}$ (bei 150°). Krystallisirt nicht. — Das Baryumsalz ist gummiartig, in Wasser und Alkohol sehr löslich.

9. Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{22}$.

1. **Sulfonsäure des Oktylbenzols** $C_8H_{17}.C_6H_4.SO_3H$. Dicker Syrup (SCHWEINITZ, *B.* 19, 642). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

2. **Sulfonsäure des Tetraäthylbenzols** $C_{14}H_{22}SO_3 = (C_2H_5)_4.C_6H.SO_3H$. Seideglänzende Blättchen oder lange, feine, zerfliefsliche Nadeln (GALLE, *B.* 16, 1746). — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Seideglänzende, mikroskopische, quadratische Blättchen. Mäfsig leicht

löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Flache Prismen. Wenig löslich in Wasser. — $Cd.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Grofse, seideglänzende, durchsichtige, sehr flache Prismen. Schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lichtblaue, atlasglänzende Blätter, schwerer löslich als das Baryumsalz.

Amid $C_{14}H_{23}NSO_2 = C_{14}H_{21}SO_2.NH_2$. Glänzende Schuppen; grofse, derbe, monokline Prismen (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 104—105° (GALLE).

C. Thiosulfonsäuren $C_nH_{2n-7}.S_2O_2H = C_nH_{2n-7}.SO_2.SH$.

Diese Säuren entsprechen vollkommen den Säuren $C_nH_{2n+1}.SO_2.SH$ s. Bd. I. S. 360. Ihre Salze entstehen aus den Chloriden der Sulfonsäuren und Kaliumsulfhydrat (BLOMSTRAND, *B.* 3, 963). $C_6H_5.SO_2Cl + 2KHS = C_6H_5.SO_2.SK + KCl + H_2S$. Nach SPRING (*B.* 7, 1158) verläuft die Reaktion in folgender Weise: I. $C_6H_5.SO_2Cl + K_2S = C_6H_5.SO_2K + KCl + S$ und II. $C_6H_5.SO_2K + S = C_6H_5.SO_2.SK$. In der That nimmt benzolsulfinsaures Salz direkt Schwefel auf und geht in thiosulfonsaures Salz über.

Die Ester erhält man aus den Alkalisalzen der Thiosulfonsäuren und Alkylbromiden. Sie sind ölig, unlöslich in Wasser und Alkalien, nicht destillirbar und auch nur sehr wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Durch Erhitzen mit Wasser auf 120° werden sie nicht verändert. Beim Kochen mit Kalilauge werden sie in Sulfinsäuren und Alkyldisulfide zerlegt. Von Zink und Schwefelsäure werden sie, in alkoholischer Lösung, in Thiophenole und Mercaptane gespalten. Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub entstehen sulfinsaures Salz und Zinkmercaptide (OTTO, *B.* 15, 128).

Die Phenolester dieser Säuren entstehen: 1. bei der Oxydation von Thiophenolen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). $2C_6H_5.SH + O_3 = C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + H_2O$. — 2. Beim Erhitzen der Sulfinsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_2H$ mit Wasser auf 130°. $3C_6H_5.SO_2H = C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + C_6H_5.SO_3H + H_2O$. Die Phenolester sind unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Von Reduktionsmitteln (Zink und Schwefelsäure) werden sie in Thiophenole übergeführt. $C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + H_6 = 2C_6H_5.SH + 2H_2O$. Die Ester der Thiosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}S_2O_2$ werden durch Wasser nicht verseift. Von Alkalien werden sie in Sulfinsäuren und Disulfide zerlegt (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 1241). $3C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + 2H_2O = 4C_6H_5.SO_2H + (C_6H_5)_2S_2$. Sie verbinden sich direkt mit (1 At.) Brom: $(C_6H_5.SO_2.SC_6H_5)_2Br_2$. Die thiosulfonsauren Phenolester sind bei den Phenolen (Thiophenolen) abgehandelt.

Die freien Thiosulfonsäuren sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in Schwefel und Sulfinsäuren. $C_6H_5.SO_2.SH = S + C_6H_5.SO_2H$. Ihre Reaktionen erinnern durchaus an jene der unterschwefligen Säure.

1. Benzolthiosulfonsäure $C_6H_6S_2O_2 = C_6H_5.SO_2.SH$.

Aethylester $C_8H_{10}S_2O_2 = C_6H_5.SO_2.SC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz $C_6H_5.SO_2.SK$ und C_2H_5Br (OTTO, *B.* 15, 127). — Schwach riechendes, dickliches Oel. Unlöslich in Wasser und Ligroïn; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt mit Zink und Schwefelsäure in $C_2H_5(SH)$ und $C_6H_5(SH)$. Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub entstehen $(C_2H_5S)_2Zn$ und $(C_6H_5.SO_2)_2Zn$. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) in $(C_2H_5)_2S_2$ und $C_6H_5.SO_2K$.

2. p-Toluolthiosulfonsäure $C_7H_8S_2O_2 = C_6H_4(CH_3).SO_2.SH$. Die Salze der schweren Metalle sind sehr beständig, weniger jene der Erden. Versetzt man die Lösuug eines Alkalisalzes mit Kupfervitriol, so fällt sehr bald ein weifses Kupferoxydulsalz aus. — Bei der Einwirkung von Jod auf ein Alkalisalz scheint ein Körper $(C_7H_7)_2S_5O_4$ zu entstehen (BLOMSTRAND).

$Na.C_7H_7S_2O_2 + 2H_2O$. Grofse, glänzende, schiefe, rhombische Tafeln (OTTO, *B.* 15, 129). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Krystallisirt äufserst leicht. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Kleine, schwerlösliche Nadeln.

Aethylester $C_9H_{12}S_2O_2 = C_7H_7.SO_2.SC_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und Aethylbromid (OTTO, *B.* 15, 129). — Dickliche Flüssigkeit, die an der Luft — durch Wasseranziehung (?) — bald krystallinisch erstarrt, beim Verweilen in einer trockenen Atmosphäre aber wieder flüssig wird. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Mercaptan, in Aethyldisulfid und Toluolsulfinsäure. $C_7H_7.SO_2.SC_2H_5 + C_2H_5(SH) = (C_2H_5)_2S_2 + C_7H_7.SO_2H$.

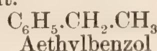
D. Phenylunterschweflige Säure $C_6H_6S_2O_3 = C_6H_5S.SO_2.OH$.

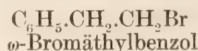
Bildung. Bei der Einwirkung von koncentrirter Schwefelsäure auf Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ (STENHOUSE, *A.* 149, 254). — $Ba(C_6H_5S_2O_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle.

IV. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} bis C_nH_{2n-40}.

A. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}.

Da in den Benzolderivaten (die Additionsprodukte ausgenommen) die Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome im Benzolring stets unverändert bleiben, so können ungesättigte Kohlenwasserstoffe in der aromatischen Reihe nur durch mehrfache Bindung von Kohlenstoffatomen in den Seitenketten entstehen. Man erhält die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, wenn man in die Seitenkette der Letzteren Chlor oder Brom einführt und dann, durch Alkali, das Haloïd als Haloïdsäure herausnimmt.

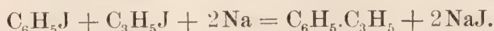

$C_6H_5.CH_2.CH_3$ Aethylbenzol


$C_6H_5.CH_2.CH_2Br$ ω-Bromäthylbenzol

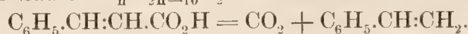

$C_6H_5.CH:CH_2$ Styrol.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} entstehen ferner:

Durch Behandeln der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit einem ungesättigten Alkyljodid und Natrium:


$$C_6H_5J + C_3H_5J + 2Na = C_6H_5.C_3H_5 + 2NaJ.$$

Durch Glühen der Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ für sich oder mit Kalk (oder Baryt):


$$C_6H_5.CH:CH.CO_2H = CO_2 + C_6H_5.CH:CH_2.$$

Diejenigen Haloïdsubstitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, welche das Haloïd an der β-Stelle in der Seitenkette enthalten, zerfallen bei der Einwirkung von Alkalien, (namentlich von Sodalösung) in CO_2, Haloïdsäure und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-8} (FITTIG, *A.* 195, 170). $C_6H_5.CHBr.CH_2.CO_2.Na = NaBr + CO_2 + C_6H_5.CH:CH_2$.

Einer gleichen Zersetzung unterliegen die Alkoholsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$, welche das Hydroxyl an der β-Stelle enthalten. Sie zerfallen, in der Hitze, in CO_2, H_2O und C_nH_{2n-8}. $C_6H_5.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H = C_{10}H_{12} + CO_2 + H_2O$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} sind flüssig, unzersetzt flüchtig und verbinden sich direkt mit Chlor und Brom u. s. w. Viele von ihnen polymerisiren sich leicht (ganz wie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}), so namentlich beim Erhitzen, für sich, im Rohr auf 200°.

Bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} (mit Chromsäuregemisch) werden die Seitenketten (wie auch bei den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}) in CO_2H übergeführt. Koncentrirte Salpetersäure wirkt nitrirend. Koncentrirte Schwefelsäure wirkt meist polymerisirend.

1. Phenylenderivate (C_6H_4). Ein Kohlenwasserstoff C_6H_4 (Phenylen) ist in der aromatischen Reihe nicht existenzfähig. Wir fassen im Folgenden eine Reihe von Körpern zusammen, in denen der Rest C_6H_4 angenommen werden kann, und welche sich einstweilen noch nicht ins System einreihen lassen.

Phenylenoxyd C_6H_4O. *Bildung.* Entsteht, neben Phenol, bei der Destillation von Salicylosalicylsäure (Salicylsäureanhydrid) (MÄRKER, *A.* 124, 249). — Seideglänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 103°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, löslich in 125 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,801). Liefert bei längerem Erhitzen mit Vitriolöl auf 150° eine Sulfonsäure.

Isophenylenoxyd — s. Benzol Bd. II, S. 17.

Perchlorphenylenoxyd C_6Cl_4O od. $O\langle{}^{C_6Cl_4}_{C_6Cl_4}\rangle O$ (?). *Bildung.* Beim Destilliren von Kaliumperchlorphenylat. $C_6Cl_5.OK = C_6Cl_4O + KCl$. Bei längerem Kochen von Perchlorphenol (MERZ, WEITH, *B.* 5, 461). Man wäscht das Destillat mit Alkohol und krystallisirt es aus Nitrobenzol um. — Breite Nadeln. Schmelzp.: 320°. Sublimirt in langen Nadeln. Destillirt weit über 360° unzersetzt. Kaum löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, wenig in heißem Terpentinöl, sehr leicht in kochendem Nitrobenzol. Wenig reaktions-

fähig. Wird von Natriumamalgam und Wasser nicht angegriffen. PCl_5 wirkt selbst bei 240—250° nicht ein.

Bromphenylenoxyd C_6H_3BrO. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenylenoxyd mit Brom auf 100° (MÄRKER, *A.* 124, 250). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 195°. In heifsem Alkohol viel schwerer löslich als Phenylenoxyd.

Dijodphenylenoxyd $C_6H_2J_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod und Alkali auf Salicylsäure (LAUTEMANN, *A.* 120, 309), auf p- oder m-Oxybenzoësäure und auf Phenol (KÄMMERER, BENZINGER, *B.* 11, 557). Beim Kochen von Trijodphenol $C_6H_2J_3(OH)$ mit Sodalösung (LAUTEMANN). Durch Destillation von Dijoddiphensäure $C_{12}H_6J_2(CO_2H)_2$ mit Kalk, neben Diphenylenketon (SCHULTZ, *B.* 11, 217). — *Darstellung.* Man löst 10 g Phenol in einer siedenden Lösung von 300 g krystallisirter Soda in 1 l Wasser und setzt, unter fortwährendem Kochen, 70—75 g Jod (gelöst in 45 g KJ und 600 ccm Wasser) hinzu. Das überschüssige Jod wird durch Sodalösung entfernt, der Niederschlag mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus CS_2 umkrystallisirt (KÄMMERER, BENZINGER). — Rothbraun, pulverig. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Leicht löslich in CS_2 mit intensiv rother Farbe. Sehr beständig. Kochende, koncentrirte Kalilauge wirkt sehr langsam ein, bei anhaltendem Kochen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. Zersetzt sich beim Erhitzen für sich auf 200°. Erhitzt man Dijodphenylenoxyd mit wässeriger, schwefliger Säure im Rohr auf 100°, so entstehen H_2SO_4 und ein farbloser, krystallinischer Körper $C_{12}H_6J_4O_2$ (K., B.). $2C_6H_2J_2O + SO_2 + 2H_2O = C_{12}H_6J_4O_2 + H_2SO_4$.

Nitrophenylenoxyd $C_6H_3(NO_2)O$. *Darstellung.* Durch längeres Stehenlassen von Phenylenoxyd mit höchst koncentrirter Salpetersäure (MÄRKER, *A.* 124, 250). — Nadeln. Schmelzp.: 150°.

Amidophenylenoxyd $C_6H_3(NH_2)O$. *Darstellung.* Durch mehrtägiges Erwärmen von Nitrophenylenoxyd mit alkoholischem Schwefelammonium (MÄRKER). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Weingeist. — $(C_6H_5NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; etwas löslich in Wasser.

Phenylensulfid $C_6H_4.S$ — siehe Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$.

Azophenylen $C_{12}H_8N_2 = \begin{matrix} C_6H_4:N \\ C_6H_4:\dot{N} \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Glühen von m- oder p-azobenzoësaurem Calcium mit Kalkhydrat (CLAUS, *A.* 168, 1). Auch azobenzoësaures Kalium giebt bei der trocknen Destillation Azophenylen, während azobenzoësaures Kupfer oder Silber Azobenzol liefern (CLAUS, *B.* 10, 1303). Beim Ueberleiten von Anilin über rothglühendes Bleioxyd (SCHICHUTZKY, *Ж.* 6, 248). — *Darstellung.* Man glüht azobenzoësauren Kalk mit dem halben Gewicht Kalkhydrat. Das Destillat wird in, mit NH_3 gesättigtem, Alkohol gelöst und H_2S eingeleitet. Es fällt Hydrazophenylen aus, das man durch Sublimation in Azophenylen überführt (CLAUS, *B.* 8, 39). — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 170—171°. Siedet oberhalb 360°. Sublimirt unzersetzt. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Löslich in 50 Thln. kaltem Alkohol, leicht in heifsem, etwas schwerer in Aether und Benzol, sehr wenig in Wasser. Verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen Verbindungen. Verbindet sich mit Salzen (CLAUS, *B.* 8, 600).

Chlorid $C_{12}H_8N_2.Cl_2$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Azophenylen in absolutem Alkohol (CLAUS, *B.* 8, 600). — Rothe Krystalle; färbt sich an feuchter Luft schnell gelb, unter Chlorentwicklung. — $C_{12}H_8N_2.Br_2$ (CLAUS, *A.* 168, 6).

$C_{12}H_8N_2.HCl$. *Bildung.* Beim Auflösen von Azophenylen in kochender Salzsäure. — Grofse, rhombische Tafeln. Giebt an heifses Wasser Salzsäure ab. — $C_{12}H_8N_2.HCl.2HgCl_2$. — $(C_{12}H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldglänzende Nädelchen. — $C_{12}H_8N_2.HCl.AuCl_3$. — $C_{12}H_8N_2.HBr$. — $C_{12}H_8N_2.HJ$. — $C_{12}H_8N_2.Hg(NO_3)_2$. Ziemlich beständige, rubinrothe Krystalle. — $C_{12}H_8N_2.AgNO_3$. *Bildung.* Man fällt eine Lösung von Azophenylen in verdünnter Salpetersäure mit Silberlösung. — Goldglänzende Blättchen.

Dichlorazophenylen $C_{12}H_6Cl_2N_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Azophenylen mit PCl_5 und Zerlegen des Produktes mit Wasser (CLAUS, *B.* 8, 604). — Gelb. Schmelzp.: 144°.

Nitroazophenylen $C_{12}H_7(NO_2)N_2$. *Bildung.* Bei 8stündigem Sieden von Azophenylen mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (CLAUS, *B.* 8, 39). — Feine, gelbgrüne Nädelchen. Schmelzp.: 209—210°. Unzersetzt sublimirbar.

Hydrazophenylen $C_{12}H_{10}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4.NH \\ C_6H_4.\dot{N}H \end{matrix}$. *Bildung.* Man löst 1 Thl. Azophenylen in 60 Thln. Alkohol und sättigt die Lösung erst mit NH_3 und dann mit H_2S (CLAUS, *A.* 168, 8). — Rhombische Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und Benzol. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Geht bei längerem Kochen mit Alkohol, an der Luft, in Azophenylen über. Löst sich in konzentrirter Schwefelsäure

mit tief grüner Färbung, die auf Zusatz von mehr Schwefelsäure roth wird: fügt man nun vorsichtig Wasser hinzu, so wird die Lösung wieder intensiv grün.

Base $C_{24}H_{18}N_4$. Die Grünfärbung einer Lösung von Hydrazophenylen in konc. H_2SO_4, an der Luft, beruht auf einer Oxydation, wobei zunächst eine Base $C_{24}H_{18}N_4$ entsteht. Die freie Base ist höchst unbeständig. Ihre Salze entstehen auch wenn eine Lösung von Hydrazophenylen mit Säuren versetzt wird. Beim Vermischen dieser Lösungen mit Alkalien resultiren verschieden gefärbte Niederschläge (CLAUS, *A.* 168, 10). — $C_{24}H_{18}N_4.2HCl$. — $C_{24}H_{18}N_4.2HCl.PtCl_4$. Feine grüne Nadeln. — Das schwefelsaure Salz bildet feine olivengrüne Nadeln. Es verliert Schwefelsäure beim Umkrystallisiren aus Wasser.

2. Styrol $C_8H_8 = C_6H_5.CH:CH_2$. *Vorkommen.* Im flüssigen Storax (BONASTRE; SIMON, *A.* 31, 267). Im Steinkohlentheeröl (BERTHELOT, *A. Spl.* 3, 368). — *Bildung.* Bei der Destillation von Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ mit Baryt (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 96) oder mit Kalk (SIMON). Bei der Destillation von zimmtsaurem Kupfer (HEMPEL, *A.* 59, 318). Bei anhaltendem Kochen der Zimmtsäure für sich. Beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Chlorwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,12), Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,35) oder Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 und 2 Thle. H_2O) auf 150—240° entsteht Distyrol $(C_8H_8)_2$ (ERLENMEYER, *A.* 135, 122). Beim Behandeln von Styron $C_6H_5.C_2H_2.CH_2.OH$ mit Natriumamalgam (mit 15 % Natrium), in Gegenwart von wenig Wasser (HATTON, HODGKINSON, *Soc.* 39, 319). Bei der trockenen Destillation von Drachenblut (GLÉNARD, BOUDAULT, *A.* 53, 325); bei der Destillation von Drachenblut mit Zinkstaub wird als Hauptprodukt Styrol erhalten (BÖTSCH, *M.* 1, 610). Beim Erhitzen von Phenyläthylbromid $C_6H_5.C_2H_4Br$ für sich (THORPE, *Z.* 1871, 130) oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali. Beim Erhitzen von Acetylen bis zur Schmelzhitze des Glases (BERTHELOT, *A.* 141, 181). Beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Aethylen durch ein roth glühendes Rohr (BERTHELOT, *A.* 142, 257). Entsteht, neben $C_6H_5.C_2H_4Br$ und $C_6H_4(C_2H_4Br)_2$, beim allmählichen Eintragen von 2 Thln. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 23 Thln. Benzol und 50 Thln. C_2H_3Br (HANRIOT, GILBERT, *J.* 1884, 561). — *Darstellung.* Durch Destillation von flüssigem Storax mit Wasser wird nur wenig Styrol erhalten. Besser ist es, Zimmtsäure anhaltend zu kochen (MILLER, *A.* 189, 339). — Man lässt Zimmtsäure 2—3 Tage lang mit, bei 0° gesättigter, Bromwasserstoffsäure stehen und versetzt die ausgeschiedene Bromhydrozimmtsäure mit Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion. Eine noch gröfsere (fast theoretische) Ausbeute wird beim Kochen der analog darzustellenden Jodhydrozimmtsäure mit Sodalösung erhalten (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 137). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 144—144,5° (i. D.) (FITTIG, BINDER). Spec. Gew. = 0,925 bei 0° (KRAKAU, *B.* 11, 1260); = 0,7926 bei 143°/4° (R. SCHIFF, *A*, 220, 93). Siedep.: 146,2° (i. D.); spec. Gew. = 0,9251 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0{,}0_395069 . t + 0{,}0_511580 . t^2 + 0{,}0_816704 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 69). Siedep.: 145,5°; spec. Gew. = 0,90595 bei 17°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84. Stark lichtbrechend (HOFMANN, BLYTH, *A.* 53, 294). Optisch inaktiv (BERTHELOT, *A.* 141, 378). Das aus Storax gewonnene Styrol ist infolge einer Bemengung (HOFF, *B.* 9, 5, u. 1339; KRAKAU) linksdrehend (BERTHELOT). Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Verwandelt sich beim Aufbewahren, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 300°, in festes Metastyrol. Verbindet sich direkt mit Chlor, Brom und Jod. Mit Letzterem nur, wenn es in Lösung ist, freies Jod polymerisirt das Styrol. Verbindet sich mit HBr zu ω-Bromäthylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2Br$. Koncentrirte Schwefelsäure führt das Styrol sofort in Metastyrol über. Wird durch verdünnte Salpetersäure oder Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt (BLYTH, HOFMANN). Verhalten des Styrols: BERTHELOT, *Bl.* 6, 295.

Distyrol $(C_8H_8)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von zimmtsaurem Calcium (ENGLER, LEIST, *B.* 6, 256) oder der Zimmtsäure für sich (MILLER, *A.* 189, 340). Beim Ueberleiten von Phenyldibromäthan $C_6H_5.C_2H_3Br_2$ über glühenden Kalk (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 494). — Tafeln. Schmelzp.: 117° (ENGLER, LEIST); 119° (RADZISZEWSKI; MILLER).

Ein flüssiges Distyrol $C_{16}H_{16} = C_6H_5.CH:CH.CH(CH_3).C_6H_5$ (?) entsteht, nach ERLENMEYER (A. 135, 122), beim Erhitzen von Zimmtsäure mit Salzsäure u. s. w. auf 150—240°. Entsteht, neben Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$, beim Kochen von Zimmtsäure mit Schwefelsäure (von 50%) (E. ERDMANN, *A.* 216, 187). — *Darstellung.* Siehe Distyrensäure. — Flüssig. Siedep.: 310—312° (ERDMANN). Spec. Gew. = 1,027 bei 0°; = 1,016 bei 15°. Dampfdichte = 7,1 (ber. = 7,2). Fluorescirt, frisch destillirt, blau; bei längerem Stehen verschwindet die Fluorescenz fast vollständig. Optisch-inaktiv. Zerfällt bei mehrstündigem Kochen für sich in Styrol, Toluol und Cumol (Isopropylbenzol). Nimmt direkt Brom auf. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch nur Benzoësäure.

Bromid $C_{16}H_{16}Br_2$. *Darstellung.* Man vermischt die Lösungen von Distyrol und

Brom in CS_2 (ERDMANN). — Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Sehr leicht löslich in Aether, CS_2 und Benzol, leicht in heifsem Alkohol, Eisessig und Ligroïn. Regenerirt mit Natriumamalgam Distyrol.

Metastyrol $(C_8H_8)x$. *Bildung.* Bei längerem Aufbewahren von Styrol, namentlich in der Wärme. Die Umwandlung erfolgt sofort beim Erhitzen im Rohr auf 200° (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 311). Auch beim Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung auf 100—120° geht Styrol in Metastyrol über, indem zugleich ein Salz $C_8H_9SO_3Na$ entsteht (MILLER, *A.* 189, 341). Fremde Beimengungen, namentlich Brom, Jod, Schwefel (KRAKAU), verhindern die Polymerisation des Styrols. Beim Uebergiefsen von Styrol mit koncentrirter Schwefelsäure (BERTHELOT, *Bl.* 6, 296). — Durchsichtige, glasartige Masse. Geruchlos. Bricht das Licht sehr stark. Optisch-inaktiv (HOFF, *B.* 9, 1339). Spec. Gew. = 1,054 bei 13° (SCHARLING, *A.* 97, 186). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Sehr wenig löslich in siedendem Aether. Wandelt sich bei der Destillation in Styrol um. Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitrometastyrol.

Styrolnatriumdisulfit $C_8H_9NaSO_3 = C_8H_8.NaHSO_3 = C_6H_5.CH(SO_3Na).CH_3$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben viel Metastyrol, beim Erhitzen von Styrol mit einer Natriumdisulfitlösung auf 100—120° (MILLER, *A.* 189, 340). — Tafeln, löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 306°.

Styrolchlorid $C_8H_8Cl_2 = C_6H_5.CHCl.CH_2Cl$ und **Dichlorstyrolchlorid** $C_8H_6Cl_4 = C_6H_5.CCl_2.CHCl_2$ s. Aethylbenzol Bd. II, S. 38.

Chlorstyrol C_8H_7Cl. 1. ω-Derivat $C_6H_5.CH:CHCl$. *Bildung.* Bei der Destillation von Styrolchlorid für sich oder besser über Aetzkalk (BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 310). Beim Erhitzen von ω-Dichloräthylbenzol $C_6H_5.CH_2.CHCl_2$ mit alkoholischem Kali auf 120° (FORRER, *B.* 17, 983). — Flüssig. Siedep.: 195,5—196,5° bei 715 mm (FORRER). Liefert bei starkem Erhitzen mit sehr koncentrirtem, alkoholischem Kali und darauf folgendem Destilliren mit Wasser Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$. Giebt mit KCN das Nitril der Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4$.

2. α-Derivat $C_6H_5.CCl:CH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Zimmtsäure mit Chlor, in alkalischer Lösung, oder mit Salzsäure und Kaliumchlorat (STENHOUSE, *A.* 55, 1; 57, 79). Beim Erhitzen von Phenylchlormilchsäure mit Wasser auf 200—220° (GLASER, *A.* 154, 166). $C_6H_5.C_3H_4ClO_3 = CO_2 + C_8H_7Cl + H_2O$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phenylchlormilchsäure (s. diese) (GLASER, *A.* 147, 80). Aus Acetophenonchlorid $C_6H_4.CCl_2.CH_3$ und alkoholischem Kali (FRIEDEL, *J.* 1868, 411; ERLENMEYER, *B.* 12, 1609). — Flüssig, riecht nach Hyacinthen. Siedep.: 199° bei 766 mm; 112° bei 40 mm. Spec. Gew. = 1,112 bei 23°. Wird durch Oxydationsmittel in Benzoësäure übergeführt. Alkoholisches Kali scheidet bei 200—250° kein Chlorkalium ab (G., *A.* 154, 164).

ωα-Dichlorstyrol $C_8H_6Cl_2 = C_6H_5.CCl:CHCl$. *Bildung.* Bei der Destillation von gechlortem Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Cl$ mit PCl_5 (DYCKERHOFF, *B.* 10, 120). — Flüssig. Siedep.: 221° (DYCKERHOFF, *B.* 10, 533). Verbindet sich mit Chlor zu Dichlorstyrolchlorid. Mit Brom entsteht eine in Blättchen krystallisirende Verbindung. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali scheidet sich KCl aus.

Styrolbromid $C_8H_8Br_2 = C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ s. Aethylbenzol Bd. II, S. 48.

Bromstyrolbromid $C_8H_7Br_3$ s. Bd. II, S. 48.

Bromstyrol C_8H_7Br. 1. ω-Derivat $C_6H_5.CH:CHBr$. *Bildung.* Beim Kochen von Styrolbromid $C_8H_8Br_2$ mit alkoholischem Kali (GLASER, *A.* 154, 168) oder beim Erhitzen desselben mit Wasser auf 190° (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 493). — Schweres Oel, von zu Thränen reizendem Geruche. Zersetzt sich bei der Destillation, selbst im Vakuum. Geht, beim Erhitzen mit alkolischem Kali auf 120°, in Acetenylbenzol C_8H_6 über. Beim Behandeln mit Kohlensäure und Natrium entsteht Zimmtsäure (?). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° entsteht Methylphenylketon $C_6H_5.CO.CH_3$ (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 32, 614).

2. α-Derivat $C_8H_7Br = C_6H_5.CBr:CH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Styrolbromid mit Kaliumacetat und absolutem Alkohol auf 150—160° (ZINCKE, *A.* 216, 290). Beim Kochen von Dibromhydrozimmtsäure $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit Wasser; beim Eintragen vom Brom in eine erwärmte, wässerige Lösung von zimmtsaurem Alkali; beim Erhitzen von Phenylbrommilchsäure $C_9H_9BrO_3$ mit Wasser auf 200° (GLASER, *A.* 154, 168). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei + 7°. Siedep.: 219—221° (i. D.). Destillirt nicht ganz unzersetzt (FITTIG, *A.* 185, 142). Siedep.: 150 bis 160° bei 75 mm (ZINCKE). Riecht nach Hyacinthen.

Dibromstyrol $C_8H_6Br_2$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Phenyltribompropionsäure mit Wasser (KENNICUTT, PALMER, *Am.* 5, 385). $C_6H_5.C_2HBr_3.CO_2H = C_8H_6Br_2 + CO_2 + HBr$. — Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 253—254°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Styroljodid $C_8H_8J_2$ s. Bd. II, S. 56.

Styrolnitrit $C_8H_8.N_2O_3$. *Darstellung.* Aus Styrol und HNO_2 (TÖNNIES, *B.* 13, 1849).

Nitrostyrol $C_8H_7NO_2 = C_6H_4(NO_2).C_2H_3$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Beim Eintragen von o-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ in überschüssige, heifse Sodalösung (EINHORN, *B.* 16, 2213). Das gebildete Nitrostyrol wird sofort mit Wasserdämpfen überdestillirt. — Oel. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei + 12 bis 13½°. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

2. m-Derivat. *Bildung.* Beim Kochen des Natriumsalzes der m-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure mit Wasser (PRAUSNITZ, *B.* 17, 597). Das erhaltene wässerige Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über $CaCl_2$ entwässert. — Gelbes, zimmtartig riechendes Oel. Erstarrt bei — 15° krystallinisch und schmilzt bei — 5°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Ligroïn und Eisessig. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

3. p-Derivat. *Bildung.* Beim Kochen von p-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure mit Wasser oder Sodalösung. Das Anhydrid der p-Nitrophenylmilchsäure $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO_2H$ zerfällt bei 100° in CO_2, H_2O und p-Nitrostyrol (BASLER, *B.* 16, 3005). Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 29°. Destillirt nicht unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in warmem Alkohol, Benzol, Ligroïn und noch leichter in Aether. Wandelt sich beim Stehen oder Erhitzen in einen unlöslichen Körper um. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

4. ω-Phenylnitroäthylen $C_6H_5.CH:CH(NO_2)$. *Bildung.* Beim Kochen von Styrol mit Salpetersäure (SIMON, *A.* 31, 269; BLYTH, HOFMANN, *A.* 53, 297). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Nitromethan und etwas $ZnCl_2$ auf 160° (PRIEBS, *A.* 225, 321). Beim Behandeln von Phenylisocrotonsäure $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$ mit rauchender Salpetersäure (H. ERDMANN, *B.* 17, 412). — *Darstellung.* Man leitet N_2O_3 in eine, auf 0° abgekühlte, Lösung von 5 g Styrol in 150 cm Aether, verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand mit Wasser (PRIEBS, *A.* 225, 328). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°. Siedet unter starker Zersetzung bei 250—260°. Riecht zimmtartig. Reizt die Augen zu Thränen und verursacht auf der Haut Blasen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, weniger leicht in Ligroïn. Ist im festen Zustande kaum löslich in Natron. Fällt man aber die alkoholische Lösung mit Wasser, so löst sich der Niederschlag auf Zusatz von Natron. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Kalilauge, unter Abscheidung von Benzaldehyd. Dieselbe Zerlegung erfolgt durch Wasser erst bei 150°. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure (3 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O) auf 85° entstehen CO, Hydroxylamin und Benzaldehyd (PRIEBS). $C_8H_7NO_2 + H_2O = CO + NH_2(OH) + C_7H_6O$. Beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 100° werden Phenylchloressigsäure $C_6H_5.CHCl.CO_2H$ und Hydroxylamin gebildet. Entwickelt beim Kochen mit Chlorkalklösung Chlorpikrin. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure. Bei den Reduktionen entweicht der Stickstoff als Ammoniak. Nimmt direkt Brom und Chlor, aber kein Jod auf. Bromwasserstoffgas wirkt nicht auf eine Lösung von Phenylnitroäthylamin in $CHCl_3$ ein; wendet man aber eine Lösung in Eisessig an, so werden NH_4Br und Harze gebildet. Wandelt sich am Lichte in eine isomere Modifikation um. Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von o- und p-Nitrophenylnitroäthylen.

5. Isophenylnitroäthylen $(C_8H_7NO_2)_x$. *Bildung.* Feuchte Krystalle von Phenylnitroäthylen wandeln sich bei längerem Liegen am Lichte allmählich in eine isomere Form um, die in Alkohol viel schwerer löslich ist, als Phenylnitroäthylen und daraus in atlasglänzenden, rhombischen Blättchen oder Nadeln krystallisirt (PRIEBS, *A.* 225, 340). Schmilzt allmählich zwischen 172 und 180° unter Gasentwickelung.

6. Nitrometastyrol $[C_8H_7(NO_2)]_x$. *Bildung.* Beim Auflösen von Metastyrol in kochender, rauchender Salpetersäure (BLYTH, HOFMANN). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Nitrophenylnitroäthylen $C_8H_6N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH:CH(NO_2)$. Beim Auflösen von Phenylnitroäthylen in rauchender Salpetersäure entstehen o- und p-Nitrophenylnitroäthylen von ungleicher Löslichkeit in Alkohol. Nitrirt man in der Kälte, so entsteht wesentlich das p-Derivat und in der Wärme mehr o-Derivat. Beide Körper nehmen direkt (2 At.) Brom auf (PRIEBS, *A.* 225, 347).

1. o-Derivat (ωo-Dinitrostyrol). *Darstellung.* Man trägt Phenylnitroäthylen in rauchende Salpetersäure ein, wobei man die Temperatur auf 25—30° hält, fällt mit Wasser und kocht den Niederschlag wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol (2 Vol. Alkohol, 1 Vol. Wasser) aus, wobei das p-Derivat ungelöst bleibt (PRIEBS, *A.* 225, 350). — Gelbe, gekrümmte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Lösungsmitteln leichter löslich als das p-Derivat. Liefert bei der Oxydation mit

$KMnO_4$ o-Nitrobenzoësäure. Löst sich, aus der alkalischen Lösung durch Wasser frisch gefällt, in Natronlauge.

2. m-Derivat (ωm-Dinitrostyrol). *Bildung.* Beim Eintragen von m-Nitrozimmtsäure in ein Gemisch aus 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 5 Thln. H_2SO_4, unterhalb 0° (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 233). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser und in Alkohol, leichter in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Nimmt direkt HBr auf. Liefert mit alkoholischem Kali die Verbindung $C_6H_4(NO_2).CH(OC_2H_5).CH(NO_2)K$, aus welcher Säuren wieder ωm-Dinitrostyrol fällen, die aber mit Brom das Derivat $C_6H_4(NO_2).CH(OC_2H_5).C(NO_2)Br_2$ liefert. Beim Erwärmen mit Vitriolöl zerfällt ωm-Dinitrostyrol in CO und m-Nitrobenzaldoxim $C_6H_4(NO_2).CH:N.OH$.

3. p-Derivat (ωp-Dinitrostyrol, p-Nitrophenyl-ω-Nitroäthylen). *Bildung.* Beim Lösen von p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäure in Wasser von 0° (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 224). $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H = C_6H_4(NO_2).CH:CH(NO_2) + CO_2$. Beim Eintragen von 1 Thl. Phenylnitroäthylen in 8 Thle. gut gekühlte, rauchende Salpetersäure (PRIEBS, *A.* 225, 348). — *Darstellung.* Man trägt p-Nitrozimmtsäure bei 0° in Salpeterschwefelsäure ein und fällt, nach beendeter Reaktion, mit Wasser (FR., M.). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 199°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den gewöhnlichsten Lösungsmitteln, am leichtesten noch in Eisessig und Aceton. Löst sich in kaustischen Alkalien, doch zersetzt sich die Lösung sehr bald. Aus der alkalischen Lösung wird, durch Bromwasser, die krystallisirte Verbindung $C_6H_4(NO_2).CH:CBr(NO_2)$ gefällt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100°, glatt aber stürmisch in CO, p-Nitrobenzaldehyd und Hydroxylamin. $C_8H_6N_2O_4 + H_2O = CO + C_6H_4(NO_2).CHO + NH_3O$. Liefert mit HBr ein öliges Additionsprodukt. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht p-Nitrobenzoësäure.

Chlornitrostyrol $C_8H_6ClNO_2$. 1. o-Nitrophenyl-ω-Chloräthylen $C_6H_4(NO_2).CH:CHCl$. *Bildung.* Entsteht, neben o-Nitrophenylchlormilchsäure, beim Eingiefsen einer wässerigen Lösung von unterchloriger Säure in eine Lösung von o-nitrozimmtsaurem Natrium (LIPP, *B.* 17, 1070). — Glänzende, gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°. Sehr leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

2. o-Nitrophenyl-α-Chloräthylen $C_6H_4(NO_2).CCl:CH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von 1 Thl. o-Nitroacetophenon mit 1,3 Thln. PCl_5 (GEVEKOHT, *A.* 221, 329). $C_6H_4(NO_2).CO.CH_3 + PCl_5 = C_8H_6ClNO_2 + POCl_3 + HCl$. — *Darstellung.* Man erwärmt das Gemisch gelinde und verjagt dann das Phosphoroxychlorid durch Erwärmen im Vakuum auf 100°, zuletzt unter Einleiten von trockener Luft. Den Rückstand destillirt man mit Wasser. — Hellgelbes Oel. Destillirt nicht unzersetzt.

3. p-Nitrophenyl-α-Chloräthylen $C_6H_4(NO_2).CCl:CH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitroacetophenon mit PCl_5 (DREWSEN, *A.* 212, 162). Man verjagt das gebildete Phosphoroxychlorid durch einen Luftstrom, destillirt den Rückstand mit Wasser und löst das überdestillirte Nitrophenylchloräthylen in kaltem Ligroïn. — Hellgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 63—64°. Schwer löslich in Wasser, leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

4. Phenylchlornitroäthylen $C_6H_5.CCl:CH(NO_2)$. *Bildung.* Beim Schütteln von, mit wenig Alkohol befeuchtetem, Phenylnitroäthylenchlorid $C_6H_5.CHCl.CHCl(NO_2)$ mit 10prozentiger Natronlauge (PRIEBS, *A.* 225, 345). Das mit Wasser gewaschene Produkt wird aus Ligroïn umkrystallisirt. — Goldgelbe, glänzende Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 48—49°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Phenylbromnitroäthylen $C_8H_6BrNO_2 = C_6H_5.CBr:CH(NO_2)$. *Bildung.* Aus Phenylnitroäthylenbromid und Natronlauge (von 10%) (PRIEBS, *A.* 225, 343). — Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67—68°. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, gefällt; der Niederschlag löst sich leicht in Natronlauge.

3. Kohlenwasserstoffe C_9H_{10}.

1. **Allylbenzol** (α-Phenylpropylen, α-Propenylbenzol, Benzoläthan) $C_6H_5.CH:CH.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Styron $C_6H_5.CH:CH.CH_2(OH)$ (RÜGHEIMER, *A.* 172, 129); beim Erhitzen von Styron mit Jodwasserstoffsäure (1,96) auf 180—200° (TIEMANN, *B.* 11, 670). Beim Einleiten von Bromdampf in, auf 150—160° erhitztes, Normalpropylbenzol und Destillation des gebildeten Bromids $C_6H_5.C_3H_6Br$ (RADZISZEWSKI, *J.* 1874, 393). Beim Kochen der Säure $C_{10}H_{11}BrO_2$ mit Soda (PERKIN, *J.* 1877, 381). Bei der Einwirknng von PCl_5 oder HCl auf Aethylphenylcarbinol (WAGNER, *Ж.* 16, 324). Beim Behandeln des entsprechenden Chlorderivates $C_6H_5.C_3H_6Cl$ mit alkoholischem Kali (ERRERA, *G.* 14, 507). — Flüssig. Siedep.: 164,5—165,5° bei 728 mm. Spec. Gew. = 0,924 bei 16° (RADZISZEWSKI).

Siedep.: 174—175°; spec. Gew. = 0,918 bei 15° (PERKIN). Siedep.: 174—175°; spec. Gew. = 0,9177 bei 0° (WAGNER). Siedep.: 178—180° (ERRERA). Wandelt sich, beim Kochen mit Natrium, in eine polymere Modifikation $(C_9H_{10})_2$ (?) um, die flüssig ist, unzersetzt gegen 330° siedet, sich in Aether, aber weniger in Alkohol, löst.

Bromid $C_9H_{10}Br_2$ s. Bd. II, S. 50.

Bromallylbenzol C_9H_9Br — s. Styron.

Phenylnitropropylen $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.CH:C(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzamid, bei 6stündigem Erhitzen von 10,6 Thln. Benzaldehyd mit 7,5 g Thln. Nitroäthan und 1,1 Thl. $ZnCl_2$ auf 130—140° (PRIEBS, *A.* 225, 354). Man destillirt das Produkt mit Wasser, wobei zunächst Nitroäthan und Benzaldehyd übergehen und dann krystallisirtes Phenylnitopropylen. — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen; die Dämpfe riechen nach Muskatnuss. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure. Unlöslich in Natronlauge; beim Kochen damit entsteht Benzaldehyd. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entsteht viel NH_4Cl. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf. Liefert mit HNO_3 zwei Nitroderivate.

Nitrophenylnitropropylen $C_9H_8N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. Phenylnitropropylen in 8 Thln. rauchender Salpetersäure bei 20—25° entstehen o- und p-Nitrophenylnitropropylen, welche man durch Auskochen mit verdünntem Alkohol trennt, in welchem das o-Derivat viel leichter löslich ist (PRIEBS, *A.* 225, 363).

1. o-Derivat. Hellgelbe Blättchen oder Täfelchen. Schmelzp.: 76—77°. Liefert mit $KMnO_4$ o-Nitrobenzoësäure.

2. p-Derivat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 114—115°. Liefert bei der Oxydation p-Nitrobenzoësäure.

2. **Isoallylbenzol** (Benzyläthylen) $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Benzol mit Allyljodid und Zinkstaub auf 100° (CHOJNACKI, *J.* 1873, 359; vgl. FITTIG, *A.* 172, 132). — Flüssig. Siedep.: 155°.

3. **p-Propenylbenzol** $C_6H_5.C(CH_3):CH_2$. **Sulfonsäure** $C_9H_{10}SO_3 = CH_2:C(CH_3).C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Die Salze der p-Oxypropylbenzolsulfonsäure $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_4.SO_3H$ gehen, beim Trocknen, in Salze der Propenylbenzolsulfonsäure über. Das Baryumsalz bei 140°, das Bleisalz schon bei 110° (R. MEYER, *A.* 219, 302). Die Salze der Propenylbenzolsulfonsäure nehmen direkt Brom auf.

Amid $C_9H_{11}NSO_2 = C_3H_5.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Beim Behandeln von oxypropylbenzolsulfonsaurem Kalium mit PCl_5 resultirt ein Chlorid, aus welchem, durch NH_3, Propenylbenzolsulfamid hervorgeht (MEYER). — Undeutlich krystallinische Flocken (aus Wasser). Schmelzp.: 152°.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{12}$.

1. **Phenylbutylen** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid, Allyljodid und Aether mit Natrium (ARONHEIM, *A.* 171, 225). — Flüssig. Siedep.: 176—178°; spec. Gew. = 0,901 bei 15,5°.

Bromid $C_{10}H_{12}Br_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CHBr.CH_2Br$ s. Bd. II, S. 51.

Nitrit $C_{10}H_{12}.N_2O_3$. *Bildung.* Beim Eintragen einer koncentrirten Kaliumnitritlösung in eine Eisessiglösung von Phenylbutylen (TÖNNIES, *B.* 11, 1511). — Geht bei der Reduktion in den Amidoalkohol $C_{10}H_{12}(NH_2)(OH)$ über.

Derselbe (?) Kohlenwasserstoff $C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_3$ (Phenylbutylen) entsteht bei der trocknen Destillation des Anhydrides $C_{12}H_{12}O_4$ der Phenylhomoitamalsäure $C_{12}H_{14}O_5$ (PENFIELD, *A.* 216, 125). $C_{12}H_{12}O_4 = 2CO_2 + C_{10}H_{12}$. — Flüssig. Siedep.: 176—177° (i. D.). Erstarrt nicht in der Kälte. Giebt ein flüssiges Bromid $C_{10}H_{12}Br_2$.

2. **Butenylbenzol** $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_3$. Siedep.: 186—187° (PERKIN, *J.* 1877, 382).

Bromid $C_{10}H_{12}Br_2$ s. Bd. II, S. 52.

Mit diesem Kohlenwasserstoff scheint das Phenylbutylen identisch zu sein, das RADZISZEWSKI (*B.* 9, 261) erhielt, als er Brom auf siedendes Normalbutylbenzol einwirken liefs und das Produkt $C_{10}H_{13}Br$ destillirte. — Siedep.: 186°. Schmelzpunkt des Bromids $C_{10}H_{12}Br_2$: 70—71° (vgl. Bd. II, S. 52).

3. **Isobutenylbenzol** $C_6H_5.CH:C(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (4 Thln.) Bittermandelöl mit (6 Thln.) Isobuttersäureanhydrid und (3 Thln.) isobuttersaurem Natron auf 150° (PERKIN, *Soc.* 35, 138), infolge von Zerlegung der zunächst gebildeten Phenyloxypivalinsäure (FITTIG, JAYNE, *A.* 216, 117). $C_{11}H_{14}O_3 = C_{10}H_{12} + CO_2 + H_2O$. — Siedep.: 184—186°. Wird von Chromsäure zu Benzoësäure und Essigsäure oxydirt. Verbindet sich direkt mit Brom.

Bromid $C_{10}H_{12}.Br_2$ s. Bd. II, S. 52.

4. **p-Allyltoluol** $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CH_3$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von $CH_3.C_6H_4.C_3H_6Cl$ (erhalten durch Chloriren von Cymol in der Hitze) mit alkoholischem Kali (ERRERA, *G.* 14, 283). — Flüssig. Siedep.: 192°. Bildet mit Brom ein unbeständiges Additionsprodukt. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ p-Toluylsäure. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,59) auf 200° entsteht nur sehr wenig eines Bromides, sondern wesentlich eine polymere Modifikation $(C_{10}H_{12})_2$, die bei 350° unzersetzt siedet und aus der Lösung in Aether, durch Alkoholzusatz, ausgefällt werden kann (E., *G.* 14, 505).

Polymere Modifikation (s. o.) p-Allyltoluol wandelt sich, bei längerem Aufbewahren oder mit $CaCl_2$ in Berührung, allmählich in eine amorphe Modifikation um, die sehr wenig löslich in Alkohol ist, etwas löslicher in Aether und leichter in $CHCl_3$ (ERRERA, *G.* 14, 283, 505). Geht bei der Destillation in p-Allyltoluol über.

5. **Kohlenwasserstoff** $C_{10}H_{12}$. Bleiben die flüchtigsten Antheile (Siedep.: 20—40°) der Destillationsprodukte von, bei Rothgluth zerlegtem, rohem Phenol einige Zeit stehen, so hinterlassen dieselben einen schwer flüchtigen Rückstand, den man abpreſst und im Vakuum rektificirt (ROSCOE, *Soc.* 47, 669). — Glänzende Krystallsterne. Schmelzp.: 32,9°; Siedep.: 63° bei 9 mm. Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. Dampfdichte = 4,5 (ber. = 4,6). Spec. Gew. = 1,012 bei 17,5°. Riecht campherartig. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff. Wird durch Erhitzen, im Rohr, auf 180° polymerisirt. Nimmt direkt Brom auf.

6. **Naphtalintetrahydrür** s. Naphtalin $C_{10}H_8$.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{14}$.

1. **Amenylbenzol** (Phenylamylen) $C_6H_5.C_5H_9$. *Bildung.* Bei der Destillation des Bromids $C_6H_5.C_5H_{10}Br$ (dargestellt durch Behandeln von Normalamylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ bei 150° mit Brom) (SCHRAMM, *A.* 218, 392). — Flüssig. Siedep.: 210—215°.

Bromid $C_{11}H_{14}Br_2$. Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 53–54° (SCHRAMM). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **Isoamenylbenzol** (Phenylisoamylen) $C_6H_5.C_5H_9$. *Bildung.* Bei der Destillation des Bromids $C_6H_5.C_5H_{10}Br$ (dargestellt durch Behandeln von Isoamylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ mit Brom bei 150°) (SCHRAMM, *B.* 218, 393). — Flüssig. Siedep.: 200,5 bis 201,5° bei 737 mm; spec. Gew. = 0,878 bei 16°.

Bromid $C_{11}H_{14}.Br_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—129° (SCHRAMM). Leicht löslich in Aether und Benzol, schwieriger in Alkohol. Entsteht auch beim Behandeln von Isoamylbenzol bei 150° mit (2 Mol.) Brom.

3. **Amenylbenzol** $C_6H_5.CH(C_2H_5).CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von gebromtem Diäthylphenylmethan $C_6H_5.CH(C_2H_5).C_2H_4Br$ mit viel Wasser oder mit alkoholischem Kali (DAFERT, *M.* 4, 621). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 173°; spec. Gew. = 0,8458 bei 23°. Nimmt direkt Brom auf. Wandelt sich sehr leicht (schon bei der Darstellung aus $C_{11}H_{15}Br$ und alkoholischem Kali) in Diamenylbenzol um. Wird von Chromsäuregemisch sehr schwer angegriffen. Mit CrO_3 und Eisessig entsteht leicht Benzoësäure.

Diamenylbenzol $(C_{11}H_{14})_2$. *Bildung.* Amenylbenzol wandelt sich beim Sieden in Diamenylbenzol um (DAFERT). — Flüssig. Siedep.: 208—212°; spec. Gew. = 0,9601 bei 23°. Dampfdichte = 10,2 (ber. = 10,1). Verbindet sich nicht direkt mit Brom. Liefert mit CrO_3 und Eisessig Benzoësäure und einen heftig riechenden, bei 164° schmelzenden Körper.

4. **Tolylbutylen** $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_3H_5$. *Bildung.* Aus m-Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$, Allyljodid und Natrium, in Gegenwart von Toluol (ARONHEIM, *B.* 9, 1790). — Flüssig. Siedep.: 195°.

Dibromid $C_{11}H_{14}.Br_2$. Flüssig (ARONHEIM).

5. **p-Vinylisopropylbenzol** (p-Isopropylstyrol) $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromhydrocumenylakrylsäure $C_{12}H_{15}BrO_2$ mit Sodalösung (PERKIN, *J.* 1877, 379). Bei der Destillation von Cumenylakrylsäure $C_{12}H_{14}O_2$ (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Flüssig. Siedep.: 203—204°; spec. Gew. = 0,8902 bei 15°. Polymerisirt sich beim Siedepunkt.

Bromid $C_{11}H_{14}Br_2$. Nadeln. Schmelzp.: 71° (PERKIN).

Eine polymere Modifikation des Vinylisopropylbenzols entsteht beim Erhitzen dieses Kohlenwasserstoffes auf 150° (P.). Es ist eine glasartige, durchscheinende Masse, die in hoher Temperatur wieder in gewöhnliches Vinylisopropylbenzol übergeht.

p-Isopropyl-o-Nitrostyrol $C_{11}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CH:CH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Nitrocumenyl-β-Brompropionsäure mit Sodalösung (EINHORN, HESS, *B.* 17, 2025). $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H = CO_2 + HBr + C_{11}H_{13}NO_2$. Man destillirt das Produkt mit Wasser und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Ziemlich unbeständig.

6. **Kohlenwasserstoff** $C_{11}H_{14}$ im Petroleum von Baku. *Darstellung.* Siehe den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ (S. 131). Das erhaltene Natriumsalz der Sulfonsäure $C_{11}H_{13}.SO_3Na$ wird mit konc. HCl auf 170° erhitzt (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 323). — Flüssig. Siedep.: 240°. Liefert mit Brom, schon in der Kälte, das Derivat $C_{11}H_{13}Br$.

Sulfonsäure $C_{11}H_{13}.SO_3H$. Das Natriumsalz löst sich leicht in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Aether gefällt.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{16}$.

1. **Phenylisohexylen** $C_6H_5.C_6H_{11}$. *Bildung.* Bei der Destillation des Bromids $C_6H_5.C_6H_{12}Br$ (dargestellt durch Behandeln von Isohexylbenzol mit Brom bei 150°) (SCHRAMM, *A.* 218, 395).

Bromid $C_6H_5.C_6H_{11}Br_2$. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 79—80° (SCHRAMM).

2. **Allylisopropylbenzol** $C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromhydrocumenylcrotonsäure $C_{13}H_{17}BrO_2$ mit Sodalösung (PERKIN, *J.* 1877, 380). — Siedep.: 229—230°; spec. Gew. = 0,890 bei 15°. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 160—200°.

Dibromid $C_{12}H_{16}Br_2$. Dünne Tafeln. Schmelzp.: 59° (PERKIN). Leicht löslich in kochendem Alkohol, Aether und Ligroïn. Wird von alkoholischem Kali rasch zersetzt.

3. **Kohlenwasserstoff** $(C_6H_8)_2$ (?). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$, bei der Einwirkung von Aethylbromid auf Benzolkalium (ABELJANZ, *B.* 9, 11). — Dickes, gelbes Oel. Siedep.: 222°. Riecht anisartig.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{18}$.

1. **Isopropylbutenylbenzol** $C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromhydrocumenylangelikasäure $C_{14}H_{19}BrO_3$ mit Soda (PERKIN, *J.* 1877, 381). — Siedep.: 242—243°; spec. Gew. = 0,8875. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 160—200°.

Bromid $C_{13}H_{18}Br_2$. Tafeln. Schmelzp.: 77° (PERKIN).

2. **β-Isopropylbutenylbenzol**. *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Thln.) Cuminaldehyd mit (3 Thln.) Isobuttersäureanhydrid und (1 Thl.) isobuttersaurem Natron auf 150° (PERKIN, *Soc.* 35, 141). — Siedep.: 234—235°; spec. Gew. = 0,889 bei 15°. Giebt ein flüssiges Dibromid.

8. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{22}$.

1. *Bildung.* Beim Behandeln des Kohlenwasserstoffes $C_{15}H_{24}$ (aus Nelkenöl) mit Brom (BECKETT, WRIGHT, *Soc.* [2] 14, 1). — Siedep.: 250—260°.
2. Aus **Santalal** — s. Santelöl.

9. Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{44}$.

Hydrocholesterilen. *Bildung.* Beim Behandeln von Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$ mit Natriumamalgam, in kochender, alkoholischer Lösung (WALITZKY, *Ж.* 8, 237). — Federbartartige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°.

B. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10}.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10} können aus den Karbüren C_nH_{2n-6} dargestellt werden, wenn man 2 At. Haloïd (Brom) in die Seitenkette des Karbürs einführt und sodann alles Haloïd durch alkoholische Kalilauge herausnimmt. $C_6H_5.CHBr.CH_2Br - 2HBr = C_6H_5.C \vdots CH$. Im Phenylacetylen $C_6H_5.C \vdots CH$ befindet sich — ganz wie im Acetylen — ein mit dreifach gebundenem Kohlenstoff verknüpftes Wasserstoffatom, und ist daher das Phenylacetylen dem Acetylen, in seinen Eigenschaften, sehr ähnlich. Wie dieses fällt es ammoniakalische Silber- und Kupferoxydullösungen. Wird das Wasserstoffatom in der Seitenkette des Phenylacetylens durch Alkyle vertreten, wie in $C_6H_5.C \vdots C.C_2H_5$, so entstehen homologe Karbüre C_nH_{2n-10}, denen natürlich die Fähigkeit abgeht, in Kupferoxydul- und Silberlösungen Fällungen hervorzurufen. Die Karbüre C_nH_{2n-10} nehmen direkt Haloïde und Haloïdsäuren auf.

1. Phenylacetylen (Acetenylbenzol) $C_8H_6 = C_6H_5.C:CH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Styrolbromid $C_8H_8.Br_2$ mit gepulvertem Aetzkali und Alkohol auf 120° (GLASER, *A.* 154, 155); ebenso aus dem Chlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ (aus Acetophenon und PCl_5) (FRIEDEL, *Z.* 1869, 124). Beim Erhitzen von Phenylpropiolsäure $C_6H_5.C:C.CO_2H$ mit Wasser auf 120° oder beim Glühen von phenylpropiolsaurem Baryum (GLASER). — *Darstellung.* Man destillirt das Chlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ über schwach rothglühendem Natronkalk, unter vermindertem Druck (MORGAN, *J.* 1876, 398). — Flüssig. Siedep.: 141,6° (i. D.); spec. Gew. = 0,94658 bei 0°; Ausdehnung $V_t = 1 + 0,0_397275 . t + 0,0_510587 . t^2 + 0,0_831491 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 70). Verbindet sich direkt mit 4 At. Brom. Wird von Salpetersäure oder koncentrirter Schwefelsäure verharzt; mit wasserhaltiger Schwefelsäure entsteht Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$. Liefert, wie Acetylen, Metallderivate (GLASER). — Oxydation des Phenylacetylens an der Luft: siehe die Kupferverbindung.

C_8H_5Na. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von 1 Vol. Phenylacetylen in 10 Vol. Aether. — Weißses Pulver. Entzündet sich an der Luft. Zerfällt mit Wasser in Natron und Phenylacetylen. Verbindet sich direkt mit CO_2 zu Phenylpropiolsäure. — $Cu_2(C_8H_5)_2$. *Bildung.* Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von Phenylacetylen mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung. — Hellgelber, flockiger Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen. Oxydirt sich beim Schütteln mit alkoholischem Ammoniak zu Diacetenylphenyl $C_{16}H_{10}$. — $2C_8H_5.Ag + Ag_2O$. Dicker, gallertartiger, weifser Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Verpufft oberhalb 100°.

Nitrophenylacetylen $C_8H_5NO_2 = C_6H_4(NO_2).C:CH$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Bei längerem Kochen von o-Nitrophenylpropiolsäure mit Wasser (BAEYER, *B.* 13, 2259). $C_6H_4(NO_2).C:C.CO_2H = CO_2 + C_6H_4(NO_2).C_2H$. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 81—82°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht stechend. Reichlich löslich in heifsem Wasser, Alkohol u. s. w. Liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelblichweifsen, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen voluminösen rothen Niederschlag, der beim Erhitzen schwach verpufft. Das Silbersalz regenerirt mit Aethyljodid wieder o-Nitrophenylacetylen (BAEYER, LANDSBERG, *B.* 15, 214). Beim Behandeln von o-Nitrophenylacetylen mit Zinkstaub und NH_3 entsteht eine flüchtige, ölige Base (Amidophenylacetylen), die ebenfalls Silber- und Kupferoxydullösungen fällt. Das Kupfersalz des o-Nitrophenylacetylens wird von rothem Blutlaugensalz und Kali zu Dinitrodiphenyldiacetylen $C_6H_4(NO_2).C_4.C_6H_4(NO_2)$ oxydirt. Atmosphärische Luft und Ozon wirken auf das Kupfersalz sehr langsam ein, $KMnO_4$ oder Jod gar nicht (BAEYER, *B.* 15, 51). o-Nitrophenylacetylen liefert beim Kochen mit Ammoniakdisulfitlösung eine Sulfitverbindung, welche von Zinkstaub und NH_3 in Indoxyl C_8H_7NO übergeführt wird.

Verbindung $C_{19}H_{12}N_2O_5 = [C_6H_4(NO_2).C:C]_2.CH.CO.CH_3$ (?). *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Behandeln eines Gemisches der Kupferverbindungen von o-Nitrophenylacetylen und Acetessigester mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (BAEYER, LANDSBERG, *B.* 15, 212). Das Reaktionsprodukt wird mit $CHCl_3$ extrahirt und die Chloroformlösung verdunstet. Erst krystallisirt Dinitrodiphenyldiacetylen aus, zuletzt die Verbindung $C_{19}H_{12}N_2O_5$, welche man wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe, warzenförmig vereinigte, mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich im Kapillarrohr bei etwa 165°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. Giebt mit $FeSO_4$ und Vitriolöl kein Indoïn (Unterschied vom Dinitrodiphenyldiacetylen). Liefert, beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure, einen rothen Körper, der aus $CHCl_3$ krystallisirt.

2. p-Derivat. *Bildung.* Beim Kochen von p-Nitrophenylpropiolsäure mit Wasser (DREWSEN, *A.* 212, 158). $C_6H_4(NO_2).C:C.CO_2H = CO_2 + C_6H_4(NO_2).C_2H$. Beim Kochen des Baryumsalzes der p-Nitrophenylbromakrylsäure mit Wasser (C. MÜLLER, *A.* 212, 133). $C_6H_4(NO_2).C_2HBr.CO_2H = CO_2 + HBr + C_6H_4(NO_2).C_2H$. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 149° (M.), 152° (D.). Riecht intensiv aromatisch nach Zimmt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig; sehr schwer in kaltem Wasser, ziemlich beträchtlich in heifsem. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Erzeugt in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen ziegelrothen Niederschlag, der beim Erhitzen ziemlich heftig verpufft.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$.

1. **Aethylphenylacetylen** $C_6H_5.C:C.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenylacetylennatrium $C_8H_5.Na$ und Aethyljodid bei 120—140° (MORGAN, *J.* 1876, 398). — Flüssig. Siedep.: 201—203°; spec. Gew. = 0,923 bei 21°. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei 150° zu $C_{10}H_{11}Br$.

2. **Phenylcrotonylen** $C_6H_5.C_4H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylbutylenbromid $C_{10}H_{12}.Br_2$ (das Phenylbutylen aus Benzylchlorid und Allyljodid) mit alkoholischem

Kali auf 175—180° (ARONHEIM, *A.* 171, 231). — Flüssig. Siedep.: 185—190°. Fällt nicht die Silberlösung.

3. **Naphtalindihydrür** $C_{10}H_{10}$ — s. Naphtalin $C_{10}H_8$.

3. Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{12}$. *Vorkommen.* Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, *A.* 234, 113). — Siedep.: 245—255°. Liefert mit Brom das Derivat $C_{11}H_{11}Br$.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{14}$.

1. **Butenylstyrol** $C_6H_5.C_2H_2.C_4H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (10 Thln.) Zimmtaldehyd mit (15 Thln.) Isobuttersäureanhydrid und (7,5 Thln.) isobuttersaurem Natrium auf 150° (PERKIN, *Soc.* 35, 141). — Siedep.: 248—249°. Leichter als Wasser. Oxydirt sich rasch. Bildet mit Pikrinsäure eine krystallinische Verbindung (?).

2. **Kohlenwasserstoff im Petroleum von Baku.** Durch Behandeln der bei 240 bis 250° siedenden Antheile des kaukasischen Petroleums mit rauchender Schwefelsäure erhielten MARKOWNIKOW und OGLOBLIN (*A.* 234, 111) verschiedene Sulfosäuren, welche sie durch Darstellung der Kalksalze trennten. Hierbei schied sich zunächst das Salz einer Säure $C_{13}H_{13}.SO_3H$ aus. Aus den in Wasser leichter löslichen Salzen schieden sich, beim Stehen der wässerigen Lösung, neue Krystallisationen ab, welche in Natriumsalze umgewandelt wurden. Durch Alkohol entzog man dem Gemenge das Salz $C_{11}H_{13}.SO_3Na$, während das Salz $C_{12}H_{12}(SO_3Na)_2$ ungelöst blieb.

Disulfonsäure $C_{12}H_{12}(SO_3H)_2$. — $Na_2.\bar{A} + 3H_2O$. Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem.

5. Phenanthrenoktohydrür $C_{14}H_{18}$ — s. Phenanthren $C_{14}H_{10}$.

6. Cholesterilen $C_{26}H_{42}$ oder $C_{25}H_{40}$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf Cholesterin entstehen fünf (?) isomere Cholesterilene (ZWENGER, *A.* 66, 5; 69, 347). — *Darstellung.* Man trägt in 60—70° warme Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, $^1/_2$ Vol. H_2O) Cholesterin ein und giebt dann noch Schwefelsäure hinzu, bis das Cholesterin weich und dunkelroth geworden ist. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen und mit Aether ausgekocht. Dabei bleibt α-Cholesterilen ungelöst, während β- und γ-Cholesterilen in Lösung gehen. Die ätherischen Filtrate fällt man mit Alkohol, löst den Niederschlag in Aether (wobei etwas α-$C_{26}H_{42}$ ungelöst bleibt) und lässt die ätherische Lösung langsam verdunsten. Erst krystallisirt β- und dann γ-$C_{26}H_{42}$.

α-Cholesterilen. Kleine, feine Nadeln (aus Terpentinöl). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. Schmilzt unter Gelbfärbung bei etwa 240°. Giebt mit koncentrirter Schwefelsäure eine bräunlich-rothe, harzige Verbindung, welche durch Aether oder Wasser leicht in ihre Bestandtheile zerlegt wird.

β-Cholesterilen. Blättchen. Schmelzp.: 255°. Spurenweise löslich in Alkohol. Ziemlich leicht löslich in warmem Aether. Verbindet sich mit Schwefelsäure zu einer dunkelrothen, harzigen, leicht zerlegbaren Masse.

γ-Cholesterilen. Gelbliches Harz. Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in kaltem Aether.

Cholesterin und Phosphorsäure (Z. *A.* 69, 347), Man kocht 1 Thl. Cholesterin mit 6—8 Thln. koncentrirter Phosphorsäure, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 137° gestiegen ist. Dann wäscht man mit warmem Wasser und zieht, durch Kochen mit Alkohol, a-Cholesteron aus.

a-Cholesteron. Rhombische Säulen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 68°. Destillirt fast unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol, viel leichter in heifsem, sehr leicht in Aether.

b-Cholesteron. Sehr feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 175°. Destillirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in warmem Aether, kaum löslich in Alkohol.

α-Cholesterilen, α- und β-Cholesteron, Campher und Terpentinöl geben mit HCl und $FeCl_3$ dieselbe Reaktion, wie Cholesterin (WEYL, Privatmittheilung).

Cholesterilen aus Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$. *Bildung.* Man kocht Cholesterylchlorid 8—10 Stunden lang mit Natriumalkoholat (WALITZKY, *Ж.* 8, 237). — Nadeln. Schmelzp.: 80°. Löslich in Aether, etwas löslich in Alkohol.

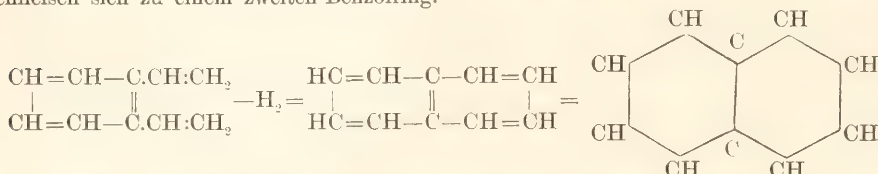
Cholesterilen aus Cholesterin und HJ. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cholesterin mit Jodwasserstoffsäure auf 100—200° (WALITZKY). — Durchsichtiges Harz. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Aether und daraus durch Alkohol fällbar. Liefert mit Brom die **Verbindung** $C_{26}H_{34}Br_8$, die in Alkohol und Aether fast unlöslich ist und sich beim Erhitzen schwärzt, ohne zu schmelzen.

7. Fichtelit $C_{40}H_{70}$. *Vorkommen.* Auf fossilen Fichtenstämmen in einem Torflager bei Redwitz im Fichtelgebirge (BROMEIS, *A.* 37, 304). — *Darstellung.* Das Holz wird zerkleinert, mit Aether ausgekocht und der Aether abdestillirt. Den Rückstand versetzt man mit Alkohol, fällt mit Bleizucker, entbleit das Filtrat mit H_2S und kühlt es auf 0° ab (CLARK, *A.* 103, 237). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 46°. Destillirt unzersetzt oberhalb 320°. Leichter als Wasser. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, äufserst leicht in Aether. Rauchende Salpetersäure wirkt in der Wärme heftig ein: es bilden sich Oxalsäure und ein rothes Oel. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht keine Sulfonsäure.

Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenen Fichtelit entstehen ölige Substitutionsprodukte $C_{40}H_{68}Cl_2$ und $C_{40}H_{66}Cl_4$ (CLARK). — Bei gleicher Behandlung mit Brom werden die öligen, rothen Bromderivate $C_{40}H_{69}Br$ und $C_{40}H_{68}Br_2$ erhalten.

C. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12}.

Die ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} und C_nH_{2n-10} entstehen durch Austritt von Wasserstoff aus der Seitenkette der Homologen des Benzols C_nH_{2n-6}. Entzieht man den Karbüren C_nH_{2n-10} noch 2 Atome Wasserstoff, so entsteht nicht etwa ein 6werthiger, ungesättigter, aromatischer Kohlenwasserstoff, sondern die Seitenketten schliefsen sich zu einem zweiten Benzolring.



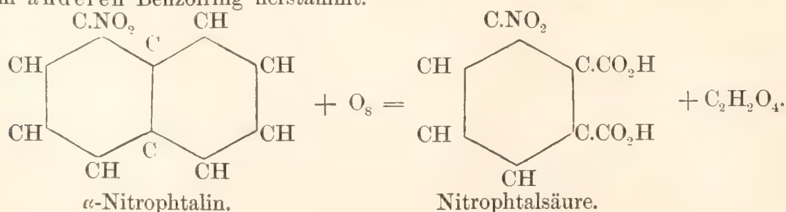
Es resultirt demnach ein gesättigter, aromatischer Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ — das Naphtalin —, welcher seiner Konstitution und Eigenschaften nach eine grofse Uebereinstimmung mit dem Benzol zeigt. Alle Benzolderivate, entstanden durch Austausch von Wasserstoff im Benzol gegen Haloïde, HO, NO_2, NH_2, Sauerstoff (Chinone), HSO_3, Alkyle, CO_2H, Hg u. s. w. finden sich, mit ganz analogen Eigenschaften, beim Naphtalin wieder. Nur in einem Punkte unterscheiden sich beide Körper sehr scharf: das Benzol ist keiner direkten Oxydation (die Chinonbildung ausgenommen) fähig, wie seine Homologen (Toluol u. s. w.), — das Naphtalin (und die Mehrzahl seiner Derivate) oxydirt sich leicht, indem durch Lostrennung zweier Kohlenstoffatome Phtalsäure $C_8H_6O_4$ (resp. deren Derivate) entstehen.

Zu den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-12} gehören, aufser dem Naphtalin und seinen Homologen, noch einige Wasserstoffadditionsprodukte von kohlenstoffreicheren Karbüren.

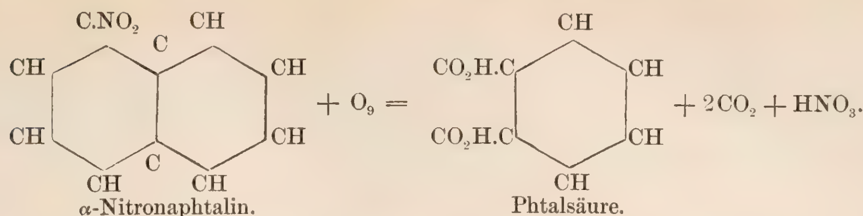
1. Naphtalin $C_{10}H_8$.

Literatur: BALLO. Das Naphtalin und seine Derivate (Braunschweig, 1870). — REVERDIN und NÖLTING. Ueber die Konstitution des Naphtalins und seiner Abkömmlinge. Genf, 1880.

Konstitution des Naphtalins. Die zuerst von ERLENMEYER (*A.* 137, 346) ausgesprochene Ansicht, dass das Naphtalin aus zwei Benzolkernen mit zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen zusammengesetzt sei, erklärt in befriedigender Weise alle am Naphtalin beobachteten Reaktionen. Der Beweis für diese Konstitution (GRAEBE, *A.* 149, 20) wird so geführt, dafs man in den Naphtalinderivaten je einen Benzolring durch Oxydation zerstört. Es bleiben dann immer zwei Kohlenstoffatome am anderen Benzolring haften, und man erhält daher Phtalsäure, resp. deren Derivate, d. h. stets Derivate einer und derselben zweibasischen Säure, deren Kern einmal aus dem einen, das andere Mal aus dem anderen Benzolring herstammt.



α-Nitrophtalin. Nitrophtalsäure.



α-Nitronaphtalin. Phtalsäure.

Je nach den Verhältnissen, unter welchen die Oxydation geleitet wird, kann aus Nitronaphtalin Nitrophtalsäure oder Phtalsäure gebildet werden. Man erhält hierbei genau dieselbe Nitrophtalsäure, welche auch beim Nitriren von Phtalsäure gebildet wird. Experimentell sind noch folgende Beweise durchgeführt worden.

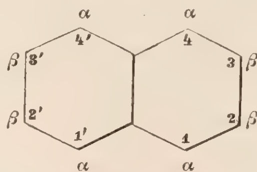
1. Dichlornaphtochinon $C_6H_4.C_4Cl_2O_2$ giebt bei der Oxydation Phtalsäure und beim Behandeln mit PCl_5 Tetrachlornaphtalin $C_6H_4.C_4Cl_4$, welches bei der Oxydation in Tetrachlorphtalsäure übergeht (GRAEBE, *A.* 149, 20).

2. Naphtalintetrachlorid $C_6H_4.C_4H_4Cl_4$ giebt bei der Oxydation Phtalsäure (LAURENT) und bei der trockenen Destillation α- und β-Dichlornaphtalin $C_6H_4.C_4H_2Cl_2$. Letzteres liefert bei der Oxydation Dichlorphtalsäure (ATTERBERG, *B.* 10, 547).

3. Chlornaphtalintetrachlorid $C_6H_4.C_4H_3Cl_5$, gebildet durch Addition von Chlor an Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ (WIDMANN, *Bl.* 28, 505), giebt bei der Oxydation Phtalsäure (LAURENT). Dasselbe Chlornaphtalin, mit Salpetersäure oxydirt, liefert Chlornitrophtalsäure (ATTERBERG, *B.* 10, 548). — Obiges Chlornaphtalintetrachlorid wird von alkoholischem Kali in HCl und Trichlornaphtalin $C_6H_4.C_4HCl_3$ gespalten, und dieses liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Trichlornitrophtalsäure (WIDMANN, *Bl.* 28, 511).

4. α-Nitronaphtalin geht bei der Oxydation in Nitrophtalsäure über (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 217). Reducirt man das Nitronaphtalin zu Naphtylamin, oxydirt dieses, so wird Phtalsäure gebildet (GRAEBE; REVERDIN, NÖLTING). Dasselbe Naphtylamin wird von salpetriger Säure in Dinitronaphtol und Dieses durch Oxydation in Phtalsäure übergeführt (MARTIUS, *Z.* 1868, 81).

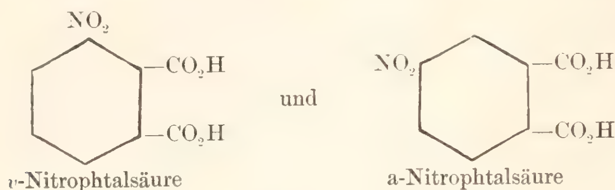
Wenn auch das Naphtalin sicher aus zwei symmetrischen Hälften zusammengesetzt ist, so sind doch alle acht Atome Wasserstoff nicht gleichartig. Es finden sich vielmehr zweimal je vier gleichwerthige Wasserstoffatome darin vor



Aus dem α-Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ entsteht nur ein Chlornitronaphtalin $C_{10}H_6Cl(NO_2)$, welches — durch Auswechselung von NO_2 gegen Cl — in ein Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$ übergeführt werden kann, in welchem das zweite Chloratom eine vollkommen analoge Stellung einnimmt, wie das erste Chloratom, also ein αα-Dichlornaphtalin ist (vgl. LIEBERMANN, *A.* 183, 254). Nun entstehen aber aus demselben α-Chlornaphtalin zwei isomere Chlordinitronaphtaline $C_{10}H_5Cl(NO_2)_2$, die beide in dasselbe Trichlornaphtalin übergeführt werden können, in welchem alle drei Chloratome dieselbe α-Stellung besitzen. Gäbe es blos drei gleiche α-Stellungen, so könnte es auch nur ein Chlordinitronaphtalin geben, weil dann eben die allein vorhandenen drei α-Stellen alle besetzt wären. Da es aber zwei Chlordinitronaphtaline giebt, so müssen offenbar vier gleichwerthige Stellen existiren (ATTERBERG, *B.* 9, 1736).

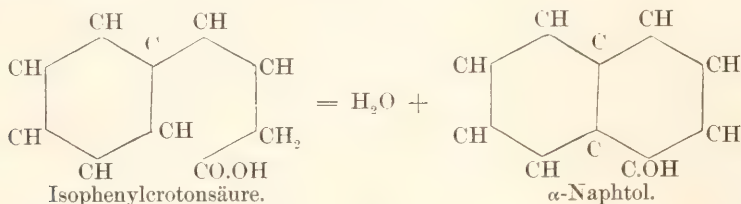
Das α-Nitronaphtalin kann direkt in α-Chlornaphtalin übergeführt werden, und dieses liefert ein Chlornitronaphtalin, aus welchem — durch Austausch von NO_2 gegen Cl — αα-Dichlornaphtalin entsteht. Das α-Nitronaphtalin giebt beim Nitriren zwei Dinitronaphtaline, die in zwei Dichlornaphtaline umgewandelt werden können, welche unter sich und vom αα-Dichlornaphtalin verschieden sind. Alle Chloratome dieser drei isomeren Dichlornaphtaline stehen in der α-Stellung. Weil die Dichlornaphtaline nun sämmtlich vom selben α-Nitronaphtalin abstammen, so enthalten sie jedenfalls ein Chloratom an einer und derselben Stelle, und es müssen für die übrigen drei Chloratome der drei Dichlornaphtaline also noch drei gleichwerthige Stellen vorhanden sein (ATTERBERG, *B.* 9, 1736 und *B.* 10, 549).

Dass die α-Stelle sich neben den gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen befindet, ergiebt sich aus folgenden Thatsachen (REVERDIN, NÖLTING, *B.* 13, 37). Phtalsäure giebt beim Nitriren zwei Nitrophtalsäuren, von denen die höher schmelzende (*v*) auch bei der Oxydation von α-Nitronaphtalin erhalten wird. Die niedriger schmelzende (a)-Nitrophtalsäure kann, durch Austauschen von NO_2 gegen OH, in eine Oxyphtalsäure übergeführt werden, für welche die unsymmetrische Konstitution, auf anderem Wege, nachgewiesen ist. Da nur zwei isomere Nitrophtalsäuren möglich sind:

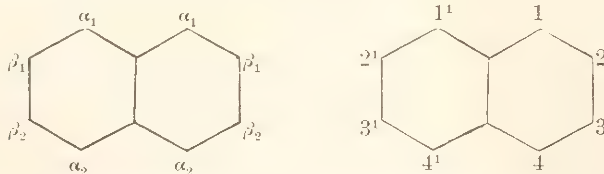


so bleibt für die v-Nitrophtalsäure nur die in der Figur angedeutete Konstitution übrig; d. h. die α-Stelle befindet sich neben den gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen.

Ein fernerer Beweis für die α-Stellung im Naphtalin ergiebt sich aus der Thatsache, dass Isophenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$, bei kurzem Sieden, in H_2O und α-Naphtol zerfällt (FITTIG, ERDMANN, *B.* 16, 43).



Weil nur je vier Wasserstoffatome im Naphtalin gleichwerthig sind, so ist die Zahl der isomeren Derivate hier viel bedeutender als beim Benzol. Schon die Monoderivate existiren in zwei Formen (α und β); werden zwei Wasserstoffatome durch dasselbe Radikal vertreten, so sind zehn isomere Verbindungen möglich. Um diese Isomerieverhältnisse zu bezeichnen, kann man die Buchstaben neben einander schreiben, wenn sich die substituirenden Gruppen in demselben Kerne befinden, und durch einen Strich trennen, wenn die Gruppen sich in verschiedenen Kernen befinden.



Dichlornaphtaline, in welchen sich beide Chloratome in der α-Stelle befinden, können demnach bezeichnet werden, als $\alpha_1\alpha_2$; $\alpha_1-\alpha_1$; $\alpha_1-\alpha_2$. Ebenso giebt es natürlich drei Dichlornaphtaline, in denen die Chloratome sich an β-Stellen befinden und vier Dichlornaphtaline mit Chloratomen an der α- und β-Stelle.

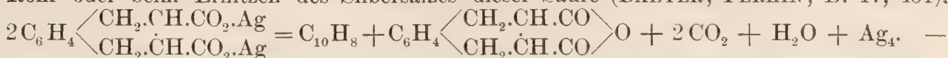
Werden drei Atome Wasserstoff im Naphtalin durch die gleichen Gruppen oder Elemente vertreten, so sind 14 isomere Verbindungen möglich, ferner 22 Tetraderivate, 14 Pentaderivate, 10 Hexaderivate, 2 Heptaderivate und 1 Oktoderivat.

Bei der direkten Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Naphtalin entsteht ausschliefslich ein α-Derivat und nur beim Auflösen von Naphtalin in Schwefelsäure entstehen gleichzeitig α- und β-Naphtalinsulfonsäure.

Vorkommen. Im Erdöle von Rangoon (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 232). — *Bildung.* Naphtalin ist ein sehr häufiges Zersetzungsprodukt organischer Verbindungen in der Hitze. Es bildet sich beim Durchleiten der Dämpfe von Alkohol (REICHENBACH, *Berz. Jahresb.* 12, 307), Aether, flüchtigen Oelen, Campher, Essigsäure u. s. w. durch glühende

Röhren (BERTHELOT, *J.* 1851, 437, 504). Ebenso aus Aethylen, Acetylen, Toluol, einem Gemenge von Benzoldampf und Acetylen u. s. w. (BERTHELOT, *Bl.* 7, 218, 278 u. 306). Es findet sich daher im Theer der Gasfabriken (KIDD, *Berz. Jahresb.* 3, 186). Es bildet sich ferner beim Durchleiten von Petroleum (LETNY, *B.* 11, 1210) oder Holztheer (ATTERBERG, *B.* 11, 1222) durch glühende, mit Kohlenstücken gefüllte, Röhren.

Synthese des Naphtalins. Beim Ueberleiten von Phenylbutylenbromid über glühenden Kalk (ARONHEIM, *A.* 171, 233). $C_6H_5.C_4H_7.Br_2 = C_6H_4.C_4H_4 + H_2 + 2HBr$. Beim Ueberleiten von Isobutylbenzol über erhitztes Bleioxyd (WREDEN, ZNATOWICZ, *B.* 9, 1606). $C_6H_5.C_4H_9 + O_3 = C_6H_4.C_4H_4 + 3H_2O$. Durch Erhitzen gleicher Moleküle Dimethylanilin und Brom auf 120°. $2C_6H_5.N(CH_3)_2 + 4Br = C_{10}H_8 + C_6H_5.NH_2 + NH_3 + 4HBr$. Auch beim Erhitzen von Monobromdimethylanilin mit Bromwasserstoff auf 180° wird etwas Naphtalin gebildet (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 11, 698). Beim Durchleiten des Anhydrids der Tetrahydronaphtalindicarbonsäure durch ein glühendes Rohr oder beim Erhitzen des Silbersalzes dieser Säure (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 451).



$$2C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH.CO_2.Ag\\CH_2.CH.CO_2.Ag\end{matrix}\right. = C_{10}H_8 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH.CO\\CH_2.CH.CO\end{matrix}\right\rangle O + 2CO_2 + H_2O + Ag_4.$$ —

Darstellung. Die bei 180—220° siedenden Antheile des Steinkohlentheers werden abgepresst, mit Natronlauge und dann mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und hierauf mit Wasserdämpfen destillirt. — Zur Reinigung erhitzt man das Naphtalin wiederholt mit kleinen Mengen Vitriolöl auf 180° und destillirt jedesmal mit Wasser (STENHOUSE, GROVES, *B.* 9, 683). — Hängen dem Naphtalin Spuren von Phenolen an, so röthet es sich sehr bald. Um diese Beimengungen zu entfernen, schmilzt man das Naphtalin mit Schwefelsäure (von 66° B.), setzt 5% vom Gewicht des Naphtalins Braunstein hinzu und erhitzt 15—20 Minuten lang im Wasserbade. Dann wäscht man das Produkt mit Wasser und Natron und destillirt es (LUNGE, *B.* 14, 1756).

Darstellung im Grofsen: VOHL, *J. pr.* 102, 29; vgl. BALLO, *J.* 1871, 755.

Prüfung. Man schmilzt in einem Porzellantiegel 1,5 g $SbCl_3$ und trägt allmählich kleine Mengen Naphtalin ein. Bei unreinem Naphtalin tritt eine Rothfärbung ein, bei reinem nicht (SMITH, *B.* 12, 1420). — Trägt man in eine Chloroformlösung von Naphtalin völlig trockenes Aluminiumchlorid ein und erwärmt, so färbt sich die Lösung, im Momente der Entwickelung von HCl, intensiv grünblau (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1532).

Blättchen oder monokline Tafeln (GROTH, *J.* 1870, 4). Schmelzp.: 79,2° (KOPP, *A.* 95, 329); 80,06° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27).

Siedepunkte des Naphtalins (CRAFTS, *Bl.* 39, 282):

215,7°	bei 720,39 mm	217,3°	bei 747,10 mm
215,9°	„ 723,69 „	217,5°	„ 750,50 „
216,1°	„ 727,0 „	217,6°	„ 752,20 „
216,3°	„ 730,31 „	217,8°	„ 753,90 „
216,5°	„ 733,65 „	218°	„ 759,02 „
216,7°	„ 736,99 „	218,21°	„ 760,74 „
216,9°	„ 740,35 „	218,3°	„ 764,18 „
217,1°	„ 743,72 „	218,5°	„ 767,63 „

Spec. Gew. = 1,145 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613); 1,1517 bei 15° (VOHL); im flüssigen Zustande = 0,9774 bei 79,2° (KOPP), = 0,9628 bei 99°/0° (ALLUARD, *A.* 113, 159). Spec. Gewicht bei t° (im flüssigen Zustande) = 0,9777 — $0,0_3 2676$ (t — 80) — $0,0_4 59538$ $(t - 80)^2$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 261); = 0,982 bei 79°/0° (LOSSEN, ZANDER, *A.* 225, 111). Vol. bei t° (bei 79° = 1) = 1 + $0,0_3 82314$ (t — 79) + $0,0_6 4155$ $(t - 79)^2$ + $0,0_8 39971$ (t — 79) . t^3 (LOSSEN, ZANDER). Spec. Gew. = 0,96208 bei 98,4°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84. Molekularbrechungsvermögen = 78,08 (ber. = 60,40) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Verbrennungswärme für 1 g = 9,295 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 295).

Riecht gewürzhaft. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. — 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 31,94 Thle.; 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei 15° 5,29 Thle. Naphtalin (BECHI, *B.* 12, 1978). Bei Siedehitze in Toluol und absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Sehr leicht löslich in Aether. — Naphtalin, durch eine mit Kohlenstücken gefüllte, rothglühende Röhre geleitet, liefert etwas Dinaphtyl $(C_{10}H_7)_2$. Leichter entsteht dieser Kohlenwasserstoff (in drei isomeren Formen) beim Durchleiten von Naphtalin mit Antimonchlorür oder mit Zinnchlorid durch ein glühendes Rohr. Beim Erhitzen von Naphtalin mit 20% $AlCl_3$ auf 100—160° entstehen Isodinaphtyl u. a. Körper; mit überschüssigem Aluminiumchlorid werden Benzol und Naphtalinhydrüre gebildet (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 39, 195). Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Naphtalin und $C(NO_2)Cl_3$ und Behandeln des Produktes mit Wasser entsteht Trinaphtylcarbinol

$(C_{10}H_7)_3.C(OH)$. — Bei der Oxydation von Naphtalin durch $KMnO_4$, Chromsäuregemisch (LOSSEN, *A.* 144, 71) oder verdünnte Salpetersäure bei 130° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 215) entsteht Phtalsäure. Beim Behandeln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entstehen Phtalsäure und Dinaphtyl (LOSSEN). Ein Gemisch von Essigsäure und CrO_3 oxydirt zu Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$, während mit Chromylchlorid CrO_2Cl_2 Dichlornaphtochinon entsteht. Chlor verbindet sich mit Naphtalin zunächst direkt zu $C_{10}H_8Cl_2$ und $C_{10}H_8Cl_4$ und wirkt dann substituirend. Brom erzeugt sofort gebromtes Naphtalin. Unterchlorige Säure verbindet sich mit Naphtalin zu Naphtendichlorhydrin $C_{10}H_{10}Cl_2O_2$. ClO_2 liefert drei isomere Dichlornaphtaline (HERMANN, *A.* 151, 79). Beim Durchleiten von Cyan und Naphtalindampf durch ein glühendes Rohr entsteht α-Naphtoësäurenitril. Aus Naphtalin und Bromcyan entsteht bei 250° nur Bromnaphtalin (MERZ, WEITH, *B.* 10, 756). Beim Erhitzen von Naphtalin mit Chlorschwefel werden HCl und Dichlornaphtalin gebildet (LAURENT, *A.* 76, 301). Verhalten von Naphtalin gegen Jod bei 250°: BLEUNARD, VRAU, *J.* 1882, 428. Beim Behandeln mit NO_2 entstehen Mono- und Dinitronaphtalin; wirkt die Untersalpetersäure bei 100° auf Naphtalin ein, so werden noch zwei flüchtige Körper gebildet, von denen der eine: **Tetraoxynaphtalin** $C_{10}H_8O_4$ bei 225° schmilzt, farnkrautähnliche Krystalle bildet und sich wenig in Benzol löst, der andere: **Naphtodichinon** $C_{10}H_4O_4$ bei 131° schmilzt, lange, glänzende Prismen bildet und sich leicht in Benzol löst (LEEDS, *Am. Chem.* 2, 283). Beim Erhitzen von Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erfolgt Wasserstoffaddition und Bildung der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$ bis $C_{10}H_{20}$.

Absorptionsspektrum der Naphtalinlösungen: HARTLEY, *Soc.* 39, 161.

Additionsprodukte. Naphtalinkalium $C_{10}H_8.K_2$. *Darstellung.* Man schmilzt Naphtalin mit Kalium und zieht das unverbundene Naphtalin mit Benzol aus (BERTHELOT, *Z.* 1868, 720). — Schwarzes Pulver. Zersetzt sich mit Wasser in Kalihydrat und einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{10}$ (?). — $3SbCl_3.2C_{10}H_8$. Scheidet sich in monoklinen Tafeln aus, wenn man 3 Thle. $SbCl_3$ mit 2 Thln. Naphtalin zusammen schmilzt (W. SMITH, DAVIS, *Soc.* 41, 411). Sehr zerfliefslich.

m-Dinitrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_4(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Lösungen der Komponenten in Benzol (nicht in Alkohol) (HEPP, *A.* 215, 379). — Dicke, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 52—53°. Verliert an der Luft bald Naphtalin.

p-Dinitrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_4(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Naphtalin in einer alkoholischen Lösung von p-Dinitrobenzol (HEPP). - Lange, feine, weifse Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol. Hinterlässt beim Kochen mit Wasser p-Dinitrobenzol.

Trinitrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Auflösen äquivalenter Mengen beider Körper in kochendem Alkohol (HEPP). — Sehr lange, feine, weifse Nadeln. Schmelzp.: 152°. Verliert bei gewöhnlicher Temperatur und beim Umkrystallisiren aus Alkohol Naphtalin.

(a-)Chlor-m-Dinitrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3Cl(NO_2)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° (WILLGERODT, *B.* 11, 603). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge.

Chlortrinitrobenzolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_2Cl(NO_2)_3$. Lange, platte, kanariengelbe Nadeln. Schmelzp.: 95—96° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

(a-)m-Dinitrotoluolnaphtalin $C_{10}H_8.C_7H_6(NO_2)_2$. Gleicht der Verbindung mit m-Dinitrobenzol. Schmelzp.: 60—61° (HEPP, *A.* 215, 380).

α-Trinitrotoluolnaphtalin $C_{10}H_8.C_7H_5(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von α-Trinitrotoluol mit Naphtalin (HEPP). — Nadeln. Schmelzp.: 97—98°.

β-Trinitrotoluolnaphtalin $C_{10}H_8.C_7H_5(NO_2)_3$. Gelblichweise Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100° (HEPP).

γ-Trinitrotoluolnaphtalin $C_{10}H_8.C_7H_5(NO_2)_3$. Feine, gelblichweifse Nadeln. Schmelzp.: 88—89° (H.).

Trinitroanilinnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. Dicke, orangegelbe Säulen. Schmelzp.: 168—169° (LIEBERMANN, PALM).

m-Dinitrophenolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_4(NO_2)_2O$. Gelbe Nadeln (GRUNER, *Z.* 1868, 213).

Pikrinsaures Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$ (FRITZSCHE, *J.* 1857, 456). Goldgelbe Nadeln. Monokline Krystalle (aus Aether) (BODEWIG, *J.* 1879, 376). Schmelzp.: 149°. Molekularbrechungsvermögen = 156,4 (ber. = 130,4) (KANONNIKOW, *Ж.* 15, 477). Löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Wird beim Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt.

β-Trinitrophenolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 72—73° (HENRIQUES, *A.* 215, 332). Recht leicht löslich in Alkohol.

γ-Trinitrophenolnaphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100° (HENRIQUES). In Alkohol viel schwerer löslich als die β-Verbindung.

Trinitro-o-Kresolnaphtalin $C_{10}H_8.C_7H_5(NO_2)_3O$. Gelbliche Nädelchen (aus Aceton). Erweicht bei 102° und schmilzt bei 106° (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 271).

Trinitro-m-Kresolnaphtalin $C_{10}H_8.C_7H_5(NO_2)_3O$. Feine, citronengelbe Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 126—127° (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1862). Wird durch Wasser sofort zersetzt.

Dinitrothiophennaphtalin $C_{10}H_8.C_4H_2(NO_2)_2S$. Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 50° (ROSENBERG, *B.* 18, 1778). Wird durch kalte Kalilauge zerlegt.

Naphtalindihydrür $C_{10}H_{10}$. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (BERTHELOT, *Bl.* 9, 288). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure (BERTHELOT). Nach GRÄBE und GUYE (*B.* 16, 3032) entsteht aus Naphtalin und HJ kein Naphtalindihydrür, wohl aber erhält man diesen Körper beim Versetzen einer Lösung von Naphtalintetrahydrür in CS_2 mit (etwas mehr als 2 At.) Brom. — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 8—10° (G., G.). Siedep.: 212° (G., G.). Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure. Brom wirkt heftig und unter Entbindung von HBr ein. Geht beim Erhitzen bis auf Rothgluth zum Theil wieder in Naphtalin über.

Dasselbe (?) Naphtalindihydrür entsteht beim Glühen von Dihydronaphtoësäure $C_{11}H_{10}O_2$ mit Natronkalk (PECHMANN, *B.* 16, 517). — Nach Naphtalin riechende Flüssigkeit. Siedep.: 199—200°.

Tetrahydrür $C_{10}H_{12}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Naphtalin mit PH_4J auf 170—190° (BAEYER, *A.* 155, 276). — *Darstellung.* Man erhitzt je 10 g Naphtalin, 3 g Phosphor und 9 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) 6—8 Stunden lang auf 215—225° (GRAEBE, GUYE, *B.* 16, 3028; vgl. GRAEBE, *B.* 5, 678). Trennung des Tetrahydrürs vom Naphtalin s. Tetrahydrürnaphtalinsulfonsäure. — Wenig penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 205° (i. D.). Spec. Gew. = 0,981 bei 12,5°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Oxydirt sich beim Stehen an der Luft. Zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Wasserstoff und Naphtalin. Wird von saurer Chamäleonlösung oder verdünnter Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt Pikrinsäure. Brom wirkt substituirend und liefert ein Produkt, das bei der Destillation in HBr, Naphtalin und Naphtalindihydrür $C_{10}H_{10}$ zerfällt.

Sulfonsäure $C_{10}H_{11}.SO_3H$. *Darstellung.* Bei 3stündigem Erwärmen von 1 Thl. Naphtalintetrahydrür in 3—4 Thln. Vitriolöl auf 40° (GRAEBE; GRAEBE, GUYE, *B.* 16, 3030). — Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Versetzt man 1 Thl. der Sulfonsäure mit 3—4 Thln. Vitriolöl, das vorher mit $^1/_3$ seines Gewichtes Wasser verdünnt wurde, erhitzt auf 175°, und leitet Wasserdampf ein, so erfolgt Spaltung in H_2SO_4 und Naphtalintetrahydrür. Da Naphtalinsulfonsäure auf dieselbe Weise, schon bei einer niedrigeren Temperatur (160°) zerlegt wird, so kann dieses Verhalten zur Trennung des Naphtalins vom Naphtalintetrahydrür benutzt werden (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 42, 66). — $Na.C_{10}H_{11}SO_3 + H_2O$. Tafeln. Ziemlich reichlich löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ oder $+ 1^1/_2 H_2O$. Tafeln, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

Hexahydrür $C_{10}H_{14}$. *Darstellung.* Je 4 g Naphtalin werden mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) und $^1/_2$ g rothem Phosphor 55 Stunden lang auf 245° erhitzt (WREDEN, ZNATOWICZ, *Ж.* 9, 183). Man erhitzt je 6,7 g Naphtalin mit 3 g rothem Phosphor und 9—10 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) 8—10 Stunden lang auf 240 bis 250° (GRAEBE, GUYE, *B.* 16, 3032; vgl. AGRESTINI, *G.* 12, 495). — Flüssig. Siedep.: 199,5—200° (i. D.) (G., G.). Spec. Gew. = 0,952 bei 0°; = 0,934 bei 23°/0° (WREDEN, ZNATOWICZ). Spec. Gew. = 0,9419 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) = $1 + 0,0_37983 . t + 0,0_670012 . t^2 + 0,0_814737 . t^3$ (LOSSEN, ZANDER, *A.* 225, 112). Siedep.: 204,5—205,5° (i. D.); Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84. Absorbirt Sauerstoff aus der Luft. Wird von rauchender Salpetersäure heftig angegriffen. Liefert mit rauchender Schwefelsäure zwei Disulfonsäuren. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Wird von Brom, schon in der Kälte, lebhaft angegriffen unter Einwirkung von HBr und Bildung eines nicht flüchtigen Bromproduktes, welches beim Kochen mit alkoholischem Kali ein bei 269—270° siedendes Oel $C_{10}H_9Br$ abscheidet.

Disulfonsäuren $C_{10}H_{12}(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 40 g Hexahydronaphtalin in ein Gemisch aus 200 g rauchender Schwefelsäure und 200 g SO_3 entstehen zwei Disulfonsäuren, die man durch Darstellung der Kaliumsalze trennt. Das Salz der α-Säure ist in kochendem Alkohol löslich, jenes der β-Säure nicht (AGRESTINI, *G.* 12, 496).

1. α-Säure. $K_2.C_{10}H_{12}S_2O_6$ (bei 105°). Warzen. Löslich in Alkohol.
2. β-Säure. $K_2.C_{10}H_{12}S_2O_6 + 1^1/_2H_2O$. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Oktohydrür $C_{10}H_{16}$. *Bildung.* Wie bei Tetrahydronaphtalin (WREDEN, ZNATOWICZ).

— *Darstellung.* Man erhitzt je 5 g Naphtalin mit 9 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor 15—20 Stunden lang auf 260—265° (GUYE, *Dissert.* Genf [1884] 62). — Flüssig. Siedep.: 185—190°; spec. Gew. = 0,910 bei 0°, = 0,892 bei 22°/0°. Riecht nach Terpentinöl. Absorbirt Sauerstoff aus der Luft.

Dekahydrür $C_{10}H_{18}$. *Darstellung.* Je 4 g Naphtalin werden mit 20 ccm HJ (bei 0° gesättigt) und $^1/_2$ g rothem Phosphor 36 Stunden lang auf 260° erhitzt (WREDEN, *Ж.* 8, 149). — Flüssig. Siedep.: 173—180°; spec. Gew. = 0,851 bei 0°, = 0,837 bei 19° 0°. Wird von Salpeterschwefelsäure (1 Vol. rauchende Salpetersäure, 2 Vol. Schwefelsäure), bei gewöhnlicher Temperatur, nicht angegriffen. In der Wärme wirkt rauchende Salpetersäure heftig ein. Alkalische Chamäleonlösung oder Chromsäuregemisch oxydiren zu CO_2 und Essigsäure.

Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$. *Darstellung.* Je 3 g Naphtalin werden mit 45 ccm HJ (bei 0° gesättigt) 48 Stunden lang auf 280° erhitzt (WREDEN, *A.* 187, 164). — Flüssig. Siedep.: 153—158°; spec. Gew. = 0,802 bei 0°; = 0,788 bei 23°/0°). Riecht wie die Petroleumkohlenwasserstoffe. Wird von Salpeterschwefelsäure, in der Kälte, nicht angegriffen. Bei längerem Stehen mit rauchender Schwefelsäure entweicht SO_2. Brom wirkt in der Kälte nur langsam ein unter Entwickelung von HBr.

Die Haloïdadditionsprodukte des Naphtalins sind nach den Chlor-, resp. Bromsubstitutionsprodukten abgehandelt.

Dichlornaphthydrenglykol $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_8(HClO)_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von 3 Thln. Naphtalintetrachlorid mit 100 Thln. Wasser (GRIMAUX, *Bl.* 18, 207). $C_{10}H_8.Cl_4 + 2H_2O = C_{10}H_8(HClO)_2 + 2HCl$. — Kleine Krystalle (aus wässerigem Alkohol); undeutliche, grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 155—156° (GRIMAUX, *J.* 1872, 423). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 30 Thln. kochendem Wasser; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Destilliren mit Salzsäure, in Chlornaphtol und Salzsäure $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_7Cl.O + HCl + H_2O$; dabei entstehen zunächst Krystalle von $C_{10}H_9Cl_3O$ (?). Verkohlt gröfstentheils bei der Destillation für sich, indem zugleich etwas Chlornaphtol entsteht. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird alles Chlor als HCl eliminirt, und es entsteht Hydronaphtochinon $C_{10}H_6(OH)_2$ (?). Geht beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure in Phtalsäure über. Wird von Zink und Schwefelsäure glatt in α-Naphtol übergeführt (GRIMAUX, *Bl.* 19, 396).

Diacetat $C_{14}H_{14}Cl_2O_4 = C_{10}H_8Cl_2.(C_2H_3O_2)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 130—131°. Löslich in Alkohol und Aether (GRIMAUX).

Dibenzoat $C_{24}H_{18}Cl_2O_4 = C_{10}H_8Cl_2.(C_7H_5O_2)_2$. Kleine Krystalle. Schmelzp.: 148 bis 150° (GRIMAUX). Löslich in Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{10}H_8Cl_2O_2 = C_{10}H_8(ClO)_2$. *Bildung.* Bei 48stündigem Kochen von Naphtalintetrachlorid mit einer verdünnten Lösung von Silbernitrat oder mit 30 Thln. einer 2procentigen Salpetersäure (GRIMAUX, *Bl.* 18, 211). — Kleine, hexagonale Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 195—196°. Fast unlöslich in Wasser.

Naphtendichlorhydrin $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_8(HClO)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Naphtalin in überschüssige, ziemlich koncentrirte Unterchlorigsäurelösung (NEUHOFF, *A.* 136, 342). Man lässt 24 Stunden lang stehen, sättigt dann die Lösung mit NaCl und schüttelt mit Aether aus. — Prismen. Schmilzt in niederer Temperatur. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien sehr leicht zersetzt in HCl und Naphtenalkohol.

Naphtenalkohol $C_{10}H_{12}O_4 = C_{10}H_8(OH)_4$. *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von Naphtendichlorhydrin in wässerigem Alkohol mit (3—4 Mol.) Kali, säuert die filtrirte Lösung mit HCl an, giebt NaCl hinzu und schüttelt mit Aether aus (NEUHOFF). $C_{10}H_8(ClHO)_2 + 2KOH = 2KCl + C_{10}H_8(OH)_4$. — Prismen. Bräunt sich sehr rasch an der Luft. Nicht flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien; die ammoniakalische Lösung wird durch Blei- und Silberlösung gefällt. Giebt bei der Oxydation mit sehr verdünnter Salpetersäure Naphtoxalsäure $C_{10}H_8O_6$. Beim Erhitzen mit HJ entsteht Naphtalin. — $Pb_2.C_{10}H_8O_4$ (bei 100°) Niederschlag; zieht an der Luft CO_2 an.

Sulfonsäure $C_{10}H_{12}S_2O_{10}$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Naphtenalkohol in (4 Thln.) Vitriolöl (NEUHOFF). — Die Salze sind leicht löslich. Ihre Lösungen färben sich beim Stehen gelbroth. — $Ca.C_{10}H_{10}S_2O_{10}$. Prismen.

Substitutionsprodukte des Naphtalins. **Chlornaphtalin** $C_{10}H_7Cl$. 1. α-Monochlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtalinchlorid $C_{10}H_8.Cl_2$ mit alkoholischem Kali oder beim Erhitzen desselben für sich (LAURENT, *A.* 8, 13; FAUST, SAAME, *A.* 160, 68). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf α-Naphtalinsulfonsäure (CARIUS, *A.* 114, 145), α-Nitronaphtalin (DE KONINCK, MARQUART, *B.* 5, 11). Beim Erhitzen

von mit Chlor gesättigtem α-Nitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 317 u. 927). Aus α-Diazonaphtalinchlorid $C_{10}H_7.N_2Cl$ und HCl (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* 18, 1939). — *Darstellung.* Man leitet (1 Mol.) Chlor durch kochendes Naphtalin und fraktionnirt das Produkt (RYMARENKO, *Ж.* 8, 141). — Flüssig. Siedep.: 250—252° (F., S.); 260° (CARIUS); 263° (ATTERBERG, *Bl.* 28, 509). Spec. Gew. = 1,2028 bei 6,4° (CARIUS); 1,2025 bei 15° (DE K., M.); 1,1881 bei 16° (RYMARENKO). Beim Kochen einer Lösung von α-$C_{10}H_7Cl$ in CS_2 mit $AlCl_3$ entstehen kleine Mengen Naphtalin und β-Chlornaphtalin.

Pikrat. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 137° (ROUX, *Bl.* 45, 515).

2. β-Chlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf β-Naphtol (CLÈVE, JUHLIN, *Bl.* 25, 258; RYMARENKO, *B.* 9, 663). Beim Erhitzen von Sulfonaphtalid $(C_{10}H_7)_2SO_2$ mit PCl_5 (CLÈVE, *Bl.* 25, 256). Durch Austausch von NH_2 gegen Cl im β-Naphtylamin $C_{10}H_7(NH_2)$ (LIEBERMANN, *A.* 183, 270). Aus Quecksilbernaphtyl und $SOCl_2$ (HEUMANN, KÖCHLIN, *B.* 16, 1627). Aus β-Diazonaphtalinchlorid und HCl (GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* 18, 1940). Entsteht in kleiner Menge beim Kochen einer Lösung von α-Chlornaphtalin in CS_2 mit $AlCl_3$ (ROUX, *Bl.* 45, 516). — *Darstellung.* Man behandelt (1 Mol.) β-naphtalinsulfonsaures Natrium mit (1 Mol.) PCl_5, giebt nach beendeter Reaktion noch (1 Mol.) PCl_5 hinzu und destillirt (RYMARENKO). — Voluminöse, perlmutterglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 56°; Siedep.: 264—266° (kor.) bei 751 mm; spec. Gew. = 1,2656 bei 16° (R.).

Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$. 1. p-(β-)Dichlornaphtalin (Cl : Cl = 1 : 4). *Bildung.* Bei raschem Erhitzen zum lebhaften Sieden von Naphtalintetrachlorid (KRAFFT, BECKER, *B.* 9, 1089; FAUST, SAAME, *A.* 160, 70). Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von α-Chlornaphtalin (WIDMANN, *Reverdin, Nölting*, p. 18). Bei der Einwirkung von Chlorigsäureanhydrid auf Naphtalin (HERMANN, *A.* 151, 81). Bei der Einwirkung von PCl_5 auf $\alpha_1\alpha_2$-Chlornitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 1187), α-Nitro-α-Naphtol (ATTERBERG, *B.* 9, 1189). Aus Naphtionsäure $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$: durch Ueberführen derselben in Chlornaphtalinsulfosäure (CLÈVE, *Bl.* 26, 242) oder Bromnaphtalinsulfonsäure (JOLIN, *Bl.* 28, 516) und Behandeln dieser Säuren mit PCl_5. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68°; Siedep.: 286—287° bei 740 mm (K., B.). Molekularbrechungsvermögen = 94,77 (ber. = 77,49) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Geht beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in Dichlorphtalsäure über (ATTERBERG, *Bl.* 27, 409). Mit CrO_3 und Essigsäure entstehen Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 171—174°) und Dichlorphtalid $C_8H_4Cl_2O_2$.

2. (1, 4')-(γ-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes α-Nitronaphtalin und Destilliren des Produktes (ATTERBERG, *B.* 9, 317). Beim Erhitzen von α-Dinitronaphtalin mit PCl_5 (ATTERBERG, *B.* 9, 1188). Aus Nitronaphtalinsulfonsäure (gebildet durch Addition von SO_3 an α-Nitronaphtalin oder durch Behandeln von α-Naphtalinsulfonsäure mit Salpetersäure) durch Ueberführen derselben in Chlornaphtalinsulfonsäure und Zerlegen dieser Säure mit überschüssigem Phosphorchlorid (CLÈVE, *Bl.* 26, 450). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°. Giebt beim Nitriren ein bei 142° schmelzendes Mono- und ein bei 246° schmelzendes Dinitroderivat. Wird von CrO_3 (und Essigsäure) zu v-Chlorphtalsäure oxydirt.

3. (1, 1')-(ζ-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Dinitronaphtalin mit PCl_5 (ATTERBERG, *B.* 9, 1732). Aus Nitro-γ-Dichlornaphtalin (erhalten durch Nitriren von γ-Dichlornaphtalin) durch Austausch von NO_2 gegen Cl (ATTERBERG, *B.* 9, 1730; 10, 548). — Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 83°.

4. β-?-(α-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtalintetrachlorid mit alkoholischem Kali (FAUST, SAAME, *A.* 160, 69; KRAFFT, BECKER, *B.* 9, 1089). — Krystallinisch. Schmelzp.: 38° (WIDMAN, *B.* 15, 2161); Siedep.: 280—282°. Giebt mit Salpeterschwefelsäure ein bei 178° schmelzendes Trinitroderivat. Liefert mit CrO_3 Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 178°).

5. (δ-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Naphtalindisulfonsäure mit überschüssigem Phosphorchlorid (CLÈVE, *Bl.* 26, 244). — Grofse Tafeln. Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in kochendem Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 (bei 140°), Chlorphtalsäure.

6. β-?-(ε-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Aus β-Naphtalindisulfonsäure und PCl_5 (CLÈVE, *Bl.* 26, 245). Aus β-naphtolsulfonsaurem Kalium und (3 Mol.) PCl_5 bei 165° (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1483). Beim Behandeln von β-Chlornaphtalin-α-Sulfonsäure mit PCl_5 (ARNELL, *Bl.* 45, 184). — Grofse, monokline Tafeln (aus Aether und Benzol). Schmelzp.: 135°; Siedep.: 285°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, C_6H_6. Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Chlorphtalsäure $C_8H_5ClO_4$ und mit CrO_3 (und Essigsäure) Dichlornaphtochinon (Schmelzp.: 149°).

7. β-?-(η-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Durch Behandeln von β-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure (erhalten durch Nitriren von β-Naphtalinsulfonsäure) mit PCl_5 (CLÈVE, *Bl.*

26, 448). — Nadeln. Schmelzp.: 48°. Giebt bei der Oxydation mit HNO_3 ein Gemenge von Chlorphtalsäure und Nitrophtalsäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 499).

8. β-?-(Θ-)Dichlornaphtalin. *Bildung.* Aus δ-Nitronaphtalin-β-Sulfonsäure und PCl_5 (CLÈVE, *Bl.* 29, 415). Beim Behandeln von β-Chlornaphtalin-β-Sulfonsäure mit PCl_5 (ARNELL, *Bl.* 45, 184). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 61,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

9. ι-Dichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Erhitzen von 4 Thln. $C_{10}H_8.Cl_4$ mit 3 Thln. Ag_2O auf 200° (LEEDS, EVERHART, *Am. Chem.* 2, 211). Entsteht in sehr kleiner Menge beim Kochen von $C_{10}H_8.Cl_4$ mit alkoholischem Kali (WIDMANN, *B.* 15, 2162). — Sehr dünne Blätter. Schmelzp.: 120°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und in Aether.

10. ϰ-Dichlornaphtalin. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von 1 Mol. α-naphtolsulfonsaurem Salz mit 3 Mol. PCl_5 auf 150° (CLAUS, OEHLER, *B.* 15, 314). — Lange, feine Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 94°. Liefert bei der Oxydation zunächst α-Naphtochinon und dann Phtalsäure.

Trichlornaphtalin $C_{10}H_5Cl_3$. 1. $\alpha_1\beta_1\beta_2$-(α-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ mit alkoholischem Kali (FAUST, SAAME, *A.* 160, 71). Aus α-Naphtoldisulfonsäurechlorid und PCl_5 bei 180° (CLAUS, MIELCKE, *B.* 19, 1183). — Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 81°. Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 200° Trichlornitrophtalsäure (WIDMANN, *Bl.* 28, 511).

2. a-?-?-(β-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf erhitztes α-Nitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 926). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

3. α-?-?-(γ-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf α-Nitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 317). Aus Dichlornaphtalin-α-Sulfonsäure und PCl_5 (WIDMANN, *B.* 12, 2230). — Prismen. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in kochendem Alkohol. Giebt beim Erhitzen mit Salpetersäure auf 175° Dichlordinitrophtalsäure (?).

4. $\alpha_1\alpha_2$-α_1-(δ-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf β-Dinitronaphtalin, Nitro-γ-Dichlornaphtalin, α-Dinitrochlornaphtalin (Schmelzp.: 106°) (ATTERBERG, *B.* 9, 1187), β-Dinitrochlornaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 1733), Nitro-β-Dichlornaphtalin (WIDMANN, *Bl.* 28, 511). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 131° (A., *B.* 9, 1733). Leicht löslich in warmem Alkohol oder Eisessig. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Dichlorphtalsäure.

5. β-?-?-(ε-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Aus Nitro-η-Dichlornaphtalin und PCl_5 (CLÈVE, *Bl.* 29, 500). — Nadeln. Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Alkohol.

6. β-?-β-(ζ-)Trichlornaphtalin. *Bildung.* Aus Dichlornaphtalinsulfonsäurechlorid (erhalten durch Chloriren von β-Naphtalinsulfonsäurechlorid) und PCl_5 (WIDMANN, *B.* 12, 962). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 56°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in Benzol. Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 150° Dichlornitrophtalsäure.

7. η-Trichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitronaphtalin-β-Disulfochlorid mit (2 Thln.) PCl_5 bei 170—200° (ALÉN, *B.* 17 [2], 437; Privatmittheilung). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 112,5—113°. Leicht löslich in warmem Alkohol, sehr leicht in Benzol. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

8. ϑ-Trichlornaphtalin. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. des Baryumsalzes der Nitronaphtalin-α-Disulfonsäure mit 3 Thln. PCl_5 auf 225° (ALÉN, Privatmittheilung). Man destillirt schließlich über freiem Feuer, reinigt das Destillat durch Destillation mit Wasserdampf und Krystallisiren aus Eisessig. — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 75,5—76°. Ziemlich löslich in kochendem Eisessig, leicht in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

Tetrachlornaphtalin $C_{10}H_4Cl_4$. 1. α-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Beim Kochen von α-Dichlornaphtalin-α-Tetrachlorid mit alkoholischem Kali (FAUST, SAAME, *A.* 160, 72); ebenso aus β-Dichlornaphtalintetrachlorid und aus β-Trichlornaphtalindichlorid (WIDMANN, *Bl.* 28, 511). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 130°. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Dichlorphtalsäure.

2. β-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Nitronaphtalin mit Chlor in der Hitze (ATTERBERG, *B.* 9, 318). — Nadeln. Schmelzp.: 194°. In Alkohol sehr schwer löslich.

3. γ-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Aus α-Dichlornaphtalin-β-Tetrachlorid und alkoholischem Kali (WIDMANN, *Bl.* 28, 512). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 176°. Wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, leichter in Benzol.

4. δ-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf γ-Dichlornaphtalintetrachlorid (Schmelzp.: 85°), Trichlornaphtalindichlorid (Schmelzp.: 93°) oder des öligen Nebenproduktes bei der Darstellung von γ-Dichlor-

naphtalintetrachlorid (ATTERBERG, WIDMANN, *B.* 10, 1842). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Alkohol. Liefert bei der Oxydation Dichlornitrophtalsäure (?).

5. v-Tetrachlornaphtalin $C_6H_4.C_4Cl_4$ (Identisch mit δ-Tetrachlornaphtalin) (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Naphtoldisulfochlorid $OH.C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$ mit 2 Thln. PCl_5 auf 200—250° (CLAUS, MIELCKE, *B.* 19, 1184). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol + Toluol). Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Liefert bei der Oxydation mit NHO_3 oder mit CrO_3 (und Eisessig) Dichlor-α-Naphtochinon.

6. ε-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Aus Dinitro-γ-Dichlornaphtalin und PCl_5 (ATTERBERG, WIDMANN, *B.* 10, 1843). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Alkohol.

7. ζ-Tetrachlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von ε-Dichlordinitronaphtalin mit PCl_5 (ALÉN, *Bl.* 36, 435). — Nadeln. Schmelzp.: 159,5—160,5°.

Pentachlornaphtalin $C_{10}H_3Cl_5$. 1. α-Pentachlornaphtalin ($Cl_5 = 1:1':2':3':4'$). *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Dichlor-α-Naphtochinon $C_{10}H_6Cl_2O_2$ mit (2 Mol.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ auf 180—200° (GRAEBE, *A.* 149, 8). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. α-Dichlornaphtochinon mit 2 Thln. PCl_5, unter langsamer Steigerung der Temperatur, bis auf 250° und dann noch 4—5 Stunden lang auf 200—250°. Der Röhreninhalt wird mit Wasser, hierauf mit verdünnter Natronlauge behandelt und das Produkt aus Aetheralkohol oder Aether umkrystallisirt (CLAUS, LIPPE, *B.* 16, 1016). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168,5°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem, leicht in Aether. Geht beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 180—200° in Tetrachlorphtalsäure über, während beim Erhitzen mit 8 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5), im Rohr auf 110—120°, Tetrachlornaphtochinon entsteht.

2. β-Pentachlornaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitro-δ-Tetrachlornaphtalin mit PCl_5 (ATTERBERG, WIDMANN, *B.* 10, 1843). — Nadeln. Schmelzp.: 177°. Giebt bei der Oxydation Trichlorphtalsäure.

Hexachlornaphtalin $C_{10}H_2Cl_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlornaphtalin mit Chlor in der Hitze (LAURENT). — Sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 143°. Destillirt unzersetzt. Löslich in 20 Thln. Aether, kaum löslich in Alkohol. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Perchlornaphtochinon $C_{10}Cl_6O_2$.

β-**Heptachlornaphtalin** $C_{10}HCl_7 = C_6Cl_4.C_4\langle{}^{ClCl}_{ClH}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Tetrachlor-α-Naphtochinon $C_{10}H_2Cl_4O_2$ mit 2 Thln. PCl_5, im Rohr, auf 250° (CLAUS, LIPPE, *B.* 16, 1019; CLAUS, WENZLIK, *B.* 19, 1165). — Sublimirt in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 194°. Liefert beim Erhitzen mit koncentrirter Salpetersäure: β-Pentachlornaphtochinon und Tetrachlorphtalsäure.

Perchlornaphtalin $C_{10}Cl_8$. *Bildung.* Bei anhaltendem Behandeln von Naphtalin mit Chlor, zuletzt in Gegenwart von $SbCl_3$ (BERTHELOT, JUNGFLEISCH, *Bl.* 9, 446). Aus α-Naphtoltrisulfochlorid $OH.C_{10}H_4(SO_2Cl)_3$ und PCl_5 bei 250° (CLAUS, MIELCKE, *B.* 19, 1186). — Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 203° (RUOFF, *B.* 9, 1487); Siedep.: 403° (Luftthermometer) (BERTHELOT, JUNGFLEISCH). Ziemlich leicht löslich in Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$, schwieriger in Alkohol und Eisessig. 20 ccm einer bei 14° gesättigten Lösung in CS_2 halten 5,162 g $C_{10}Cl_8$ (B., J.). Wird Perchlornaphtalin mit Wasserstoff durch ein rothglühendes Rohr geleitet, so entsteht wieder Naphtalin, neben anderen Körpern. Beim Erhitzen mit Chlorjod, oder besser mit $SbCl_5$, auf 280—300° entstehen CCl_4, C_2Cl_6 und Perchlorbenzol (R.).

Nach FAUST und SAAME (*A.* 160, 73) ist das Endprodukt der Einwirkung von freiem Chlor auf erhitzte Chlornaphtaline das **Enneachlordinaphtalin** $C_{20}H_7Cl_9$ (?). Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—158°. (Ist vielleicht nur unreines Pentachlornaphtalin).

Chloradditionsprodukte. *Darstellung.* Man reibt Naphtalin mit der theoretischen Menge Kaliumchlorat zusammen und formt aus dem angefeuchteten Gemenge Kugeln, die man in koncentrirte Salzsäure einträgt. Es werden so Naphtalindichlorid und Tetrachlorid gebildet. Ersteres ist flüssig und kann durch Abpressen gewonnen werden. Um das in ihm gelöste Tetrachlorid zu entfernen, vermischt man es mit dem doppelten Volumen Aether, giebt Alkohol hinzu und versetzt mit kleinen Mengen Wasser. Dadurch wird zunächst Tetrachlorid gefällt. Man krystallisirt dieses aus Alkohol um, in der Mutterlauge bleiben Chlornaphtalindi- und -tetrachlorid (E. FISCHER, *B.* 11, 735, 1411).

Durch alkoholisches Kali werden die Additionsprodukte derart zerlegt, dass die Hälfte des angelagerten Haloïds als Haloïdwasserstoff austritt, die andere Hälfte aber in das Molekül des Naphtalins eingeht. $C_{10}H_8Cl_2 = C_{10}H_7Cl + HCl$. — $C_{10}H_8Cl_4 = C_{10}H_6Cl_2 + 2HCl$. — $C_{10}H_6Br_2.Cl_4 = C_{10}H_4Cl_2Br_2 + 2HCl$.

Naphtalindichlorid $C_{10}H_8.Cl_2$. Flüssig. Zersetzt sich schon bei 40—50°, rasch beim Kochen oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali in HCl und α-Chlornaphtalin (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 16, 350). Leicht löslich in Alkohol, Ligroïn, Benzol, Eisessig (FISCHER), in allen Verhältnissen in Aether.

Tetrachlorid $C_{10}H_8.Cl_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Naphtalin in $CHCl_3$ (SCHWARZER, *B.* 10, 379). — *Darstellung.* Man leitet trockenes Chlorgas in eine Glocke, in der sich Schalen mit Naphtalin übereinander geschichtet befinden, entzieht dem öligen Produkte, durch Auskochen mit Ligroïn, $C_{10}H_8.Cl_2$ und etwas $C_{10}H_7Cl.Cl_4$ und durch kochenden Alkohol etwas $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$ (LEEDS, EVERHARDT, *Am. Chem.* 2, 208). — Grofse Rhomboëder (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 182° (FAUST, SAAME, *A.* 160, 66). Molekularbrechungsvermögen = 109,91 (ber. = 99,6) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, etwas mehr in Aether (LAURENT). Liefert beim Kochen mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 21, 506). Wird es in kleinen Mengen rasch zum lebhaften Sieden erhitzt, so zerfällt es wesentlich in HCl und β-Dichlornaphtalin. Bei mäfsigem Sieden gröfserer Mengen spaltet es sich in α- und kleinere Mengen von β-Dichlornaphtalin (KRAFFT, BECKER, *B.* 9, 1089). Zerfällt beim Behandeln mit alkoholischem Kali in α- und wenig ι-Dichlornaphtalin. Liefert beim Kochen mit viel Wasser Dichlornaphthydrenglykol $C_{10}H_8(ClHO)_2$ und beim Kochen mit Silberlösung $C_{10}H_8(ClHO)_2$ und daneben noch einen Körper $C_{10}H_8(ClO)_2$. Beim Erhitzen mit $^3/_4$ Thln. Silberoxyd auf 200° entstehen ein krystallisirtes Chlornaphtol $C_{10}H_7ClO$(?) und Dichlornaphtalin (Schmelzp.: 120°) (LEEDS, EVERHARDT, *Am. Chem.* 2, 210).

Chlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$. 1. α-Chlornaphtalintetrachlorid. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Naphtalin (FAUST, SAAME, *A.* 160, 67). Beim Behandeln von α-Chlornaphtalin mit Chlor (WIDMAN, *Bl.* 28, 506). — Monokline Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 131,5° (W.). Zerfällt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in HCl und α-Trichlornaphtalin. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure (W.).

2. β-Chlornaphtalintetrachlorid. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Chlornaphtalin mit Chlor (WIDMANN, *Bl.* 28, 506). — Gelbe, zähe Flüssigkeit. Riecht nach Terpentin. Leicht löslich in Ligroïn, schwer in Alkohol. Giebt mit alkoholischem Kali ein Trichlornaphtalin.

Dichlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$. 1. α-Dichlornaphtalin-a-Chlorid. *Bildung.* Entsteht, neben dem b-Chlorid, beim Behandeln von α-Dichlornaphtalin mit Chlor (WIDMAN, *Bl.* 28, 506). Durch Waschen mit Ligroïn wird das leichter lösliche b-Chlorid entfernt. — Monokline Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 172° (FAUST, SAAME, *A.* 160, 67). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Essigsäure und Benzol. Unlöslich in Ligroïn. Giebt bei der Oxydation Dichlorphtalsäure und beim Behandeln mit alkoholischem Kali α-Tetrachlornaphtalin.

2. b-Chlorid. *Bildung.* Siehe a-Chlorid. — Schweres Oel. Giebt mit alkoholischem Kali γ-Tetrachlornaphtalin (W.).

3. β-Dichlornaphtalintetrachlorid. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von β-Dichlornaphtalin (WIDMANN, *Bl.* 28, 506). — Ist dem Schmelzpunkte, der Krystallform und dem Verhalten gegen KOH nach identisch mit α-Dichlornaphtalin α-Tetrachlorid.

4. γ-Dichlornaphtalintetrachlorid. *Darstellung.* Man leitet Chlor in eine Auflösung von γ-$C_{10}H_6Cl_2$ in Chloroform, unter Abkühlung, entfernt das freie Chlor durch Potaschelösung und destillirt dann das Chloroform ab. Wenn man die Chloroformlösung vor dem Behandeln mit K_2CO_3 destillirt, so erhält man hauptsächlich α-Trichlornaphtalindichlorid (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 10, 1841). — Grofse, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. Zerfällt bei der Destillation oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali in HCl und δ-Tetrachlornaphtalin.

Trichlornaphtalindichlorid $C_{10}H_5Cl_3.Cl_2$. 1. α-Trichlornaphtalinchlorid. *Bildung.* Siehe γ-Dichlornaphtalintetrachlorid (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 10, 1842). — Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Zerfällt bei der Destillation oder beim Behandeln mit alkoholischem Kali in HCl und δ-Tetrachlornaphtalin.

2. β-Trichlornaphtalindichlorid. Entsteht, neben einem Acetylderivat $C_{12}H_9Cl_5O_2$, beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von α-Chlornaphtalin (WIDMAN, *Bl.* 28, 507). — Kurze Prismen. Schmelzp.: 152°. Wenig löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Acetylderivat $C_{12}H_9Cl_5O_2 = C_{10}H_6Cl_2(C_2H_3O_2).Cl_3$. *Bildung.* Siehe β-Trichlornaphtalindichlorid. — Schiefe Prismen. Schmelzp.: 195° (WIDMAN). Sehr wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, leicht in Toluol. Verliert beim Behandeln mit alkoholischem Kali 3 Atome Chlor, aus der Lösung wird aber durch Wasser nichts gefällt.

Bromsubstitutionsprodukte. **Bromnaphtaline** $C_{10}H_7Br$. 1. α-Bromnaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Naphtalin (LAURENT; WAHLFORSS, *Z.* 1865, 3). Bei der Einwirkung von Brom auf Quecksilbernaphtyl (OTTO, *A.* 147, 175). Aus gebromtem α-Naphtalidin durch Elimination der NH_2-Gruppe (ROTHER, *B.* 4, 851). Beim Erhitzen von Naphtalin mit Bromcyan auf 250° (MERZ, WEITH, *B.* 10, 756). — *Darstellung.* Man löst Naphtalin in CS_2 und setzt allmählich (2 At.) Brom hinzu (GLASER, *A.* 135, 41). Man übergiefst feingepulvertes Naphtalin mit der Lösung von (1 Mol.) Brom in kalter, verdünnter Natronlauge und lässt allmählich verdünnte HCl einfliefsen (GNEHM, *B.* 15, 2721).

Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 4 bis 5° (ROUX, *Bl.* 45, 511). Siedet unzersetzt bei 277° (W.). Spec. Gew. = 1,503 bei 12° (W.). Siedep.: 279,5° (i. D.) bei 753,1 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,48875 bei 16,5°; 1,47496 bei 28,1°/4°; 1,42572 bei 77,6°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERHEIMER, *G.* 15, 84. In jedem Verhältniss mischbar mit absolutem Alkohol, Aether, Benzol. Erwärmt man eine Lösung von 100 g α-Bromnaphtalin in 300—400 g CS_2 mit 15—20 g $AlCl_3$, so entstehen β-Bromnaphtalin, Dibromnaphtalin, etwas Naphtalin u. a. Produkte (ROUX, *Bl.* 45, 511). Trägt man $AlCl_3$ in ein erwärmtes Gemisch von α-Bromnaphtalin und Toluol ein, so entstehen Naphtalin und p-Bromtoluol (ROUX). Wird, in alkoholischer Lösung, von Natriumamalgam in Naphtalin umgewandelt. Alkoholisches Kali ist ohne Einwirkung. Bei der Oxydation durch CrO_3 und Essigsäure entsteht Phtalsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 216).

Pikrat. Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 134—135°. Löst sich bei 19° in 18 Thln. Alkohol (von 92 %) (ROUX).

2. β-Bromnaphtalin. *Bildung.* Aus β-Naphtylamin durch Austausch von NH_2 gegen Brom (LIEBERMANN, *A.* 183, 268; GASIOROWSKI, WAYSS, *B.* 18, 1941). Aus β-Naphtol und Phosphorbromid (BRUNEL, *B.* 17, 1179). Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. α-Bromnaphtalin in 3—4 Thln. CS_2 mit 0,15—0,2 Thln. $AlCl_3$ (ROUX, *Bl.* 45, 514). — Blättchen. Siedep.: 281—282° (kor.) bei 760 mm (B.). Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — Orthorhombische Krystalle. Schmelzp.: 59°; Siedep.: 280—285°; spec. Gew.: = 1,605 bei 0° (ROUX). Löst sich bei 20° in 16 Thln. Alkohol von 92 %. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Das in gelben Nadeln krystallisirende Pikrat schmilzt bei 86° (BRUNEL). Es schmilzt bei 79° und löst sich bei 20° in 17 Thln. Alkohol (von 92 %) (ROUX).

Dibromnaphtalin $C_{10}H_6Br_2$ (GUARESCHI, *A.* 222, 265). 1. (1,2)-o-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Aus Brom-β-Naphtylamin (erhalten durch Bromiren von β-Naphtylamin) durch Austausch von NH_2 gegen Br (MELDOLA, *Soc.* 43, 5). — Schiefe, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 63°.

2. α-(1,3)-m-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Aus zweifach-gebromtem α-Naphtylamin und Salpetrigäther (MELDOLA, *B.* 12, 1963). — Schmelzp.: 67,5—68° (M.).

3. β-(1,4)-p-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Beim Bromiren von Naphtalin (GLASER). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Brom auf α-Nitronaphtalin (GUARESCHI, *B.* 10, 294). Aus Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 85°) und PBr_5, aus α-Bromnaphtalinsulfonsäure und PBr_5; aus Naphtionsäure $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ durch Austausch von NH_2 gegen Br und Behandeln der gebildeten Sulfonsäure mit PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 514). Aus Bromnaphtalidin (erhalten durch Bromiren von α-Acetnaphtalid) durch Austausch von NH_2 gegen Br (MELDOLA, *Soc.* 43, 3). — *Darstellung.* Man leitet mit Bromdampf gesättigte Luft über, in einer Röhre befindliches, abgekühltes Naphtalin und krystallisirt das Produkt aus Alkohol um (GUARESCHI, *A.* 222, 267). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 81—82°; Siedep.: 310° (G.). 1 Thl. löst sich bei 11,4° in 76 Thln. Alkohol (von 93,5 %) und bei 56° in 16,5 Thln. Alkohol (von 93,5 %) (G.). Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Dibromphtalsäure und Bromnitrophtalsäure. Mit CrO_3 und Eisessig entstehen p-Dibrom-α-Naphtochinon und Dibromophtalid $C_8H_4Br_2O_2$. Liefert mit Brom zwei Tetrabromide $C_{10}H_6Br_6$. Giebt ein bei 116,5° schmelzendes Nitroderivat.

4. γ-(α_1-α_2)-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Entsteht, neben γ-$C_{10}H_6Br_2$, bei der Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung von α-Naphtalinsulfonsäure (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 303). Aus α-Dinitronaphtalin oder Brom-α-Naphtalinsulfonsäure und PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 514). Entsteht, neben β-Dibromnaphtalin, beim Versetzen einer Lösung von Naphtalin in CS_2 mit Brom (GUARESCHI, *B.* 15, 528; MAGATTI, *G.* 11, 358). Man trennt es vom (1,4)-Dibromnaphtalin durch Kochen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohols, wobei sich wesentlich (1,4)$C_{10}H_6Br_2$ löst (GUARESCHI, *A.* 222, 270). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 130—131,5°; Siedep.: 325—326°. 1 Thl. löst sich bei 56° in 50 Thln. Alkohol von 93,5°. Schwer löslich in Eisessig, leicht in Aether. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Bromnitrophtalsäure und mit CrO_3 und Essigsäure a-Bromphtalsäure.

5. (2,3)-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Beim Bromiren von Naphtalin (GUARESCHI). Beim Behandeln von Brom-β-Naphtol mit PBr_3 (?) (CANZONERI, *G.* 12, 425). — Monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67,5—68°. Leicht löslich in Aether.

Nach JOLIN (*Bl.* 28, 514) soll beim Bromiren von Naphtalin ein bei 60,5—61° schmelzendes Dibromnaphtalin in kleiner Menge entstehen, was GUARESCHI nicht bestätigt fand.

6. δ-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Aus α-Naphtalindisulfonsäure und PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 517). — Dünne Tafeln. Schmelzp.: 140,5°.

7. ε-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Aus der Sulfonsäure des α-Bromnaphtalins und PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 516). — Schmelzp.: 159,5°.

8. η-Dibromnaphtalin. *Bildung.* Entsteht, neben γ-Dibromnaphtalin, beim Bromiren von α-Naphtalinsulfonsäure (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 304). — Nadeln. Schmelzp.: 76—77°. Siedet unzersetzt.

9. Dibromnaphtalin (1, 3′ oder 1, 2′). *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrom-β-Naphtylamin (Schmelzp.: 105°) mit Aethylnitrit (MELDOLA, *Soc.* 47, 513). — Flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 74°.

Identisch mit η-Dibromnaphtalin?

Tribromnaphtalin $C_{10}H_5Br_3$. 1. α-Tribromnaphtalin. *Bildung.* Beim Bromiren von Naphtalin; aus Dibromnaphtalindibromid und alkoholischem Kali (LAURENT; GLASER, *A.* 135, 43). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. β-($\alpha_1\alpha_2$-α_1-)Tribromnaphtalin. Aus β-Dibromnitronaphtalin (Schmelzp.: 116,5°) und PB_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 515). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

3. γ-Tribromnaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln der zweifach-gebromten β-Naphtalinsulfonsäure mit PBr_5 (JOLIN, *Bl.* 28, 517). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 86,5°.

4. Tribromnaphtalin (1, 2, 4). *Bildung.* Aus Dibrom-α-Naphtylamin (Schmelzp.: 118—119°) durch Austausch von NH_2 gegen Br (MELDOLA, *Soc.* 43, 4). Beim Erhitzen von 1 Thl. Bromnitronaphtylamin ($NH : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4$) mit 2 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) und 6 Thln. Eisessig auf 130° (PRAGER, *B.* 18, 2164). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 113—114°. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, weniger in Alkohol und Aceton. Wird von verdünnter Salpetersäure bei 180° zu Phtalsäure oxydirt.

5. Tribromnaphtalin (1, 3, 3′ oder 1, 3, 2′). *Bildung.* Aus dem Dibrom-β-Naphtylamin (Schmelzp.: 105°) durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom (MELDOLA, *Soc.* 47, 513). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

6. Tribromnaphtalin (1, 3, 4′ oder 1, 3, 1′). *Bildung.* Aus dem Dibrom-α-Naphtylamin (Schmelzp.: 101—102°) durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom (MELDOLA, *Soc.* 47, 515). — Schmelzp.: 105°.

Tetrabromnaphtalin $C_{10}H_4Br_4$. *Bildung.* 1. a-Derivat ($Br_4 = 1 : 4 : 2′ : 3$). Man mischt die Lösung von 5 g β-Dibromnaphtalin-Tetrabromid in 100 g Benzol mit der Lösung von 0,7 g Natrium in 38 g absolutem Alkohol, kocht, nach beendeter Reaktion, noch ½ Stunde lang, gieſst dann ab, wäscht die Benzollösung mit Wasser und destillirt. Der Rückstand wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt (GUARESCHI, *G.* 16, 146). Entsteht, neben β-$C_{10}H_4Br_4$, beim Behandeln des α-Tetrabromids $C_{10}H_6Br_2.Br_4$ (Schmelzp.: 100°) mit $C_2H_5O.Na$. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Sublimirt in perlmutterglänzenden Tafeln. 1 Thl. löst sich in 200 Thln. kochenden Alkohols (von 95 %); sehr wenig löslich in Aether, löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure: Dibromphtalid $C_8H_4Br_2O_2$ (Schmelzp.: 188°) und Tetrabrom-α-Naphtochinon $C_{10}H_2Br_4O_2$ (Schmelzp.: 224°).

Krystallisirt man α-Tetrabromnaphtalin aus Alkohol um, so erhält man, auſser den Nadeln, ein schweres Krystallpulver einer physikalisch-isomeren Modifikation. Das Pulver schmilzt auch bei 175°, scheint aber in Aether weniger löslich zu sein als die Nadeln. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wandelt sich das Pulver in Nadeln um.

2. β-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben dem α-Derivat, beim Behandeln einer Benzollösung des α-Dibromnaphtalintetrabromids $C_{10}H_6Br_6$ (Schmelzp.: 100°) mit Natriumäthylat (GUARESCHI, *G.* 16, 149). Man verfährt wie bei der Darstellung von α-Tetrabromnaphtalin und trennt die beiden Tetrabromnaphtaline durch Aether, welcher das α-Derivat ungelöst lässt. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120°.

Pentabromnaphtalin $C_{10}H_3Br_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Tetrabromnaphtalin mit Brom im Rohr auf 150° (GLASER). — Krystallkörner (aus Benzol). Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, löslich in heiſsem Benzol. Unzersetzt flüchtig.

Hexabromnaphtalin $C_{10}H_2Br_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pentabromnaphtalin mit Brom und etwas Jod auf 350° (GESSNER, *B.* 9, 1510). — Feine Nadeln. Schmelzp.:

245—246°. Unzersetzt flüchtig. Mäfsig löslich in heifsem Benzol, Toluol, $CHCl_3$ und Anilin, unlöslich in Alkohol und Aether.

Additionsprodukte. **Dibromnaphtalintetrabromid** $C_{10}H_6Br_6$. Beim Versetzen von (1,4)-Dibromnaphtalin, bei 0°, mit Brom entstehen zwei Tetrabromide $C_{10}H_6Br_2.Br_4$ (GUARESCHI, *G.* 16, 142; vgl. GLASER, *A.* 135, 48; LAURENT, *Gm.* 7, 34). Man lässt $^1/_4$ Stunde stehen und behandelt dann das Produkt mit Aether, wobei das α-Derivat ungelöst bleibt.

1. α-Derivat. Grofse, rhombische Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 97—100 (?). Liefert mit Natriumäthylat Tetrabromnaphtaline (Schmelzp.: 119 und 175°). Zersetzt sich beim Kochen mit Essigsäure.

2. β-Derivat. *Bildung.* Man verdampft die (mit Kali gewaschene) Aetherlösung und krystallisirt das Ausgeschiedene wiederholt aus $CHCl_3$ um (GUARESCHI). — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Abgabe von Brom und HBr bei 173—174°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich unzersetzt in siedender Essigsäure. Liefert mit Natriumäthylat das bei 175° schmelzende α-Tetrabromnaphtalin.

Von LAURENT (*Gm.* 7, 34) sind folgende Verbindungen dargestellt. $C_{10}H_5Br_5$. Mikroskopische Nadeln. — $C_{10}H_5Br_7$. *Bildung.* Entsteht beim anhaltenden Behandeln von Naphtalin mit überschüssigem Brom in der Wärme und zuletzt an der Sonne. — Trikline Säulen. Sehr wenig löslich in Aether.

Tetrabromnaphtalintetrabromid $C_{10}H_4Br_8$. *Bildung.* Beim Behandeln von 1,4-Dibromnaphtalin mit Brom (GUARESCHI, *G.* 16, 146). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Abgabe von Brom und HBr bei 172—174°.

Chlorbromnaphtalin $C_{10}H_6ClBr$. 1. α_1-α_2-Derivat. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf das Chlorid der Bromnaphtalinsulfonsäure (erhalten aus α_1-α_2-Nitronaphtalinsulfonsäure durch Austausch von NO_2 gegen Br) (CLÈVE, *Bl.* 26, 540). — Nadeln. Schmelzp.: 115°.

2. β-Derivat. *Bildung.* Aus α-Bromnaphtalin und Chlor (BIGINELLI, *G.* 16, 152). — Schmelzp.: 119—119,5°.

3. γ-Derivat. *Bildung.* Aus α-Chlornaphtalin und Brom (BIGINELLI). — Schmelzp.: 65—66°.

FAUST und SAAME (*A.* 160, 69) versetzten α-, resp. β-Dichlornaphtalin mit 4 Atomen Brom, liefsen 24 Stunden stehen und erhitzten dann das Produkt mit alkoholischem Kali. Es resultiren 2 isomere

Tetrachlortribromdinaphtaline $C_{20}H_9Cl_4Br_3$. 1. α-$C_{20}H_9Cl_4Br_3$. *Darstellung.* Aus α-$C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — Lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 74—76°.

2. β-$C_{20}H_9Cl_4Br_3$. *Darstellung.* Aus β-$C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — Aehnelt ganz der α-Verbindung. Schmelzp.: 71—73°.

LAURENT hat folgende Chlorbromderivate dargestellt:

Dichlorbromnaphtalin $C_{10}H_5Cl_2Br$. *Darstellung.* Aus $C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — Feine Nadeln. Schmelzp.: gegen 80°. Unzersetzt destillirbar. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Dichlordibromnaphtalin $C_{10}H_4Cl_2Br_2$. 1. α-Modifikation. *Bildung.* Aus $C_{10}H_6Cl_2$ und Brom. — Kleine trikline Säulen. Unzersetzt flüchtig. Kaum löslich in Alkohol und Aether.

2. β-Modifikation. *Bildung.* Durch Chloriren von $C_{10}H_6Br_2$. — Kleine trikline Säulen (aus Aether). Kaum löslich in Aether und siedendem Alkohol.

Trichlorbromnaphtalin $C_{10}H_4Cl_3Br$. 1. α-Modifikation. *Darstellung.* Durch Aussetzen eines Gemisches von Trichlornaphtalin und Brom an die Sonne. — Sechsseitige Säulen.

2. β-Modifikation. *Darstellung.* Man leitet über Dibromnaphtalin Chlorgas und behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali. — Krystalle. Kaum löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether.

3. γ-Modifikation. *Bildung.* Entsteht, neben $C_{10}H_5Cl_3$, bei der Destillation von $C_{10}H_6Br_2Cl_4$. — Schiefe Säulen. Sehr wenig löslich in Weingeist und in siedendem Aether.

Trichlordibromnaphtalin $C_{10}H_3Cl_3Br_2$. 1. α-Modifikation. *Bildung.* Beim Behandeln von $C_{10}H_5Br_2Cl_5$ mit alkoholischem Kali. — Kleine trikline Säulen (aus Aether). Unzersetzt flüchtig.

2. β-Modifikation. *Bildung.* Beim Aussetzen eines Gemenges von Naphtalintetrachlorid und Brom an die Sonne. — Pulver, fast unlöslich in Aether.

Additionsprodukte (LAURENT). **Chlorbromnaphtalintetrabromid** $C_{10}H_6ClBr_5 = C_{10}H_6ClBr.Br_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Chornaphtalin mit Brom. — Trikline Säulen. Schmelzp.: 110°.

Bromnaphtalindichlorid $C_{10}H_7Br.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Bromnaphtalin. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 165°.

Dichlornaphtalintetrabromid $C_{10}H_6Cl_2.Br_4$. *Bildung.* Aus Dichlornaphtalin und Brom. — Kleine Krystalle. Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether.

Naphtalintrichlorbromid $C_{10}H_8.Cl_3Br$. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtalintetrachlorid mit Brom. — Schiefe rhombische Prismen (L., *J.* 1850, 498).

Dibromnaphtalintetrachlorid $C_{10}H_6Br_2.Cl_4$. *Bildung.* Aus Dibromnaphtalin und Chlor. — Lange monokline Säulen. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 155°.

Chlordibromnaphtalintetrachlorid $C_{10}H_5ClBr_2.Cl_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von $C_{10}H_6Br_2.Cl_4$ mit Chlor. — Trikline Säulen. Schmelzp.: 150°. Sehr wenig löslich in Aether.

Jodderivate. **Jodnaphtalin** $C_{10}H_7J$. 1. α-Jodnaphtalin. *Bildung.* Beim Eintragen von (4 At.) Jod in eine Lösung von Quecksilbernaphtyl in CS_2 (OTTO, *A.* 147, 173). $Hg(C_{10}H_7)_2 + J_4 = 2C_{10}H_7J + HgJ_2$. Aus α-Diazonaphtalinsulfat und 1 Mol. HJ (NÖLTING, *B.* 19, 135). — Dickes Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedet unzersetzt bei 305° (ROUX, *Bl.* 45, 517). In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160° entsteht etwas Naphtalin. Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) quantitativ in Naphtalin umgewandelt. Beim Kochen einer Lösung von α-Jodnaphtalin in CS_2 mit $AlCl_3$ entsteht Naphtalin, neben Jod und Harzen (ROUX, *Bl.* 45, 517).

Pikrat. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 127° (ROUX).

2. β-Jodnaphtalin. *Darstellung.* Aus β-Naphtylamin mit HNO_2 u. s. w. (JACOBSON, *B.* 14, 804). — Blättchen. Schmelzp.: 54,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von Zinkäthyl bei 100° nicht angegriffen. Mit Aethyljodid und Natrium entstehen bei 110° Naphtalin und Aethylnaphtalin (?).

Dijodnaphtalin $C_{10}H_6J_2$. 1. o-Dijodnaphtalin (J : J = 1 : 2). *Bildung.* Aus α-Nitro-β-Jodnaphtalin durch Austausch der Nitrogruppe gegen Jod (MELDOLA, *Soc.* 47, 522). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°.

2. p-Dijodnaphtalin (J : J = 1 : 4). *Bildung.* Aus p-Jodnitronaphtalin durch Austausch der Nitrogruppe gegen Jod (MELDOLA, *Soc.* 47, 521). — Nadeln. Schmelzp.: 109—110°.

Bromjodnaphtalin $C_{10}H_6BrJ$. 1. o-Bromjodnaphtalin (Br : J = 1 : 2). *Bildung.* Aus dem entsprechenden Bromnaphtylamin durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (MELDOLA, *Soc.* 47, 523). — Dicke Nadeln. Schmelzp.: 94°.

2. m-Bromjodnaphtalin (Br : J = 1 : 3). *Bildung.* Aus dem entsprechenden Brom-β-Naphtylamin durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (MELDOLA, *Soc.* 47, 523). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 68°.

3. p-Bromjodnaphtalin (Br : J = 1 : 4). *Bildung.* Aus dem entsprechenden Brom-α-Naphtylamin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (MELDOLA, *Soc.* 47, 523). — Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 83,5°.

Nitroso- und Nitroderivate. **Nitrosonaphtalin** $C_{10}H_7.NO$. *Bildung.* Beim Eintragen einer Lösung von NOBr in CS_2 in Quecksilbernaphtyl, das in viel CS_2 gelöst ist (BAEYER, *B.* 7, 1639). $Hg(C_{10}H_7)_2 + NOBr = Hg.C_{10}H_7Br + C_{10}H_7(NO)$. — Gelbe, körnige Krystalle. Schmelzp.: 89° (BAEYER, *B.* 8, 615). Zersetzt sich bei 134° unter Gasentwickelung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Alkalien und Säuren beim Erwärmen zersetzt. Verbindet sich mit Anilin.

Dinitrosonaphtalin $C_{10}H_6N_2O_2 = C_{10}H_6(NO)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von o-Naphtalindioxim $C_{10}H_8N_2O_2$ mit rothem Blutlaugensalz (KOREFF, *B.* 19, 182) oder Brom (ILINSKI, *B.* 19, 349). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Giebt nicht die Nitrosoreaktionen. Wird durch $SnCl_2$ oder durch Kochen mit Alkohol und Natrium nicht verändert.

Nitronaphtalin $C_{10}H_7.NO_2$. 1. α-Nitronaphtalin. *Bildung.* Ist das einzige Mononitroprodukt (LAURENT, *A. ch.* [2] 59, 378), das bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin entsteht (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 83). Aus α-Dinitronaphtalin durch Austausch von einer Nitrogruppe gegen Wasserstoff (B., K.). Aus nitrirtem α-Naphtylamin durch Elimination der NH_2-Gruppe (LIEBERMANN, *A.* 183, 235). — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von 1 Thl. Naphtalin mit 5—6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) mehrere Tage in der Kälte stehen (PIRIA, *A.* 78, 32). Dann filtrirt man ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Das rohe Nitronaphtalin wird mit wenig kaltem Alkohol angerieben und dann in kaltem Schwefelkohlenstoff gelöst. Die filtrirte Lösung destillirt man ab, löst den Rückstand (wenn sich nämlich dadurch noch Dinitronaphtalin abscheiden

lässt) noch einmal in möglichst wenig CS_2, destillirt die Lösung ab und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (B., K.). — Lange, gelbe, glänzende, feine Nadeln. Schmelzp.: 56,18° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27); 58,5° (B., K.); 61° (AGUIAR, *B.* 5, 370). Siedep.: 304° (de KONINCK, MARQUART, *B.* 5, 12). Spec. Gew. = 1,331 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Spec. Gew. im flüssigen Zustande bei t° = 1,2226—0,0019 (t — 61,5°) (R. SCHIFF, *A.* 223, 265). Molekularbrechungsvermögen = 89,25 (ber. = 71,65) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). 100 Thle. Alkohol (von 87,5 %) lösen bei 15° 2,81 Thle. (B., K.). Beim Erhitzen mit Kalikalk wird Nitro-α-Naphtol $C_{10}H_7(NO_2)O$ gebildet. Wird von einer eisessigsauren Lösung von CrO_3 zu *v*-Nitrophtalsäure und o-Nitrophtalid oxydirt. Geht beim Erhitzen mit PCl_5 in α-Chlornaphtalin über. Chlor, in geschmolzenes Naphtalin geleitet, erzeugt α-$C_{10}H_7Cl$, γ-$C_{10}H_6Cl_2$, β-$C_{10}H_5Cl_3$, γ-$C_{10}H_5Cl_3$, β-$C_{10}H_4Cl_4$ (ATTERBERG, *B.* 9, 316, 926). Mit Brom entstehen Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 122,5°), Dibromnitronaphtalin (Schmelzp.: 96,5—98°), und 2 isomere Bromide $C_{10}H_7(NO_2).Br_4$ (GUARESCHI). Geht durch Erhitzen mit Zinkstaub in Azonaphtalin über, nicht aber durch Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und alkoholischem Kali (G. SCHULTZ, *B.* 17, 478). Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auf 195° werden Bromnaphtalin, Dibromnaphtalin, NO und Brom gebildet (BAUMHAUER, *B.* 4, 926). $C_{10}H_7.NO_2 + 2HBr = C_{10}H_7Br + Br + H_2O + NO$.

Tetrabromide $C_{10}H_7(NO_2).Br_4$. *Bildung.* Das α- und γ-Derivat entstehen bei der Einwirkung von Brom auf α-Nitronapthalin (GUARESCHI, *A.* 222, 285). Behandelt man das Produkt mit kleinen Mengen Alkohol, so bleiben die Tetrabromide ungelöst zurück. Man trennt sie durch Alkohol, in welchem das α-Derivat löslicher ist.

1. α-Derivat. Warzenförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 130,5—131°. 100 Thle. Alkohol (von 93,5 %) lösen bei 15,2° 0,26 Thle. Wandelt sich bei längerem Kochen mit Alkohol in das γ-Derivat um. Beim Erhitzen auf 135—137° wandelt sich 1/3 des α-Derivates in das β-Derivat um; gleichzeitig entsteht Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 122,5°), neben Brom und HBr.

2. β-Derivat. *Bildung.* Bei längerem Kochen des α-Tetrabromids mit Alkohol, oder beim Erhitzen desselben auf 135—137° (G.). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143,5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

3. γ-Derivat. *Bildung.* Beim Bromiren von α-Nitronaphtalin; bei 3—4stündigem Kochen des α-Derivates mit Alkohol von 94 % (G.). — Kurze Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 172—173° (G.). 100 Thle. Alkohol (von 93,5 %) lösen bei 15,2° 0,13 Thle. Zerfällt beim Schmelzen in Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 122,5°), Brom und HBr.

2. β-Nitronaphtalin. *Bildung.* Man versetzt eine kaltgesättigte, alkoholische Lösung von o-Nitro-α-Naphtylamin allmählich mit dem gleichen Volumen Vitriolöl, fügt viel überschüssiges Aethylnitrit hinzu, erwärmt und fällt dann mit Wasser (LELLMANN, REMY, *B.* 19, 237). — Kleine, gelbe Nadeln (aus verd. NH_3). Schmelzp.: 79°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht zimmtartig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Wird von Zink und Eisessig zu β-Naphtylamin reducirt.

Dinitronaphtalin $C_{10}H_6(NO_2)_2$. 1. α-(1,4')-Dinitronaphtalin. *Bildung.* Entsteht, neben β-$C_{10}H_6(NO_2)_2$, beim Nitriren von Naphtalin. — *Darstellung.* Man übergiefst 100 g Naphtalin mit 300 ccm roher Salpetersäure, lässt 24 Stunden stehen, giebt dann 160 ccm Vitriolöl hinzu und erhitzt 1 Tag lang auf dem Wasserbade. Die ausgeschiedene Masse zerreibt man, wäscht sie mit Wasser und entzieht Spuren beigemengten Mononitronaphtalins durch Auskochen mit wenig CS_2. Das Ungelöste wäscht man mit kaltem Aceton und kocht es wiederholt mit Aceton auf, bis der Schmelzpunkt auf 210 bis 212° gestiegen ist. Dadurch wird alles β-Dinitronaphtalin entfernt. Das ungelöste α-Dinitronaphtalin krystallisirt man aus kochendem Xylol um (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 219). — Sechsseitige Nadeln (aus (Eisessig). Schmelzp.: 211° (HOLLEMANN, *Z.* 1865, 556; B., K.), 216° (AGUIAR, *B.* 5, 372). Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; fast unlöslich in CS_2 und in kalter roher Salpetersäure. Schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in kochendem. Giebt beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 150° v-Nitrophtalsäure, (s-)m-Dinitrobenzoësäure und Pikrinsäure (B., K.). Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht γ-$C_{10}H_6Cl_2$. Beim Erhitzen mit Vitriolöl und Zink auf 210° entstehen β-Dioxynaphtochinon $C_{10}H_6O_4$ und Trioxynaphtochinon $C_{10}H_6O_5$.

Naphtocyaminsäure $C_{28}H_{18}N_8O_9$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich beim Kochen von (α?) Dinitronaphtalin mit Cyankaliumlösung ab (MÜHLHÄUSER, *A.* 141, 214). $2C_{10}H_6(NO_2)_2 + 12CNH + 9H_2O = C_{28}H_{18}N_8O_9 + 4CO_2 + 8NH_3$. — *Darstellung.* Man übergiefst 3 g Dinitronaphtalin mit 38 g Weingeist, giebt die Lösung von 6 g (LIEBIG'schem) Cyankalium in 57 g Wasser hinzu und kocht, bis die Lösung blaugrün wird. Man dekantirt die heifse Lösung, lässt 12 Stunden stehen und reinigt das ausgeschiedene Kaliumsalz durch wiederholtes Lösen in heifsem Wasser und Fällen mit

K_2CO_3. Es wird schliefslich mit Aether gewaschen. — Die freie Säure, durch Fällen des Kaliumsalzes mit HCl bereitet, ist eine schwarze, glänzende Masse. Sie ist unlöslich in Aether, äufserst wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und leicht in Fuselöl (mit dunkelrothbrauner Farbe). Sie wird durch die geringsten Mengen Basen grün bis blau gefärbt.

$K.C_{28}H_{17}N_8O_9 + H_2O$. Dunkelblaue, kupferglänzende Masse. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol mit blauer Farbe. Verpufft beim Erhitzen. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge NH_3. — $Ba(C_{28}H_{17}N_8O_9)_2$ (bei 100°). Tief dunkelblauer Niederschlag, mit kupferrothem Glanze. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in heifsem Alkohol. — $Ag.C_{28}H_{17}N_8O_9$. Bronzeglänzende Masse. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

2. β-(1, 1') Dinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Nitriren von Naphtalin (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 301). — *Darstellung.* Siehe α-Dinitronaphtalin. Zur Trennung von stets beigemengtem α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ benutzt man Chloroform (D., W.), Benzol (AGUIAR, *B.* 3, 29), Eisessig (AGUIAR, *B.* 5, 372), Aceton (BEILSTEIN, KURBATOW). In allen diesen Lösungsmitteln ist das β-Derivat leichter löslich als das α-Derivat. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 170° (AGUIAR). Es lösen bei 19° 100 Thle. Chloroform: 1,096 Thle., — 100 Thle. Alkohol (von 88 %) 0,1886 Thle., — 100 Thle. Benzol (C_6H_6) 0,72 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 86). Giebt beim Behandeln mit PCl_5 wenig ζ-Dichlornaphtalin (ATTERBERG, *B.* 9, 1732) und hauptsächlich δ-Trichlornaphtalin (A., *B.* 9, 1188). Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 150°, Dinitrophtalsäure, (s)-m-Dinitrobenzoësäure und Pikrinsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 224).

3. γ-(αβ)-Dinitronaphtalin. *Bildung.* Aus zweifach nitrirtem α-Naphtylamin durch Elimination der NH_2-Gruppe (LIEBERMANN, *A.* 183, 274). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Sublimirt leicht in kleinen Nadeln.

δ-Dinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-β-Naphtylamin mit salpetriger Säure und Alkohol (GRAEBE, DREWS, *B.* 17, 1172). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 161,5°. Leicht löslich in Alkohol.

Trinitronaphtalin $C_{10}H_5(NO_2)_3$. 1. α-Trinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Nitriren von α-Dinitronaphtalin (AGUIAR, *B.* 5, 372). — *Darstellung.* Man kocht 8 Stunden lang 15 g α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit 200—250 g Salpetersäure (von 45° BAUMÉ), fällt mit Wasser und krystallisirt den getrockneten Niederschlag aus 20 g kochendem Eisessig und dann noch aus 100—120 g Chloroform um (AGUIAR, *B.* 5, 897). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$, Alkohol. Krystallisirt aus Alkohol in sägeförmigen Blättern.

2. β-Trinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Nitriren von β-Dinitronaphtalin (LAURENT, *A.* 41, 98; AGUIAR, *B.* 5, 375). Beim Behandeln von Trinitro-α-Naphtylamin oder Trinitro-β-Naphtylamin mit Aethylnitrit (STÄDEL, *B.* 14, 901). — *Darstellung.* Man erhält ein Gemisch von 1 Thl. β-$C_{10}H_6(NO_2)_2$, 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. Vitriolöl 5 Minuten in gelindem Sieden, giefst die Lösung in Schnee, wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus heifser, roher Salpetersäure um (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 96). AGUIAR (*B.* 5, 905) krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. — Monokline Krystalle (L.; A.). Schmelzp.: 213° (B., K.), 218° (A.). 100 ccm Alkohol (von 88 %) lösen bei 23° 0,046 g (L., A.). Sehr wenig löslich in Aether und $CHCl_3$.

3. γ-Trinitronaphtalin. *Darstellung.* Durch kurzes Kochen von 1 Thl. α-Dinitronaphtalin mit 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. Vitriolöl (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 97). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus roher Salpetersäure um. — Glänzende, hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 147° (B., K.); 154° (AGUIAR, *B.* 5, 903). 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 95,06 Thln. Benzol (C_6H_6); — in 156,6 Thln. $CHCl_3$; — in 260,3 Thln. Aether; — in 894,1 Thln. Alkohol (von 90 %); — in 4017 Thln. CS_2; — in 20193 Thln. Ligroïn (Siedep.: 100°).

Tetranitronaphtalin $C_{10}H_4(NO_2)_4$. 1. α-Tetranitronaphtalin. *Bildung.* Beim Nitriren von α-Dinitronaphtalin (AGUIAR, *B.* 5, 374). — *Darstellung.* Man kocht einige Stunden lang 1 Thl. α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. rauchender Schwefelsäure, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 169, 99). — Rhombische Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 259° (A.). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Detonirt heftig beim Erhitzen.

2. β-Tetranitronaphtalin. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Trinitronaphtalin mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 100° (LAUTEMANN, AGUIAR, *Bl.* 3, 261). — Sehr lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Explodirt heftig bei raschem Erhitzen.

$\alpha_1\alpha_2$-**Chlornitronaphtalin** $C_{10}H_6Cl(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Chlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in der Kälte (ATTERBERG, *B.* 9, 927). — Aeufserst feine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Giebt mit PCl_5 β-Dichlornaphtalin. Geht durch anhaltende Reduktion in α-Naphtylamin über.

Chlordinitronaphtalin $C_{10}H_5Cl(NO_2)_2$. 1. α-($\alpha_1\alpha_2$-α_1)-Chlordinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Chlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in der Kälte (ATTERBERG, *B.* 9, 927; FAUST, SAAME, *A.* 160, 68). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 106°. Giebt beim Behandeln mit PCl_5 δ-Trichlornaphtalin.

2. β-($\alpha_1\alpha_2$-α_2-)Chlordinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Chlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (ATTERBERG, *B.* 9, 928). — Blassgelbe, kurze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Giebt mit PCl_5 δ-Trichlornaphtalin.

Dichlornitronaphtalin $C_{10}H_5Cl_2(NO_2)$. 1. β-($\alpha_1\alpha_2$-α_1-)Dichlornitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (WIDMAN, *Bl.* 28, 509). — Schmelzp.: 92°. Giebt mit PCl_5 δ-$C_{10}H_5Cl_3$.

2. γ-($\alpha_1\alpha_2$-α_2-)Dichlornitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von γ-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (ATTERBERG, *B.* 9, 928). — Kurze, schwefelgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in Alkohol. Giebt mit PCl_5 δ-$C_{10}H_5Cl_3$.

3. η-Dichlornitronaphtalin. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von η-Dichlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 499). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 119°. Ziemlich löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Giebt mit PCl_5 ε-Trichlornaphtalin.

4. δ-Dichlornitronaphtaline. *Bildung.* Bei längerem Stehen von δ-Dichlornitronaphtalin mit koncentrirter Schwefelsäure in der Kälte entstehen 2 Dichlornitronaphtaline, die in Nadeln krystallisiren, und von denen das eine bei 141,5—142°, das andere bei 95° (?) schmilzt (ALÉN, *Bl.* 36, 433).

5. ε-Dichlornitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von ε-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure von mittlerer Stärke, in gelinder Wärme, entstehen zwei Dichlornitronaphtaline, die in Nadeln krystallisiren und bei 113,5—114°, resp. 139—139,5° schmelzen (ALÉN, *Bl.* 36, 434).

Dichlordinitronaphtalin $C_{10}H_4Cl_2(NO_2)_2$. 1. β-Dichlordinitronaphtalin. *Bildung.* Durch Vermischen einer eisessigsauren Lösung von β-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (WIDMAN, *Bl.* 28, 510). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 158°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

2. γ-Dichlornitronaphtalin. *Bildung.* Durch Behandeln von γ-Dichlornaphtalin mit Salpeterschwefelsäure (ATTERBERG, *B.* 9, 1730). — Hellgelbe, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 246°. Sehr schwer löslich, sogar in Eisessig. Giebt mit PCl_5 ε-Tetrachlornaphtalin.

3. δ-Dichordinitronaphtalin. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von δ-Dichlornaphtalin mit rauchender Salpetersänre (ALÉN, *Bl.* 36, 434). — Hellgelbe Prismen, die an der Luft grün werden. Schmelzp.: 245—246°.

4. ε-Dichlordinitronaphtalin. *Darstellung.* Durch Behandeln einer eisessigsauren Lösung von ε-Dichlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (ALÉN). — Blassgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 252—253°. Röthet sich am Lichte. Liefert mit PCl_5 ζ-Tetrachlornaphtalin und mit alkoholischem Kali Dinitrooxynaphtoldiäthyläther $C_{10}H_4(NO_2)_2.(OC_2H_5)_2$.

Dichlortrinitronaphtalin $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_3$. 1. α-Dichlortrinitronaphtalin. *Bildung.* Durch Behandeln von α-Dichlornaphtalin mit Salpeterschwefelsäure (WIDMAN, *Bl.* 28, 509). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 178°. Löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Eisessig, wenig löslich in Alkohol.

2. δ-Dichlortrinitronaphtalin. *Darstellung.* Durch Behandeln von δ-Dichlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (ALÉN, *Bl.* 36, 434). — Blassgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 200—201°.

3. ε-Dichlortrinitronaphtalin. *Darstellung.* Durch Kochen von ε-Dichlornaphtalin mit rauchender Salpetersäure (ALÉN). — Hellgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 198—200°. Giebt mit PCl_5 η-Tetrachlornaphtalin (Schmelzp.: 159,5—160,5°) und beim Behandeln mit alkoholischem Kali Dinitrooxynaphtoldiäthyläther $C_{10}H_4(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$.

Trichlordinitrodinaphtalin (?) $C_{20}H_7Cl_7(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von $C_{20}H_9Cl_7$ in rauchende Salpetersäure (FAUST, SAAME, *A.* 160, 72). — Gelbliche Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 104—106°.

δ-**Tetrachlornitronaphtalin** $C_{10}H_3Cl_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von δ-Tetrachlornaphtalin mit koncentrirter Salpetersäure (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 10,

1842). — Grofse, rhombische Tafeln (aus einem Gemisch von Toluol und Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Giebt mit PCl_5 β-Pentachlornaphtalin.

Bromnitronaphtalin $C_{10}H_6Br(NO_2)$. 1. (1,4)-Bromnitronaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Bromnaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (JOLIN, *Bl.* 28, 515). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 85°. Giebt mit PBr_5 β-$C_{10}H_6Br_2$.

2. α-Brom-β-Nitronaphtalin ($Br : NO_2 = 1 : 3$). *Bildung.* Aus nitrirtem Brom-α-Naphtylamin (Schmelzp.: 200°) durch Elimination der NH_2-Gruppe (LIEBERMANN, *A.* 183, 262). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 131—132°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Sn + HCl β-Naphtylamin.

3. m-Brom-o-Nitronaphtalin ($NO_2 : Br = 1 : 2'$ oder 3'). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf α-Nitronaphtalin (GUARESCHI, *A.* 222, 291). Man krystallisirt das Produkt wiederholt aus viel Alkohol um. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122,5°. 1 Thl. löst sich bei 15,7° in 297 Thln. Alkohol von 93 %. Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und CCl_4. Liefert mit $KMnO_4$ a-Bromphtalsäure und Nitrophtalsäure

4. Bromnitronaphtalin ($NO_2 : Br = 2 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln von Bromnitro-α-Naphtylamin ($NH_2 : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4$) mit Aethylnitrit (MELDOLA, *Soc.* 47, 507). — Nadeln. Schmelzp.: 131°. Liefert bei der Oxydation Phtalsäure. Beim Austausch der Nitrogruppe gegen Brom entsteht (1, 3)-(m)-Dibromnaphtalin.

Bromdinitronaphtalin $C_{10}H_5Br(NO_2)_2$. 1. α-Bromdinitronaphtalin. *Bildung.* Beim Auflösen von α-Bromnaphtalin in 4 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure entstehen 2 Bromdinitronaphtaline, die man durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aceton trennt (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2710).

α-Derivat. Feine, glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 170,5°.

β-Derivat. Tafeln (aus Benzol); feine, lange Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 143°.

Beide Verbindungen werden durch Kochen mit Natron oder Soda nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit verd. HNO_3 auf 180° werden Beide zu (v)-Nitrophtalsäure oxydirt.

2. Bromdinitronaphtalin entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf β-Dibromnaphtalin (GUARESCHI).

Bromtetranitronaphtalin $C_{10}H_3BrN_4O_8 = C_{10}H_3Br(NO_2)_4$. 1. α-Derivat. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. α-Bromdinitronaphtalin in 16 Thln. eines Gemisches aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Vitriolöl, erwärmt das Gemisch 1 Stunde lang auf dem Wasserbade und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird mit etwas Eisessig angerührt, abgesogen und hierauf aus Benzol umkrystallisirt (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2712). — Nadeln. Schmelzp.: 189—189,5°. 1 Thl. löst sich bei 18° in 27 Thln. Benzol. Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 150° Dinitrophtalsäure. Tauscht sehr leicht das Brom aus; wird schon durch kalte Natronlauge in HBr und α-Tetranitronaphtol zerlegt.

2. β-Derivat. *Darstellung.* Man behandelt β-Bromdinitronaphtalin (Schmelzp.: 143°) mit Salpeterschwefelsäure, kocht das erhaltene Produkt mit Benzol aus und löst es in viel siedendem Eisessig (MERZ, WEITH). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 245°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in kochendem Eisessig. Liefert bei der Oxydation mit verd. HNO_3 β-Dinitrophtalsäure. Wird von NH_3 oder Anilin leicht angegriffen und in Tetranitronaphtylamin, resp. Tetranitronaphtylanilin übergeführt; die Umwandlung in ein Tetranitronaphtol ist aber noch nicht gelungen.

β-Dibromnitronaphtalin $C_{10}H_5Br_2(NO_2)$. 1. Derivat des β-Dibromnaphtalins. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Dibromnaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in der Kälte (JOLIN, *Bl.* 28, 515). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 116,5°. Liefert mit PCl_5 β-Tribromnaphtalin.

3. Dibrom-α-Nitronaphtalin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf α-Nitronaphtalin (GUARESCHI, *A.* 222, 286). — Kleine gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96,5—98°. Löslich in Alkohol und Aether.

Tribromdinitronaphtalin $C_{10}H_3Br_3N_2O_4 = C_{10}H_3Br_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus 1, 2, 4-Tribromnaphtalin und rauchender Salpetersäure (PARGER, *B.* 18, 2164). — Gelbe Flocken.

Jodnitronaphtalin $C_{10}H_6J.NO_2$. 1. (1, 2)-Jodnitronaphtalin ($J : NO_2 = 1 : 2$). *Bildung.* Aus dem entsprechenden Nitronaphtylamin durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (MELDOLA, *Soc.* 47, 519). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 108,5°. Wird von Reduktionsmitteln sofort zu β-Naphtylamin reducirt.

2. (2, 1)-Jodnitronaphtalin ($NO_2 : J = 1 : 2$). *Bildung.* Aus dem entsprechenden Nitronaphtylamin durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (MELDOLA, *Soc.* 47, 521). — Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88,5°.

3. p-Jodnitronaphtalin ($J : NO_2 = 1 : 4$). *Bildung.* Aus dem entsprechenden

Nitronaphtylamin durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (MELDOLA, *Soc.* 47, 519). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°.

Naphtalinsulfinsäuren $C_{10}H_7.SO_2H$. Durch Eintragen von Natriumamalgam in eine heiſse ätherische Lösung von α- oder β-Naphtalinsulfochlorid scheiden sich die Natriumsalze der α-, resp. β-Naphtalinsulfinsäure aus. Aus den Chloriden der Naphtalindisulfonsäuren gelingt es aber nicht, Naphtalindisulfinsäuren darzustellen (GESSNER, *B.* 9, 1500).

1. α-Naphtalinsulfinsäure. Glänzende Schüppchen, welche erst bei hoher Temperatur schmelzen. Schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser, weit leichter in reinem; mäſsig löslich in Alkohol; schwer in Aether. Wird durch verdünnte Salzsäure bei 180° in Naphtalin und SO_2 zerlegt. — $K.C_{10}H_7SO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Schüppchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Löslich in 201 Thln. Wasser von 14°, und in 50 Thln. siedendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange Nadeln, reichlich löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Schuppen; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. β-Naphtalinsulfinsäure. Glanzloses, mikrokrystallinisches Pulver. Schmelzp.: 105°. Nicht schwer löslich in reinem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure schon bei 150° in Naphtalin und SO_2. Liefert mit Bromwasser Bromnaphtalinsulfinsäure. — $K.C_{10}H_7SO_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Schüppchen. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Schüppchen; leichter in Alkohol löslich als in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glanzloses Krystallpulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Seideglänzende Nadeln. Löslich in 21,5 Thln. Wasser von 15° und in 16 Thln. siedendem Wasser.

Chlornaphtalinsulfinsäure $C_{10}H_6Cl.SO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Chlornaphtalinsulfobromid (erhalten bei der Einwirkung von PCl_5 auf α-Bromnaphtalinsulfonsäure) mit Natriumamalgam (GESSNER). — Feine Nadeln (aus Alkohol). — $Ba(C_{10}H_6ClSO_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Schuppen, fast unlöslich in Alkohol.

Bromnaphtalin-β-Sulfinsäure $C_{10}H_6Br.SO_2H$. *Bildung.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von β-Naphtalinsulfinsäure mit Brom (GESSNER). — Pulver. Das Baryumsalz ist ein körniges Pulver, schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol.

Sulfonsäuren des Naphtalins. Beim Auflösen von Naphtalin in Vitriolöl entstehen 2 isomere Sulfonsäuren (FARADAY, *P.* 7, 104; BERZELIUS, *P.* 44, 377; vgl. LIEBIG, WÖHLER, *P.* 24, 169), von denen die β-Säure die beständigere ist. Sie entsteht besonders in höherer Temperatur (MERZ, WEITH, *B.* 3, 195) und bei Anwendung von überschüssiger Schwefelsäure. Ihre Salze sind weniger löslich als jene der α-Säure. Beide (?) Sulfonsäuren entstehen auch bei der Einwirkung von SO_3 (LIEBIG, WÖHLER) oder (1 Mol.) SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 322) auf Naphtalin.

1. **Naphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_7.SO_3H$. a. α-Naphtalinsulfonsäure $C_{10}H_7.SO_3H + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 4 Thle. Naphtalin mit 3 Thln. Vitriolöl 8—10 Stunden lang auf höchstens 80° (MERZ, *B.* 3, 196), gieſst die Flüssigkeit in die 10—12fache Menge heiſsen Wassers, filtrirt nach dem Erkalten das freie Naphtalin ab und sättigt die Lösung mit $PbCO_3$. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst β- und dann α-Salz. Letzteres wird mit 10—12 Thln. Alkohol gekocht, wodurch beigemengtes β-Salz ungelöst zurückbleibt (MERZ, *Z.* 1868, 394). — Auch durch Darstellung von Calciumsalzen können beide Säuren getrennt werden. Die isomeren Calciumsalze sind aber nicht durch das Ansehen zu unterscheiden, wie die beiden Bleisalze (MERZ, MÜHLHÄUSER, *B.* 3, 710). — Krystallinisch. Schmelzp.: 85—90° (REGNAULT, *J. pr.* 12, 99). Zerflieſslich. Löslich in Alkohol, schwer in Aether. Geht beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure in β-Säure über (MERZ, WEITH, *B.* 3, 196). Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° in Schwefelsäure und Naphtalin (Unterschied von der β-Säure). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in saurer Lösung, Phtalsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 216). Beim Eintröpfeln von Brom in die wässerige Lösung entstehen Dibromnaphtalin und Bromnaphtalinsulfonsäure.

Salze: MERZ, *Z.* 1868, 396; REGNAULT. — $K.C_{10}H_7SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blätter (aus Alkohol). Löst sich bei 11° in 13 Thln. Wasser und in 108 Thln. Weingeist (von 85%) (M.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blätter. Zersetzt sich langsam bei 70—80°. Löslich in 16,5 Thln. Wasser und in 19,5 Thln. Weingeist bei 11° (M.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blätter. Löst sich bei 10° in 87 Thln. Wasser und in 350 Thln. Weingeist (M.); 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,13 Thle. und beim Kochen 4,76 Thle. Salz (R.). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. 1 Thl. löst sich bei 10° in 27 Thln. Wasser und in 11 Thln. Weingeist (M.). — $Pb.\bar{A}_2$. PbO. Krystallinische Flocken (R.). — $Ag.\bar{A}$. Schuppen, löslich in 9,7 Thln. Wasser bei 10° (R.).

Aethylester $C_{12}H_{12}SO_3 = C_{10}H_7.SO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen des Chlorids mit Alkohol (KIMBERLY, *A.* 114, 133). — Dickflüssig; erstarrt langsam zu Blättern. Nicht unzersetzt destillirbar. In jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Zerfällt

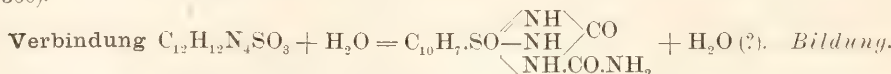
beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° in Naphtalin, H_2SO_4 und Alkohol. Nimmt direkt 4 At. Chlor auf. Liefert mit PCl_5 bei 150—160°: α-Chlornaphtalin, $SOCl_2$ und $POCl_3$ (CARIUS, *A.* 114, 145).

Chlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$. Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 66°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 711). Siedet nicht unzersetzt; wird von kaltem Wasser langsam zersetzt (KIMBERLY, *A.* 114, 132).

Tetrachlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von $C_{10}H_7.SO_2Cl$ in CS_2 (WIDMAN, *B.* 12, 2229). — Oel. Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Aether, Benzol. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Salzsäure und Dichlornaphtalinsulfonsäure.

Amid $C_{10}H_7.SO_2.NH_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 150° (MAIKOPAR). Leicht löslich in Alkohol und Aether (KIMBERLY). Liefert bei der Oxydation mit Chamäleonlösung α-Phtalsulfonsäure und α-Sulfaminphtalsäure. — $C_{10}H_7.SO_2.NH.Ag$. Spiefsige Krystalle; leicht löslich in Alkohol, Aether und NH_3.

Aethylamid $C_{12}H_{13}NSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_2H_5)$. Zähe Masse (CARLESON, *Bl.* 27, 360).


Verbindung $C_{12}H_{12}N_4SO_3 + H_2O = C_{10}H_7.SO{\equiv}(NH)(NH)(NH.CO.NH_2)$, mit $\langle NH, NH \rangle CO$, $+ H_2O$ (?). *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$ und Harnstoff (ELANDER, *Bl.* 34, 209).

b. β-Naphtalinsulfonsäure. *Darstellung.* Man erhitzt 500 g Naphtalin mit 400 g Vitriolöl 8 Stunden lang auf 160° und reinigt die Säure durch Darstellung des Calciumsalzes (MERZ, WEITH, *B.* 3, 196). Siehe auch α-Dinaphtylsulfon. — Blätterige Krystalle, nicht zerfliefslich. Bleibt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° unverändert. Zerfällt bei der Destillation in Schwefelsäure und Naphtalin. Liefert bei der Oxydation, in neutraler oder saurer Lösung, Phtalsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 215). Mit CrO_3 (und verdünnter H_2SO_4) entsteht Naphtochinonsulfonsäure (?) (BEILSTEIN, KURBATOW). Bromwasser erzeugt eine Bromnaphtalinsulfonsäure.

Salze: MERZ, *Z.* 1868, 396. — $K.C_{10}H_7SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus Wasser), feine Nadeln (aus Weingeist). Löslich bei 10° in 15 Thln. Wasser und in 115 Thln. Weingeist (von 85%). — $Ca.\bar{A}_2$. Blättchen. Löslich bei 10° in 76 Thln. Wasser und in 437 Thln. Weingeist. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$; Blättchen. Zersetzt sich nicht bei 230—240°. Löslich bei 10° in 290 Thln. Wasser und in 1950 Thln. Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{3}H_2O$ (bei 70°). Schuppen. Löslich bei 10° in 115 Thln. Wasser und in 305 Thln. Weingeist.

Chlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$. Blättchen. Schmelzp.: 76°. In Aether schwerer löslich als das α-Chlorid (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 711).

Tetrachlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl_5$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung des Chlorids $C_{10}H_7.SO_2Cl$ in CS_2 oder $CHCl_3$ (WIDMAN, *B.* 12, 960). — Glänzende Würfel (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und kochendem Eisessig. Giebt mit alkoholischem Kali Dichlornaphtalinsulfonsäure.

Amid $C_{10}H_7.SO_2.NH_2$. Feine Blättchen. Schmelzp.: 212° (217° kor.) (CLÈVE, *Bl.* 25, 258). Schwer löslich in Wasser und Aether (MAIKOPAR). Liefert bei der Oxydation mit Chamäleonlösung β-Phtalsulfonsäure und β-Sulfaminphtalsäure.

Aethylamid $C_{10}H_7.SO_2.NH(C_2H_5)$. Tafeln. Schmelzp.: 82,5° (CARLESON, *Bl.* 27, 360).

2. **Naphtalindisulfonsäuren** $C_{10}H_6(SO_3H)_2$. Bei 4stündigem Erhitzen von 1 Thl. Naphtalin mit 5 Thln. Vitriolöl auf 160° entstehen, in etwa gleicher Menge, zwei isomere Disulfonsäuren. Erhitzt man länger und höher (z. B. 24 Stunden lang auf 180°), so entsteht fast nur β-Säure, da unter diesen Umständen die α-Säure in die β-Säure übergeht. Das Säuregemisch wird an Kali gebunden, die gemischten Kaliumsalze mit PCl_5 behandelt und die gebildeten Chloride durch Krystallisation aus heifsem Benzol getrennt. Das Chlorid der β-Säure ist darin viel weniger löslich. Aus den Chloriden stellt man, durch Erhitzen mit Wasser auf 150°, die Sulfonsäuren dar (MERZ, EBERT, *B.* 9, 592).

a. α-Naphtalindisulfonsäure. Sehr zerfliefsliche, lange Nadeln. Wenig löslich in kalter, koncentrirter Salzsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in Naphtalin und Schwefelsäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali Dioxynaphtalin $C_{10}H_6(OH)_2$. Mit überschüssigem Phosphorbromid entsteht δ-$C_{10}H_6Br_2$. — Die Salze krystallisiren leichter und sind in Wasser und Alkohol löslicher als jene der β-Säure. Sie verlieren alles Krystallwasser erst oberhalb 200°, zersetzen sich aber nicht bei 300°. Saure Salze existiren nicht. — $Na_2.C_{10}H_6S_2O_6 + 6H_2O$. Glänzende Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2,2 Thln. Wasser von 18°. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 1,4 Thln. Wasser. — $Ca.\bar{A} + 6H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 6,2 Thln. Wasser von 18°. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Lange, breite Nadeln. 1 Thl. (wasserfrei) löst sich bei 19° in 82,2 Thln. Wasser. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Vier- oder sechsseitige Platten (aus Benzol). Schmelzp.: 157—158° (MERZ, EBERT); 162° (ARMSTRONG, *B.* 15, 204). Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in 7,5 Tbln. Benzol bei 14°. Mäfsig löslich in Aether, sehr leicht in Eisessig.

Amid $C_{10}H_{10}N_2S_2O_4 = C_{10}H_6(SO_2.NH_2)_2$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 242—243°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und in Weingeist.

b. β-Naphtalindisulfonsäure. Kleine Blättchen. Zerfliefst sehr langsam an der Luft. Giebt beim Schmelzen mit Kali β-Naphtolsulfonsäure und dann β-Dioxynaphtalin. Verhält sich sonst ganz wie die α-Säure.

Salze: MERTZ, EBERT. — $Na_2.C_{10}H_6S_2O_6 + H_2O$. Warzen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 8,4 Thln. Wasser von 19°. — $K_2.\bar{A}$. Nadeln. Löslich in 19,2 Thln. Wasser von 18°. — $Ca.\bar{A}$. Krystallisirt schwer. Löslich in 16,2 Thln. Wasser von 18°. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich nur sehr langsam wieder auf. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Krusten. Das trockene Salz geht nur langsam in Lösung. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Krystallinische Krusten; in Wasser viel weniger löslich als das α-Salz.

Chlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 226°. Nicht flüchtig. Löslich in 220,7 Thln. Benzol bei 14°. Wenig löslich in kaltem Eisessig, fast gar nicht in Aether.

Amid $C_{10}H_6(SO_2.NH_2)_2$. Kleine Nadeln (aus siedendem Fuselöl). Schmilzt nicht bei 305°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

c. γ-Naphtalindisulfonsäure. *Bildung.* Entsteht, neben der α- und β-Säure, beim Erhitzen von Naphtalin mit Vitriolöl auf 160° (ARMSTRONG, *B.* 15, 204).

Chlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Kleine Prismen (aus Benzol), die an der Luft bald trübe werden. Schmelzp.: 125°. Giebt mit PCl_5 ein bei 59° schmelzendes Dichlornaphtalin.

d. δ-Naphtalindisulfonsäure. *Bildung.* Bei der Einwirkung von $OH.SO_2Cl$ auf Naphtalin (ARMSTRONG, *B.* 15, 205).

Chlorid $C_{10}H_6(SO_2Cl)_2$. Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 183°. Giebt mit PCl_5 γ-Dichlornaphtalin.

3. **Naphtalintetrasulfonsäure** $C_{10}H_4(SO_3H)_4 + 4H_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Naphtalin mit Vitriolöl und P_2O_5 auf 260° (SENHOFER, *B.* 8, 1486). Die rohe Säure wird an Baryt gebunden und das Baryumsalz bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Hierbei scheidet sich das Baryumsalz der einen Säure aus, während jenes einer isomeren Tetrasulfonsäure gelöst bleibt (SENHOFER, *M.* 3, 112). — Prismen. Hält bei 100° noch $4H_2O$, von denen bei 150° $2\frac{1}{2}H_2O$ entweichen. Zersetzt sich erst oberhalb 170°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — $Na_4.C_{10}H_4S_4O_{12} + 10H_2O$. Vierseitige Prismen. Verliert bei 100° $8H_2O$. — $K_4.\bar{A} + 2H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_2.\bar{A} + 7$ bis $15H_2O$. Schief abgestutzte Prismen. — $Pb_2.\bar{A} + 6H_2O$. Undeutlich krystallinische Masse; sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu_2.\bar{A} + 12H_2O$. Blaue Prismen, leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem. Verliert bei 100° $7\frac{1}{2}$ und bei 150° $9H_2O$. — $Ag_4.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser.

4. **Chlornaphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_6Cl.SO_3H$. a. Säure aus α-Chlornaphtalin ($Cl : SO_3H = 1 : 4$). *Bildung.* Aus α-Chlornaphtalin und Vitriolöl bei 140° (ZININ, *J. pr.* 33, 36). — Butterähnliche Masse, löslich in Wasser und Alkohol.

Salze: ARNELL, Privatmitth. — $K.\bar{A}$. Rhombische Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Sechsseitige Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Langgestreckte, sechsseitige Tafeln. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (?). Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Blaugrün. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Sechsseitige Tafeln.

Aethylester $C_{12}H_{11}ClSO_3 = C_{10}H_6ClSO_3.C_2H_5$. Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (ARNELL).

Chlorid $C_{10}H_6Cl_2SO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 95° (ARNELL). Giebt mit PCl_5 β-Dichlornaphtalin.

Amid $C_{10}H_8ClNSO_2 = C_{10}H_6Cl.SO_2.NH_2$. Nadeln.

b. Säure aus α-Nitronaphtalinsulfonsäure CLÈVE (*Bl.* 26, 540). *Bildung.* Durch Austausch von NO_2 gegen Cl in der α-Nitronaphtalinsulfonsäure. Giebt beim Behandeln mit PCl_5 γ-Dichlornaphtalin.

c. Säuren aus β-Chlornaphtalin. Beim Erwärmen von β-Chlornaphtalin mit schwach rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, welche man durch Darstellung der Bleisalze trennt. Das Salz der α-Säure ist weniger löslich (ARNELL, *Bl.* 45, 184).

α-Säure. Liefert mit überschüssigem PCl_5 ε-Dichlornaphtalin. — $K.\bar{A}$ (bei 180°). Dünne Tafeln.

Chlorid $C_{10}H_6Cl.SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 108,5—109,5° (ARNELL).

β-Säure. *Bildung.* Siehe oben. Entsteht auch aus β-Naphtylaminsulfonsäure (dargestellt aus β-Naphtylamin und H_2SO_4) durch Austausch von NH_2 gegen Chlor

(FORSLING, *B.* 19, 1716). — Liefert mit PCl_5 θ-Dichlorbenzol. — K.Ā (bei 180°). Schuppen. — Ba.$Ā_2$ + $4H_2O$. Schuppen. Wenig löslich.

Chlorid $C_{10}H_6Cl.SO_2Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 129° (ARNELL).

5. **Dichlornaphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_5Cl_2.SO_3H$. a. Dichlornaphtalin-α-Sulfonsäure. *Bildung.* Beim Kochen des Tetrachlorids der α-Naphtalinsulfonsäure mit alkoholischem Kali (WIDMAN, *B.* 12, 2231). $C_{10}H_7.SO_2Cl_5 + H_2O = C_{10}H_5Cl_2.SO_3H + 3HCl$ — Lange, platte, glänzende Nadeln; ziemlich löslich in kaltem Wasser. Giebt beim Behandeln mit überschüssigem Phosphorchlorid γ-Trichlornaphtalin. — Die Salze krystallisiren und lösen sich ! schwer in Wasser. — Na.$C_{10}H_5Cl_2SO_3 + 2H_2O$. Lange, platte Säulen. — K.Ā + $2H_2O$. Feine Nadeln. Verliert $1H_2O$ im Exsiccator. 1 Thl. des bei 100° getrockneten Salzes löst sich in 115 Thln. Wasser bei 15°. — Ca.$Ā_2$ + $4H_2O$. Blättchen; löslich in 145 Thln. siedendem Wasser und in 1270 Thln. bei 14°. — Ba.$Ā_2$. Aeufserst kleine und feine Nädelchen. Löslich in 1650 Thln. kalten Wassers. — Zn.$Ā_2$ + $7H_2O$. Blätter. — Das in kleinen Nadeln krystallisirende Bleisalz löst sich in 700 Thln. kalten Wassers. — Ag.Ā + $2H_2O$. Glänzende Nadeln.

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$. Schuppen oder Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Benzol und in kochendem Eisessig (WIDMAN, *B.* 12, 2229).

Amid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2.NH_2$. Platte Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 250° (W., *B.* 12, 2233). Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

b. Dichlornaphtalin-β-Sulfonsäure. *Bildung.* Durch Zersetzen des Tetrachlorids der β-Naphtalinsulfonsäure mit alkoholischem Kali (WIDMAN, *B.* 12, 963). — Eine ziemlich koncentrirte warme Lösung der Säure erstarrt beim Erkalten zur Gallerte. Die Salze sind meist schwer löslich, und manche von ihnen scheiden sich, wie die freie Säure, in gallertartigen Massen aus, die aus äufserst feinen, mikroskopischen Nadeln bestehen. Beim Behandeln mit überschüssigem Phosphorchlorid liefert die Säure ζ-Trichlornaphtalin. — K.$C_{10}H_5Cl_2SO_3 + 5H_2O$. Scheidet sich aus einer warmen, nicht gesättigten Lösung gallertartig ab. Löslich in 40 Thln. Wasser von 14°. Krystallisirt aus siedend heifser, koncentrirter Lösung mit $2^1/_2H_2O$ und beim Eindampfen der Lösung mit $1^1/_2H_2O$. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. Nadeln. Löslich in 760 Thln. Wasser von 15°. — Ba.$Ā_2$ + $4H_2O$. Feine Nädelchen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Zn.$Ā_2$ + $13H_2O$. — Pb.$Ā_2$ + $4H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert im Exsiccator $2^1/_2H_2O$. 1 Thl. dieses $1^1/_2H_2O$ haltenden Salzes löst sich in 450 Thln. kalten Alkohols (spec. Gew. = 0,82). — Mn.$Ā_2$ + $7H_2O$. Blätter; sehr schwer löslich in Wasser. — Ag.Ā + H_2O. Krystallpulver, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlorid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2Cl$. Feine Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 133° (WIDMAN, *B.* 12, 961). Leicht löslich in Benzol und CS_2.

Amid $C_{10}H_5Cl_2.SO_2.NH_2$. Kugelförmig vereinigte, äufserst feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 245° (W.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

ZININ (*J. pr.* 33, 37) stellte durch Behandeln von (welchem?) Dichlornaphtalin mit Schwefelsäure eine Dichlornaphtalinsulfonsäure dar, deren Kalium- und Baryumsalz in kleinen Nadeln krystallisirten und sich schwer in Wasser lösten.

6. **Trichlornaphtalinsulfonsäure** $C_{10}H_4Cl_3.SO_3H$. *Bildung.* Aus (β?)-Trichlornaphtalin und rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 299). — Das Kaliumsalz ist eine gallertartige, aus mikroskopischen Krystallen bestehende Masse. Es löst sich leicht in heifsem Wasser und fast gar nicht in kaltem. — Das Baryumsalz ist ein gallertartiger Niederschlag, der sich in 300—400 Thln. siedenden Wassers löst.

7. **Tetrachlornaphtalinsulfonsäure** $C_{10}H_3Cl_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus (β?)-Tetrachlornaphtalin und rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 300). — K.$C_{10}H_3Cl_4SO_3$. Krystallinische Flocken. Leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem.

8. **Bromnaphtalinsulfonsäuren** $C_{10}H_6Br.SO_3H$. a. (α-)p-Bromnaphtalinsulfonsäure ($Br:SO_3H = 1:4$). *Bildung.* Durch Auflösen von α-Bromnaphtalin in rauchender Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 298). Man sättigt die Säure mit Kali und krystallisirt das Kaliumsalz aus Alkohol um. — Breite Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 138—139° (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 303). Giebt mit überschüssigem Phosphorbromid β-Dibromnaphtalin; einmal wurde aber auch ε-Dibromnaphtalin erhalten. (Es entstehen also bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf α-$C_{10}H_7Br$ zwei Sulfonsäuren?) (JOLIN, *Bl.* 28, 516). Liefert bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung Phtalsäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali kein Bromnaphtol (MELDOLA, *B.* 12, 1964).

Salze: OTTO, *A.* 147, 184. — Ca$(C_{10}H_6BrSO_3)_2 + 3H_2O$. Kleine Blättchen, löslich

in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Aehnelt dem Calciumsalz. — $Pb.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Undeutliche Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_6Br.SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 86—87° (JOLIN). Bei der Darstellung des Chlorids (aus dem Natriumsalz mit PCl_5) entsteht auch das isomere, in Nadeln krystallisirende und bei 115—116° schmelzende Bromid der Chlornaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_6Cl.SO_2Br$ (GESSNER, *B.* 9, 1504).

Bromid $C_{10}H_6Br.SO_2Br$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 114,5° (JOLIN).

Amid $C_{10}H_6Br.SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 190° (JOLIN), 195° (OTTO). Schwer löslich in heifsem Wasser, viel leichter in heifsem Alkohol.

b. Brom-α-Naphtalinsulfonsäure. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von α-Naphtalinsulfonsäure mit Brom (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS). — Syrup; erstarrt im Exsiccator langsam krystallinisch und schmilzt dann bei 104°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit überschüssigem Phosphorbromid γ-Dibromnaphtalin. — $K.C_{10}H_6Br.SO_3$. Spiefse. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_6Br.SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol oder Aether). Schmelzp.: 90° (JOLIN, *Bl.* 28, 517).

Amid $C_{10}H_6Br.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 205° (JOLIN).

c. Brom-β-Naphtalinsulfonsäure. *Bildung.* Durch Bromiren von β-Naphtalinsulfonsäure (DARMSTAEDTER, WICHELHAUS). — Mikrokrystallinische Masse. Schmelzp.: 62°. Löslich in Aether (Unterschied von Brom-α-Naphtalinsulfonsäure und von p-$C_{10}H_6Br.SO_3H$). — $K.C_{10}H_6BrSO_3$. Kleine Täfelchen.

9. **Dibrom-β-Naphtalinsulfonsäure** $C_{10}H_5Br_2.SO_3H$. *Bildung.* Durch Bromiren von β-Naphtalinsulfonsäure (JOLIN, *Bl.* 28, 517). — Krystallinisch. Giebt mit überschüssigem Phosphorbromid γ-Tribromnaphtalin.

Chlorid $C_{10}H_5Br_2.SO_2Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 108—109° (JOLIN).

Amid $C_{10}H_5Br_2.SO_2.NH_2$. Krusten. Schmelzp.: 237—238° (JOLIN).

Durch Behandeln von (β?)-Dibromnaphtalin mit rauchender Schwefelsäure stellte LAURENT (*A.* 72, 299) eine Dibromnaphtalinsulfonsäure dar, deren Baryumsalz ein flockiger, aus mikroskopischen Krystallen gebildeter Niederschlag war.

10. **Nitronaphtalinsulfonsäure** $C_{10}H_6(NO_2).SO_3H$. a. α-(α_1-α_2-)-Nitronaphtalinsulfonsäure $C_{10}H_6(NO_2).SO_3H + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von α-Nitronaphtalin in rauchender Schwefelsäure (LAURENT). Beim Nitriren von α-Naphtalinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 24, 507). — Hellgelbe, flache Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, wenig löslich in verdünnter Schwefelsäure. Schmeckt sehr bitter. Verliert im Exsiccator $2H_2O$. Zerfällt beim Behandeln mit Natriumamalgam sofort in Schwefelsäure und α-Naphtylamin (CLAUS, *B.* 10, 1304).

Salze: CLÈVE. — $NH_4.C_{10}H_6(NO_2)SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Hexagonale Tafeln. Löslich in 47 Thln. Wasser bei 15°. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flache Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Aehnelt dem Calciumsalz. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser. — Nach SCHMIDT und SCHAAL (*B.* 7, 1369) sollen das Ca-, Ba- und Ag-Salz mit $1H_2O$ in Warzen und das Bleisalz mit $2H_2O$ in Blättchen krystallisiren.

Aethylester $C_{12}H_{11}NSO_5 = C_{10}H_6(NO_2)SO_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid. — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 101° (CLÈVE). Sehr leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und Aether.

Chlorid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Gelbliche Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 113° (C.).

Amid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Gelbliche, flache Prismen. Schmelzp.: 225°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in kochendem Alkohol.

Nitro-β-Naphtalinsulfonsäuren. Beim Nitriren von β-Naphtalinsulfonsäure entstehen 2 (β und δ) oder 3 (?) Nitrosulfonsäuren. Man trennt sie durch Darstellung der Baryumsalze, wobei zunächst das weniger lösliche Salz der β-Säure sich abscheidet. Aus dem übrig bleibenden Gemisch der Säuren stellt man die Chloride dar und trennt diese durch Krystallisation aus Eisessig oder CS_2. Das Chlorid der δ-Säure ist weniger löslich.

b. β-Nitronaphtalin-β-Sulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 26, 444). Gelbe Nadeln, löslich in Alkohol und sehr leicht in Wasser. — $NH_4.C_{10}H_6(NO_2)SO_3$. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Gelbe Krusten, ziemlich leicht löslich. — $K.\bar{A}$. Dünne Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dünne, gelbe Blättchen. Löslich in 782 Thln. Wasser von 22°. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Körner. — $Mn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grüne Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Wenig löslich.

Aethylester $C_{10}H_6(NO_2).SO_3.C_2H_5$. Kleine, gelbliche, flache Nadeln. Schmelzp.: 114°.

Chlorid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 125,5° (CLÈVE). Giebt mit PCl_5 η-Dichlornaphtalin.

Amid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Hellgelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 180° (CL.). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol.

c. δ-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure. *Bildung* und *Darstellung* siehe β-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 414). — Gelbe, sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle. — $Ba(C_{10}H_6NO_2.SO_3)_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Aehnelt dem Baryumsalze. — $Ag.\bar{A}$. Gelbe Nadeln, ziemlich löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_6(NO_2)SO_3.C_2H_5$. Flache gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°.

Chlorid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2Cl$. Grofse Prismen. Schmelzp.: 169° (CLÈVE). Wenig löslich in CS_2 oder Essigsäure. Giebt mit PCl_5 Θ-Dichlornaphtalin.

Amid $C_{10}H_6(NO_2).SO_2.NH_2$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216° (CL.).

11. **Nitronaphtalindisulfonsäuren** $C_{10}H_7NS_2O_8 = C_{10}H_5(NO_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen des Chlorids der α-Naphtalindisulfonsäure in einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, in der Kälte, entstehen die Chloride der Mononitro- und der Dinitronaphtalindisulfonsäure. Man trennt beide Chloride durch Benzol, in welchem das Chlorid der Dinitrosäure weniger löslich ist (ALÉN, Privatmitth.).

a. α-Nitronaphtalin-α-Disulfonsäure. Wird durch Erhitzen des Chlorids mit Wasser auf 150° erhalten (A.). — Sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von $(NH_4)_2S$ in α-Naphtylamin-α-Disulfonsäure umgewandelt. — $Na_2.\bar{A} + 6H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ca.\bar{A} + 5H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Undeutliche Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + 3H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_5NS_2O_6Cl_2 = C_{10}H_5(NO_2)(SO_2Cl)_2$. Kleine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 140—141° (ALÉN). Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. (?) und mit 3 Mol. Benzol. Diese Krystalle verlieren das Benzol schon an der Luft. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, $CHCl_3$, Ligroïn und Aether. Giebt mit PCl_5 ϑ-Trichlornaphtalin.

Amid $C_{10}H_9N_3S_2O_6 = C_{10}H_5(NO_2)(SO_2.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und NH_3 (ALÉN). — Flache Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 286—287°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, löslicher in Ammoniak.

Nitronaphtalinsulfamin-Sulfonsäure. *Bildung.* Das Ammoniaksalz $NH_2.SO_2.C_{10}H_5(NO_2).SO_3.NH_4 + xH_2O$ entsteht, neben dem Amid $C_{10}H_5(NO_2)(SO_2.NH_2)_2$, beim Behandeln von Nitronaphtalin-α-Disulfochlorid mit warmem Ammoniak (ALÉN). — Das Salz bildet sphärische Aggregate. Sehr schwer löslich in Wasser.

b. α-Nitronaphtalin-β-Disulfonsäure. Das Chlorid dieser Säure $C_{10}H_5(NO_2)(SO_2Cl)_2$ entsteht beim Behandeln des Chlorids der Naphtalin-β-Disulfonsäure mit Salpeterschwefelsäure (ALÉN, Privatmitth.). Man zerlegt das Chlorid durch Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 130—150°. — Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von $(NH_4)_2S$ in α-Naphtylamin-β-Disulfonsäure umgewandelt. — $Na_2.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $K_2.\bar{A}$. Kleine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln. In heifsem Wasser nicht löslicher, als in kaltem. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Täfelchen. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Warzen. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_5NCl_2S_2O_6 = C_{10}H_5(NO_2)(SO_2Cl)_2$. Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in Prismen. Schmelzp.: 190—192° (ALÉN). Ziemlich leicht löslich in Benzol, Eisessig und in heifsem Ligroïn. Ziemlich schwer löslich in $CHCl_3$, schwer in Aether und CS_2. Giebt mit PCl_5 η-Trichlornaphtalin.

Amid $C_{10}H_9N_3S_2O_6 = C_{10}H_5(NO_2)(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300° (ALÉN). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

12. **Dinitronaphtalin-α-Disulfonsäure** $C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_3H)_2$. Das Chlorid dieser Säure $C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$ entsteht beim Behandeln von Naphtalin-α-Disulfonsäurechlorid mit Salpeterschwefelsäure (ALÉN, Privatmitth.). Man reinigt das Chlorid durch Umkrystallisiren aus Benzol und erhitzt es mit Wasser, im Rohr, auf 130°. — Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. — $(NH_4)_2.\bar{A} + 5(?)H_2O$. Feine Nadeln. — $Na_2.\bar{A} + H_2O$ (?). Mikroskopische Nadeln. — $K_2.\bar{A}$. Grofse Nadeln (aus heifser Lösung). Krystallisirt aus kalten Lösungen mit $4H_2O$ in mikroskopischen Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_4N_2S_2O_8Cl_2 = C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$. Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Benzol in flachen Nadeln oder länglichen Tafeln, die an der Luft das Benzol verlieren. Krystallisirt aus Xylol mit 1 Mol. Xylol. Schmelzp.: 218,5—219,5° (ALÉN). Sehr schwer löslich in Benzol, schwer in Eisessig, $CHCl_3$, Ligroïn, Aether und CS_2.

Amid $C_{10}H_8N_4S_2O_8 = C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich zwischen 290—300° und schmilzt gegen 306° (ALÉN). Löslich in 600 Thln. kochenden Wassers.

Dinitrosulfaminsulfonsäure. Das Ammoniaksalz dieser Säure $NH_2.SO_2.C_{10}H_4(NO_2)_2.SO_3.NH_4 + 1^1/_2H_2O$ entsteht, neben dem Amid $C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_2.NH_2)_2$, beim Behandeln des Chlorids $C_{10}H_4(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$ mit Ammoniak (ALÉN). Das Ammoniaksalz ist in Wasser viel löslicher als das Amid. Kleine Krystalle.

2. Methylnaphtalin $C_{11}H_{10} = C_{10}H_7.CH_3$.

1. α-**Methylnaphtalin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (SCHULZE, *B.* 17, 844, 1528). — *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von α-Bromnaphtalin und Methyljodid mit Natrium (FITTIG, REMSEN, *A.* 155, 114). Bei der Destillation von Colophonium mit Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 11, 272). Beim Glühen von α-Naphtylessigsäure $C_{10}H_7.CH_2.CO_2H$ mit Kalk (BOESSNECK, *B.* 16, 1547). — Flüssig. Erstarrt nicht bei — 18°. Siedep.: 231—232° (F., R.); 240—242° (i. D.) (SCHULZE). Spec. Gew. = 1,0287 bei 11,5°. Giebt bei längerem Kochen mit koncentrirter Salpetersäure Isonaphtoësäure $C_{11}H_8O_2$.

Pikrat $C_{11}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, feine, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117° (CIAMICIAN).

en-Brommethylnaphtalin $C_{11}H_9Br = C_{10}H_6Br.CH_3$. *Bildung.* Durch Vermischen der Lösungen von α-Methylnaphtalin und (1 Mol.) Brom in CS_2 (SCHULZE, *B.* 17, 1528). Man verjagt den Schwefelkohlenstoff, destillirt den Rückstand im Vakuum und versetzt das Destillat mit gleich viel Pikrinsäure, gelöst in heifsem Alkohol. Das ausgeschiedene Pikrat zerlegt man durch NH_3 und destillirt das Brommethylnaphtalin im Vakuum. — Flüssig. Siedet unzersetzt im Vakuum; destillirt, an der Luft, unter geringer Zersetzung, bei 298° (kor.).

Pikrat $C_{11}H_9Br.C_6H_3(NO_2)_3O$. Tiefgelbe Nadeln. Schmelzp.: 105°.

α-**Methylnaphtalinsulfonsäure** $C_{11}H_9.SO_3H$. Bildet schlecht krystallisirte Salze (FITTIG, REMSEN, *A.* 155, 115). — $Ba(C_{11}H_9.SO_3)_2$. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2. β-**Methylnaphtalin.** *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (SCHULZE, *B.* 17, 843; vgl. REINGRUBER, *A.* 206, 375). — *Bildung.* Die Darstellung aus β-$C_{10}H_7Br$, CH_3J und Natrium gelingt nicht (BRUNEL, *B.* 17, 1179). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 32,5°; Siedep.: 241—242° (i. D.) (SCHULZE).

Pikrat $C_{11}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Tiefgelbe Nadeln. Schmelzp.: 115° (SCHULZE).

β-**Methylnaphtylchlorid** $C_{11}H_9Cl = C_{10}H_7.CH_2Cl$. *Bildung.* Bein Einleiten von Chlor in, auf 240—250° erhitztes, β-Methylnaphtalin (SCHULZE, *B.* 17, 1529). Man destillirt das Produkt im Vakuum, presst das Destillat ab und krystallisirt es aus Alkohol um. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 47°. Siedep.: 168° bei 20 mm.

Brommethylnaphtalin $C_{11}H_9Br$. a. en-Brommethylnaphtalin $C_{10}H_6Br.CH_3$. *Darstellung.* Wie bei en-Brom-α-Methylnaphtalin (SCHULZE, *B.* 17, 1529). — Flüssig. Siedep.: 296° (i. D.).

Pikrat $C_{11}H_9Br.C_6H_3(NO_2)_3O$. Tiefkanariengelbe Nadeln. Schmelzp.: 113°.

b. β-Naphtylbromid $C_{10}H_7.CH_2Br$. *Bildung.* Beim Einleiten von Brom in, auf 240° erhitztes, β-Methylnaphtalin (SCHULZE, *B.* 17, 1529). — Fettglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 56°. Siedep.: 213° bei 100 mm. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Nitromethylnaphtalin $C_{11}H_9.NO_2$. *Darstellung.* Man übergiefst β-Methylnaphtalin mit (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36), setzt, nach beendeter Einwirkung, ein der Salpetersäure gleiches Vol. Vitriolöl hinzu, erhitzt zum Kochen und krystallisirt das erhaltene Produkt aus Alkohol um, wobei sich zunächt etwas Dinitromethylnaphtalin ausscheidet (SCHULZE, *B.* 17, 844). — Breite, dünne, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 81°. Zersetzt sich beim Sieden an der Luft, destillirt aber unzersetzt bei 40 mm Druck.

Dinitromethylnaphtalin $C_{11}H_8(NO_2)_2$. *Darstellung.* Siehe das Mononitroderivat (SCHULZE, *B.* 17, 844). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 206°. Schwer löslich in Alkohol.

β-**Methylnaphtalinsulfonsäure** $C_{11}H_9.SO_3H$. Syrup (REINGRUBER, *A.* 206, 377). — $Ba(C_{11}H_9SO_3)_2$. Kaum krystallinische Krusten.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{12}$.

1. **Aethylnaphtalin** $C_{10}H_7.C_2H_5$. a. α-Aethylnaphtalin. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemisches von α-Bromnaphtalin und Aethylbromid mit Natrium (FITTIG,

Remsen, *A.* 155, 118). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum (Carnelutti, *B.* 13, 1671). — Bleibt — 14° flüssig. Siedep.: 251—252°; spec. Gew. = 1,0184 bei 10° (F., R.). Siedet nicht ganz unzersetzt bei 257—259,5° (i. D.); aber unzersetzt bei 100° (bei 2—3 mm) (Carnelutti).

Das Pikrat bildet feine citronengelbe Nadeln, die bei 98° schmelzen (Carnelutti).

Tribromäthylnaphtalin $C_{12}H_9Br_3$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 127° (Carnelutti).

α-**Aethylnaphtalinsulfonsäure** $C_{12}H_{11}.SO_3H$ (Fittig, Remsen). Das Baryumsalz $Ba(C_{12}H_{11}SO_3)_2$ ist amorph. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hell-blaugrüne, kleine Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

b. *β*-Aethylnaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Naphtalin und Aethylchlorid mit Aluminiumchlorid (Marchetti, *G.* 11, 265, 439). Beim Behandeln eines Gemisches aus *β*-Bromnaphtalin und Aethylbromid mit Natrium (Brunel, *B.* 17, 1179). — *Darstellung.* Man mischt 100 Thle. Naphtalin mit 50 Thln. Aethylchlorid, füllt das Gefäfs mit trocknem Chlorwasserstoffgas und trägt allmählich 15 Thle. $AlCl_3$ ein. Man digerirt einige Zeit und destillirt dann das Produkt mit Wasserdampf bei zwei Atmosphären Druck. Das Destillat wird rektificirt und 1 Thl. des bei 245—260° Siedenden in 10 Thln. Alkohol und 1,5 Thln. Pikrinsäure kochend gelöst. Das gebildete Pikrat krystallisirt man aus Alkohol um und zerlegt es durch NH_3 (M.). Brunel wendet C_2H_5Br an, statt C_2H_5Cl. — Flüssig. Siedep.: 251°. Spec. Gew. = 1,0078 bei 0° (M.). Erstarrt bei — 19° (Br.).

Pikrat. Feine gelbe Nadeln. Schmelzp.: 71° (M.); 69° (Br.).

Sulfonsäure $C_{12}H_{11}.SO_3H$ (Marchetti). — $Pb.\bar{A}_2$. Schuppen.

2. **Dimethylnaphtalin** $C_{10}H_6(CH_3)_2$. a. *α*-Dimethylnaphtalin. *Bildung.* Beim Behandeln von *β*-Dibromnaphtalin mit Methyljodid und Natrium (Mono, *B.* 13, 1517). Beim Glühen von Santonin, santoniger Säure, isosantoniger Säure oder von Dimethylnapthol $(CH_3)_2.C_{10}H_5(OH)$ mit Zinkstaub (Cannizzaro, Carnelutti, *G.* 12, 410). Beim Behandeln von Hydrodimethylnaphtol $C_{12}H_{13}.OH$ mit Schwefelphosphor (Cannizzaro, *G.* 13, 393). — *Darstellung.* Man erwärmt einige Zeit eine Toluollösung von *β*-Dibromnaphtalin mit Natrium und überschüssigem Methyljodid, destillirt dann das Toluol ab und zieht den Rückstand mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand unter vermindertem Drucke destillirt. Aus dem Destillate stellt man ein Pikrat her, krystallisirt dieses wiederholt um und zerlegt es durch NH_3 (Giovannozzi, *G.* 12, 147). — Bleibt bei — 18° flüssig. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 265°, aber unzersetzt bei 110° bei 6 mm. Spec. Gew. = 1,0176 bei 20° (G.). Siedep.: 262—264° bei 751 mm; spec. Gew. = 1,0283 bei 0°; = 1,0199 bei 12°/0° (C., C.). Siedep.: 145° bei 40 mm; spec. Gew. = 1,01803 bei 16,4°/4°; 1,01058 bei 27,7°/4°; 0,97411 bei 77,7°/4°; Brechungsvermögen: Nasini, Bernheimer, *G.* 15, 84.

Das Pikrat bildet orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 139° (Giovanozzi). Ziemlich löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Hexahydrodimethylnaphtalin $C_{12}H_{18}$. *Bildung.* Aus Dimethylnaphtalin, Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Zuco, *G.* 15, 81). — Spec. Gew. = 0,92194 bei 19,4°; Brechungsvermögen: Nasini, Bernheimer, *G.* 15, 84.

Tribromdimethylnaphtalin $C_{12}H_9Br_3$. Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 228° (Cannizzaro, Carnelutti).

Nach Giovannozzi liefert Dimethylnaphtalin mit überschüssigem Brom, in der Kälte, ein in Aether wenig lösliches **Additionsprodukt** $C_{12}H_{12}Br_6$ (?), das bei 184° schmilzt, und in Aether löslicheres **Tribromdimethylnaphtalin** $C_{12}H_9Br_3$ (Schmelzp.: 145—147°).

α-**Dimethylnaphtalinsulfonsäure** $C_{12}H_{11}.SO_3H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. *α*-Dimethylnaphtalin mit 2 Thln. Vitriolöl auf 120° (Giovannozzi). — Zerfliefsliche Schuppen. — $K.\bar{A} + H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen.

b. *β*-Dimethylnaphtalin. Findet sich, wahrscheinlich neben etwas *α*-Dimethylnaphtalin, im Steinkohlentheer (Emmert, Reingruber, *A.* 211, 365). — Bleibt bei — 18° flüssig. Siedep.: 264—266°. Giebt beim Bromiren eine zähe Masse. Mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine Monosulfonsäure, deren Baryumsalz schwer löslich, und eine Disulfonsäure, deren Baryumsalz leicht in Wasser löslich ist.

Pikrat $C_{12}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangefarbene, feine Prismen. Schmelzp.: 118°.

3. **Guajen** $C_{12}H_{12}$. *Bildung.* Bei der Destillation von Guajakharz (Bötsch, *M.* 1, 618) oder von Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$ (Wieser, *M.* 1, 602) mit Zinkstaub. — Sublimirt in Blättern, die eine blaue Fluorescenz zeigen. Schmelzp.: 97—98°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt. Wird von CrO_3 in ein Guajenchinon $C_{12}H_{10}O_2$ übergeführt. — Liefert mit Pikrinsäure eine in feinen

Nadeln krystallisirte Verbindung, die bei 123° schmilzt und in Alkohol sehr schwer löslich ist.

4. **Acenaphtenhydrür** $C_{12}H_{12}$ — s. Acenaphten $C_{12}H_{10}$.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{14}$.

1. **Propylnaphtalin** $C_{10}H_7.C_3H_7$. *Darstellung.* In ein siedendes Gemisch aus 200 g Naphtalin und 120 g Propylbromid trägt man allmählich 10 g $AlCl_3$ ein und gießt, sobald kein HBr mehr entweicht, 300—400 g CS_2 hinzu und dann Wasser. Man hebt die Schwefelkohlenstoffschicht ab, verjagt den CS_2 und fraktionnirt den Rückstand im Vakuum (ROUX, *Bl.* 41, 379). — Flüssig. Siedep.: 262—267°; 145—150° bei 20 mm.

Pikrat $C_{13}H_{14}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 89—90° (ROUX).

2. **Kohlenwasserstoff** aus dem Petroleum von Baku. **s-Sulfonsäure** $C_{13}H_{13}.SO_3H$. *Darstellung.* Siehe den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ (S. 131) (MARKOWNIKOW, *A.* 234, 110). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Silberglänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. — Das Calciumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich. Noch weniger löslich ist das Baryumsalz, so daß selbst eine verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit $BaCl_2$ einen reichlichen Niederschlag erzeugt.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{16}$.

1. **β-Isobutylnaphtalin** $C_{10}H_7.C_4H_9$. *Darstellung.* Man schmilzt 12 Thle. Naphtalin mit 6 Thln. Isobutylchlorid zusammen und trägt in die (nöthigenfalls durch Erwärmen flüssig erhaltene) Masse allmählich 1 Thl. $AlCl_3$ ein und destillirt dann mit Wasser. Hierbei gehen zunächst Naphtalin, dann Isobutylnaphtalin und zuletzt feste Dinaphtyle über. Zurück bleibt Isodinaphtyl (WEGSCHEIDER, *M.* 5, 237). — Flüssig. Siedep.: 280°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Löst sich leicht in Aether.

Pikrat. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 96° (WEGSCHEIDER). Leicht löslich in Alkohol.

2. **Anthracenhydrür** s. Anthracen $C_{14}H_{10}$.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{18}$.

1. **α-Isoamylnaphtalin** $C_{10}H_7.C_5H_{11}$. *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemenge von 40 Thln. α-Bromnaphtalin, etwas mehr als der theoretischen Menge Isoamylbromid, 15 g Natrium und 200 g Aether (LEONE, *G.* 12, 209). — Flüssig. Siedep.: 303°.

Das Pikrat bildet feine, citronengelbe Nadeln, die bei 85—90° schmelzen.

2. **β-Isoamylnaphtalin** $C_{10}H_7.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Naphtalin, Isoamylchlorid und $AlCl_3$ (ROUX, *Bl.* 41, 380). — Flüssig. Siedep.: 288—292°.

Pikrat $C_{15}H_{18}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—110° (ROUX).

3. **Idryloktohydrür** s. Idryl $C_{15}H_{10}$.

D. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} lassen sich aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darstellen durch Entziehung von Wasserstoff. Es gelingt dies, z. B. beim Benzol, schon beim bloßen Durchleiten dieses Kohlenwasserstoffes durch ein glühendes Rohr. $2C_6H_6 = (C_6H_5)_2 + H_2$. Diese Bildungsweise lässt sich auch noch für die Darstellung von Acenaphten $C_{12}H_{10}$ aus Aethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$ verwerthen. Allgemeiner anwendbar ist indessen die Darstellungsweise der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} durch Behandeln der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Natrium. $2C_6H_5Br + 2Na = (C_6H_5)_2 + 2NaBr$. Es ist hierbei einerlei, ob das Haloïd im Kern oder in der Seitenkette sich befindet. $2C_6H_4Br.CH_3 + 2Na = CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3 + 2NaBr$. — $2C_6H_5.CH_2Cl + 2Na = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + 2NaCl$.

Ebenso allgemein durchführbar ist die Synthese dieser Kohlenwasserstoffe durch Behandeln eines Gemenges der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} und eines Haloïdsubstitutionsproduktes derselben mit Zinkstaub. $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + HCl$. Auch hier ist es wieder einerlei, ob das Haloïd im Kerne oder in der Seitenkette sich befindet. Vermuthlich dürfte die Reaktion noch leichter erfolgen bei Anwendung von Chloraluminium: wenigstens liegen schon einige Versuche in dieser Richtung vor; z. B. $CH_2Cl.CH_2Cl + 2C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + 2HCl$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} entstehen ferner durch Reduktion der Ketone $C_nH_{2n-16}O$ (mit HJ u. s. w.); $(C_6H_5)_2.CO + H_4 = (C_6H_5)_2.CH_2 + H_2O$ — und durch

Vereinigung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Aldehyden $C_nH_{2n}O$. — $CH_3.CHO + 2C_6H_6 = CH_3.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. Weil hier die Vereinigung unter Wasseraustritt erfolgt, so setzt man dem Gemenge von Aldehyd und Kohlenwasserstoff Vitriolöl zu. Wendet man an Stelle der Aldehyde deren Substitutionsprodukte an, so erhält man natürlich Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} mit Haloïden in der Seitenkette. $CCl_3.CHO + 2C_6H_6 = CCl_3.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. Diphenylmethan entsteht auch beim Behandeln eines Gemenges von Benzylalkohol und Benzol mit Vitriolöl. $C_6H_5.CH_2.OH + C_6H_6 = C_6H_5.CH_2.C_6H_5 + H_2O$. Vermuthlich ist diese Bildungsweise auch für Homologe des Benzols verwendbar; wenigstens gelingt sie mit anderen (z. B. sekundären) aromatischen Alkoholen.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} sind unzersetzt flüchtig und verhalten sich im Allgemeinen den Homologen des Benzols ähnlich. Chlor und Brom z. B. bewirken Substitution im Kern oder in der Seitenkette, je nach der Temperatur bei der Reaktion. Die Substitutionsprodukte mit Haloïden in der Seitenkette verlieren leicht Haloïdsäure und gehen in wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe über.

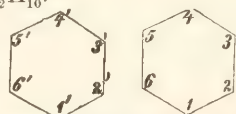
Bei der Oxydation (durch CrO_3) wird natürlich zunächst der Wasserstoff der Seitenkette angegriffen. Es entstehen Ketone, die je nach ihrer Beständigkeit, einer weiteren Oxydation unterliegen.

I. $(C_6H_5)_2.CH_2 + O_2 = (C_6H_5)_2.CO + H_2O$. — II. $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CH_3 + O_2 = CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + H_2O$ und $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + H_2O$ und $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. — III. $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 + O_5 = C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5 + H_2O + O_3 = C_6H_5.CO.CO.C_6H_5 + 2H_2O + O = 2C_6H_5.CO_2H + H_2O$.

Fehlt es an einer Seitenkette, so wird der eine Benzolkern zu CO_2H verbrannt: Diphenyl $C_6H_5.C_6H_5$ liefert, bei der Oxydation, nur Benzoësäure. Bemerkenswerth ist, dass die Diamidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}, welche die Amidgruppen in beiden Kernen vertheilt enthalten, sehr leicht, infolge von molekularer Umlagerung, aus den Hydrazoderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} entstehen. $C_6H_5.NH.NH.C_6H_5 = NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$. Es genügt, die Hydrazoderivate mit Säuren zu erwärmen, um diese Umwandlung hervorzurufen.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{10}$.

1. **Diphenyl** $(C_6H_5)_2$ =



. *Bildung.* Beim Behandeln von Brombenzol C_6H_5Br mit Natrium (FITTIG, *A.* 121, 363). Beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch ein glühendes Rohr (BERTHELOT, *Z.* 1866, 707); findet sich daher auch im Steinkohlentheer (FITTIG, BÜCHNER, *B.* 8, 22; SCHULZE, *B.* 17, 1204); vgl. dagegen REINGRUBER, *A.* 206, 380; TERRISSE, *A.* 227, 135. Beim Behandeln von Phenol mit Kalium bei 240° (CHRISTOMANOS, *B.* 9, 83). Beim Ueberleiten des Dampfes von benzoësaurem Ammoniak über glühenden Baryt (BaO) (LAURENT, CHANCEL, *J.* 1849, 327); bei der Destillation von Kaliumbenzoat mit Kalikalk (CHANCEL, *J.* 1849, 326). Entsteht, neben Benzophenon, bei der Destillation von Calciumbenzoat (CHANCEL, *A.* 80, 287; BRÖNNER, *A.* 151, 50). Beim Glühen von Phtalsäureanhydrid mit Kalk (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 48). (In allen diesen Fällen dürfte das Diphenyl dem zuerst gebildeten Benzol seine Entstehung verdanken.) Aus dem bei der Vergasung von Fichtenharz erhaltenen Theer stellten PELLETIER und WALTER (*P.* 44, 81) und DUMAS (*J. pr.* 14, 214) Metanaphtalin $C_{10}H_8$ dar, das wahrscheinlich nur Diphenyl war, vielleicht gemengt mit Reten $C_{18}H_{18}$ (?). — *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von kochendem Benzol durch einen Kohlensäurestrom in eine hell rothglühende, in der Mitte mit Bimssteinstücken gefüllte, eiserne Röhre. Bequemer Apparat hierzu: LA COSTE, SORGER, *A.* 230, 5. Das Produkt destillirt man zunächst im Wasserbade und treibt dann das im Rückstande befindliche Diphenyl im Wasserdampfstrome über (HÜBNER, *A.* 209, 339). — Man lässt langsam (alle 3 Sekunden einen Tropfen) Benzol durch eine schief gestellte, im HOFMANN'schen Gasofen zum Glühen erhitzte, eiserne Röhre tropfen (SCHULTZ, *B.* 9, 547). — Man lässt die Dämpfe von Benzol und Zinntetrachlorid durch ein hell rothglühendes Rohr streichen (SMITH, *B.* 12, 722; vgl. ARONHEIM, *B.* 9, 1898). — Grofse, glänzende Blätter (aus Alkohol); monokline Tafeln (BODEWIG, *J.* 1879, 376; vgl. CALDERON, *J.* 1880, 372). Schmelzp.: 70,5° (FITTIG); Siedep.: 254° (i. D.) (SCHULTZ, *A.* 174, 205). Spec. Gew. = 1,165 (SCHRÖDER, *B.* 14, 2516); im flüssigen Zustande bei t° = 0,99606—0,000 814 (t — 70,5) — 0,000 0005 (t — 70,5)² (R. SCHIFF, *A.* 223, 262). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether, weniger in kaltem. Wird von verdünnter Salpetersäure oder

Chromsäuregemisch nicht angegriffen, liefert aber beim Behandeln mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig Benzoësäure. Ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Phosphor ist selbst bei 280° ohne Wirkung (SCHULTZ).

Uebersicht der Diphenylderivate: SCHULTZ, *A.* 207, 363.

Dekahydrodiphenyl (?) $C_{12}H_{20}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Carbazolin $C_{12}H_{15}N$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300—360° (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 356). — Siedep.: 225°.

Chlordiphenyl $C_{12}H_9Cl = C_6H_4Cl.C_6H_5$. 1. o-Chlordiphenyl. *Bildung.* Entsteht, neben p-Chlordiphenyl, beim Einleiten von Chlor in, mit $SbCl_5$ versetztes, Diphenyl (KRAMERS, *A.* 189, 142). — Monokline Doppelpyramiden. Schmelzp.: 34°; Siedep.: 267 bis 268°. Sehr löslich in Ligroïn, zerfließt in Aether. Giebt bei der Oxydation (durch CrO_3 und Eisessig) o-Chlorbenzoësäure. Löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung von Sulfonsäuren.

2. m-Chlordiphenyl (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-chlorbenzoësaurem Calcium mit Phenolkalium (PFANNKUCH, *J. pr.* [2] 6, 106). $(C_7H_4ClO_2)_2Ca + 2C_6H_5OK = 2C_{12}H_9Cl + CaCO_3 + K_2CO_3$. — Schmelzp.: 89°.

3. p-Chlordiphenyl. *Bildung.* Beim Chloriren von Diphenyl (KRAMERS). Beim Behandeln von Oxydiphenyl $C_{12}H_9(OH)$ mit PCl_5 (SCHULTZ, *A.* 174, 209). — Dünne Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75,5°; Siedep.: 282°. Etwas weniger löslich als o-Chlordiphenyl. Giebt bei der Oxydation p-Chlorbenzoësäure.

p_2-Dichlordiphenyl $C_{12}H_8Cl_2 = C_6H_4Cl.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von Diphenyl oder beim Durchleiten von Chlorbenzol C_6H_5Cl durch ein glühendes Rohr (KRAMERS, *A.* 189, 138 u. 145). Aus Benzidin $C_6H_4(NH_2).C_6H_4(NH_2)$ durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GRIESS, *J.* 1866, 463). Beim Behandeln von γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ mit PCl_5 (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 339). — Prismen oder kleine Nadeln. Schmelzp.: 148°; Siedep.: 315°. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure p-Chlorbenzoësäure.

Pentachlordiphenyl $C_{12}H_5Cl_5$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von PCl_5 auf γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ (SCHMIDT, SCHULTZ). — Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 179°; siedet weit über 360°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol; löslich in Eisessig (DÖBNER, *B.* 9, 130).

Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$. *Bildung.* Bei anhaltendem Chloriren von Diphenyl, in Gegenwart von Jod, zuletzt bei 350° (RUOFF, *B.* 9, 1491). Ditolyl $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$ liefert, bei völligem Chloriren, Perchlordiphenyl und CCl_4 (MERZ, WEITH, *B.* 12, 677). Durch Erhitzen von Diphenyl mit viel $SbCl_5$ auf 140—360° entsteht fast nur Perchlordiphenyl (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2881). — *Darstellung.* Man behandelt Diphenyl mit Chlor allein und dann in Gegenwart von $SbCl_5$, so lange noch HCl entweicht. Das Produkt wird mit konc. HCl und dann mit Weinsäure gewaschen und hierauf in Portionen von 12—15 g mit je 20 g $SbCl_5$ 2—3 Stunden lang auf 200—220° erhitzt. Man lässt die gebildeten Krystalle abtropfen und wäscht sie mit konc. HCl und dann mit Weinsäure (WEBER, SÖLLSCHER, *B.* 16, 883). Man erhitzt Phenanthrenchinon mit $SbCl_5$, unter stetem Sättigen des gebildeten Antimonchlorids mit Chlorwasser auf 150—160° und zuletzt auf 360° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2871). — Glänzende Körner (aus Benzol). Schmilzt nicht bei 270°. Kaum löslich in Alkohol, Aether u. s. w., löslich in siedendem Benzol. Wird von $SbCl_5$ bei 350° nicht verändert. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Natron auf 150° Perchlordiphenol $C_{12}Cl_8(OH)_2$.

Bromdiphenyl $C_{12}H_9Br = C_6H_5.C_6H_4Br$. 1. o-Bromdiphenyl. *Bildung.* Aus o-Nitrodiphenyl, durch Austausch von NO_2 gegen Br (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 353). — Bleibt bei —20° flüssig. Riecht nach Orangen. Siedep.: 296—298°. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 o-Brombenzoësäure.

2. p-Bromdiphenyl. *Bildung.* Durch Versetzen einer kaltgehaltenen Lösung von Diphenyl in CS_2 mit Brom (SCHULTZ, *A.* 174, 207). — Lamellen (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°; Siedep.: 310° (i. D.). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, leicht in Aether, CS_2, Benzol. Giebt bei der Oxydation p-Brombenzoësäure.

p_2-Dibromdiphenyl $C_{12}H_8Br_2 = BrC_6H_4.C_6H_4Br$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Diphenyl mit Wasser und Brom (FITTIG, *A.* 132, 204). Aus Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2$ durch Austausch von NH_2 gegen Br (GRIESS, *J.* 1886, 463). — Ziemlich große, monokline Prismen (aus Benzol) (SHADWELL, *A.* 203, 123). Schmelzp.: 164°; Siedep.: 355—360° (SCHULTZ). Unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in Benzol. Krystallisirt aus CS_2 in Prismen und in Oktaëdern, die beide bei 162° schmelzen und in kaltem Alkohol unlöslich sind. In Aetheralkohol lösen sich aber die Prismen leichter als die Oktaëder (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* 47, 588). Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) p-Brombenzoësäure (SCH.).

Tribromdiphenyl $C_{12}H_7Br_3 = C_6H_4Br.C_6H_3Br_2$. *Bildung.* Aus p-phenyltolyl-

haltigem p_2-Dibromdiphenyl und überschüssigem Brom in der Kälte (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* 47, 587). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Sehr wenig löslich in heifsem Alkohol. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig p-Brombenzoësäure.

p_2-**Dijoddiphenyl** $C_{12}H_8J_2 = C_6H_4J.C_6H_4J$. *Bildung.* Durch Behandeln von Benzidin mit HNO_2 und HJ (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 333). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 202°. Giebt bei der Oxydation p-Jodbenzoësäure. Schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht in heifsem.

Nitrodiphenyl $C_{12}H_9NO_2 = C_6H_5.C_6H_4(NO_2)$. 1. o-Nitrodiphenyl. *Darstellung.* Man versetzt eine auf 60° erwärmte Lösung von 15 g Diphenyl in 60 g Eisessig mit einem Gemisch von 48 g rauchender Salpetersäure und 48 g Eisessig. Nach längerem Stehen scheidet sich p-Nitrodiphenyl aus, während o-Nitrodiphenyl gelöst bleibt. Man fällt die Lösung mit Wasser und löst das ausgeschiedene Oel in kochendem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich etwas p-Nitrodiphenyl ab. Das Filtrat, über H_2SO_4 verdunstet, liefert o-Nitrodiphenyl (HÜBNER, *A.* 209, 341). — Dünne Blätter oder dicke trimetrische Tafeln (aus Alkohol) (FOCK, *J.* 1882, 467). Schmelzp.: 37°; siedet unzersetzt bei etwa 320° (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 352). Wird von Oxydationsmitteln entweder gar nicht angegriffen oder völlig verbrannt. Liefert beim Austausch von NO_2 gegen Br o-Bromdiphenyl und beim Behandeln mit HNO_3 o-Dinitrodiphenyl.

2. p-Nitrodiphenyl. *Darstellung.* Man kocht 5 Thle. Diphenyl mit 10 Thln. Eisessig und 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45), — oder man lässt 2 Thle. sehr fein gepulvertes Diphenyl einige Tage lang mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) stehen, fällt mit Wasser und entfernt unverändertes Diphenyl durch Destillation mit Wasser (SCHULTZ, *A.* 174, 210). Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Diphenyl in 8 Thln. Eisessig allmählich mit einem Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 11 Thln. Eisessig, unter Abkühlen. Man fällt dann mit dem gleichen Volumen Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (HÜBNER, *A.* 209, 340). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Siedep.: 340° (i. D.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Unlöslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$ und Aether. Giebt bei der Oxydation p-Nitrobenzoësäure.

PFANNKUCH (*J. pr.* [2] 6, 106) will durch Erhitzen von Calcium-m-Nitrobenzoat mit Phenolkali ein bei 86° schmelzendes m-Nitrodiphenyl erhalten haben. SCHULTZ beobachtete bei dieser Reaktion die Bildung eines bei 157° schmelzenden Körpers.

Dinitrodiphenyl $C_{12}H_8N_2O_4 = NO_2.C_6H_4.C_6H_4.NO_2$. 1. p_2-Dinitrodiphenyl $NO_2:NO_2 = 4:4'$). *Bildung.* Entsteht, neben Isodinitrodiphenyl, beim Nitriren von Diphenyl (FITTIG, A. 124, 276). — *Darstellung.* Man übergiefst 3 Thle. Diphenyl mit 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und 1 Thl. Vitriolöl und kocht kurze Zeit, sobald die heftige Einwirkung vorüber ist. Man fällt mit Wasser und entfernt, durch Auskochen mit Alkohol, das leichter lösliche Isodinitrodiphenyl (SCHULTZ, *A.* 174, 221). — Lange feine Nadeln. Schmelzp.: 233° (SCH.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in heifsem. Bleibt beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure unverändert. Geht durch Reduktion in Benzidin $C_{12}H_8(NH_2)_2$ über.

2. o-Nitro-p-Nitrodiphenyl (Isodinitrodiphenyl) ($NO_2:NO_2 = 2:4'$). *Darstellung.* Wird aus den Mutterlaugen von der Darstellung des p_2-Dinitrodiphenyls erhalten (FITTIG). — Lange, monokline Spiefse (FOCK, *J.* 1882, 467). Schmelzp.: 93,5°. Sehr leicht löslich in heifsem Weingeist. Kann durch Reduktion u. s. w. in p-Brom-o-Nitrodiphenyl umgewandelt werden.

Tetranitrodiphenyl $C_{12}H_6(NO_2)_4$. *Bildung.* Durch Behandeln von Diphenyl mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure (LOSANITSCH, *B.* 4, 405). — Amorph. Schmelzp.: 140°. Etwas löslich in Alkohol, leichter in Aether.

Dichlordinitrodiphenyl $C_{12}H_6Cl_2(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p_2-Dichlordiphenyl mit rauchender Salpetersäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 340). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Benzol.

Bromnitrodiphenyl $C_{12}H_8Br.NO_2 = C_6H_4Br.C_6H_4(NO_2)$. 1. p-Brom-p-Nitrodiphenyl. *Bildung.* Beim Kochen von p-Bromdiphenyl mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45). Aus Amidonitrodiphenyl durch Austausch von NH_2 gegen Br (SCHULTZ, *A.* 174, 218). — Lange Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 173°. Verflüchtigt sich fast unzersetzt oberhalb 360°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem; leichter in Toluol. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) p-Brombenzoësäure und p-Nitrobenzoësäure.

2. Isobromnitrodiphenyl ($Br:NO_2 = 4:2'$). *Bildung.* Entsteht neben p-Brom-

nitrodiphenyl aus p-Bromdiphenyl und bleibt in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung dieses Körpers. Bildet sich auch aus Isoamidonitrodiphenyl durch Austausch von NH_2 gegen Br (SCHULTZ, *A.* 174, 220; 207, 351). — Monokline Säulen (FOCK, *J.* 1882, 451). Schmelzp.: 65°. Destillirt bei etwa 360° unzersetzt. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure p-Brombenzoësäure.

Dibromnitrodiphenyl $C_{12}H_7Br_2NO_2 = C_6H_4Br.C_6H_3Br(NO_2)$. *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte Lösung von p_2-Dibromdiphenyl in Eisessig mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), fällt die Lösung mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Alkohol bei 40—50° (LELLMANN, *B.* 15, 2837). — Krystalle. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Benzol und Eisessig.

Dibromdinitrodiphenyl $C_{12}H_6Br_2(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p_2-Dibromdiphenyl mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, *A.* 132, 206). — Haarfeine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 148° (SCHULTZ, *A.* 174, 218). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Benzol. Wird von CrO_3, in essigsaurer Lösung, nicht angegriffen.

Dibromtrinitrodiphenyl $C_{12}H_5Br_2N_3O_6 = C_6H_3Br(NO_2).C_6H_2Br(NO_2)_2$. *Darstellung.* Man lässt die Lösung von Dibromdiphenyl in stark überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,55) 24 Stunden lang stehen, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (LELLMANN, *B.* 15, 2838). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 177°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

Diphenylsulfinsäure $C_{12}H_9.SO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Diphenylsulfochlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 388). — Krystallpulver.

Diphenylsulfonsäure $C_{12}H_9.SO_3H$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Diphenyl mit 3 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade, bis die obere Schicht verschwunden ist. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit Kupferoxyd gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Kupfersalz der Monosulfonsäure aus, während alle Diphenyldisulfonsäure gelöst bleibt (LATSCHINOW, *Ж.* 5, 50). — Beim Schmelzen der Säure mit Kali entsteht Oxydiphenyl $C_{12}H_9(OH)$. Das Kaliumsalz zerfällt beim Erhitzen in Diphenyl und disulfonsaures Salz: $2C_{12}H_9.SO_3K = C_{12}H_{10} + C_{12}H_8(SO_3K)_2$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 260). — Die Salze lösen sich schwer in Wasser und in absolutem Alkohol, aber auffallender Weise leichter in Alkohol von 40 %. — $K.C_{12}H_9SO_3 + 2H_2O$. Haarfeine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, leichter in Alkohol von 40 % (L.). — $Ca.\bar{A}_2$. Kann durch Fällung erhalten werden. Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen, dünnen Blättchen (E., L.). — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser (E., L.). — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellgrüne Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, viel leichter in Alkohol (von 40 %) (L.). — Das Silbersalz krystallisirt in rhombischen Tafeln. Wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{14}SO_3 = C_{12}H_9.SO_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 388). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 73—74°. Löslich in verdünntem Alkohol u. s. w., leicht löslich in Benzol.

Chlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$. Gelbliche Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 115° (GABRIEL, DEUTSCH). Löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

Amid $C_{12}H_9.SO_2.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (GABRIEL, DEUTSCH). — Kugelige Aggregate feiner Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 227—230°. Leicht löslich in Aether und CS_2, fast gar nicht in Wasser und Benzol.

Cyanid $C_{12}H_9.SO_2.CN$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jodcyan auf Diphenylmercaptanblei $Pb(C_{12}H_9S)_2$ (GABRIEL, DEUTSCH). — Krystalle. Schmelzp.: 84°.

p_2-Diphenyldisulfonsäure $C_{12}H_8(SO_3H)_2$ = p-$SO_3H.C_6H_4.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Diphenyl in überschüssiger, heifser Schwefelsäure (FITTIG, *A.* 132, 209). Das Kaliumsalz der Diphenylmonosulfonsäure (s. d.) geht beim Erhitzen in das Salz der Disulfonsäure über (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 260). — Die freie Säure erstarrt im Exsiccator zu langen, prismatischen Krystallen. Schmelzp.: 72,5°. Zerfliefst an der Luft. Die Salze sind sehr beständig. Das Kaliumsalz zersetzt sich erst bei Rothgluth. Beim Schmelzen mit Kali geht die Säure in γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ über. Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Diphenyldisulfonsäure mit Natriumamalgam werden Diphenylmonosulfinsäure und Diphenyl erhalten (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390).

$K_2.C_{12}H_8S_2O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Lange Säulen. In kaltem Wasser schwerer löslich als Kaliumsulfat. Kann daher unmittelbar aus der rohen Säure durch Sättigen mit K_2CO_3 dargestellt werden. Unlöslich in Alkohol. Aus einer viel freie Diphenyldisulfonsäure enthaltenden Lösung erhielt FITTIG grofse rhomboëdrische Krystalle des Salzes $K_2.C_{12}H_8S_2O_6 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}$. Das Kaliumsalz giebt mit $CaCl_2$ in der Kälte keinen

Niederschlag. Erhitzt man aber die Lösungen, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der selbst in siedendem Wasser sehr wenig löslich ist. (Charakteristisch) (FITTIG). — Ba.A. *Darstellung.* Durch Fällen einer kochenden Lösung des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$. — Unlöslich in Wasser und Mineralsäuren. — Das krystallinische **Bleisalz** ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren.

Chlorid $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$. Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unter Bräunung bei 203°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in CS_2 (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390).

Amid $C_{12}H_8(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300° (GABRIEL, DEUTSCH). Wenig löslich in Alkohol und Benzol, besser in CS_2 und Aether.

p-Nitrodiphenyl-p-Sulfonsäure $NO_2.C_{12}H_8.SO_3.H$. *Bildung.* Durch Auflösen von p-Nitrodiphenyl in 2 Thln. warmem Vitriolöl oder bequemer durch Auflösen von Diphenyl-p-Sulfochlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$ in rauchender Salpetersäure (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1408). — $Na.C_{12}H_8NSO_5$. Kleine Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.A_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Das über H_2SO_4 getrocknete Salz ist wasserfrei. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol (HÜBNER, *A.* 209, 349). — $Cu.A_2 + 4H_2O$. Blaue, rhomboëdrische Krystalle.

Aethylester $C_{14}H_{13}NSO_5 = C_{12}H_8NSO_5.C_2H_5$. Schmelzp.: 168—169° (G., D.).

Chlorid $C_{12}H_8NSO_4.Cl$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 178° (G., D.).

Amid $C_{12}H_8NSO_4.NH_2$. Schmelzp.: 228° (G., D.).

Nitrodiphenyldisulfonsäure $C_{12}H_7(NO_2)(SO_3H)_2$. Das **Chlorid** $C_{12}H_7(NO_2)(SO_2Cl)_2$ entsteht beim Auflösen von (1 Thl.) Diphenyldisulfochlorid $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$ in (10 Thln.) rauchender Salpetersäure, Hinzufügen von 10 Thln. Vitriolöl und Erwärmen auf höchstens 60° (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1411).

Das **Chlorid** krystallisirt aus Eisessig und schmilzt bei 130—131°.

Dinitrodiphenyldisulfonsäure $C_{12}H_6(NO_2)_2(SO_3H)_2$. Das **Chlorid** $C_{12}H_6(NO_2)_2(SO_2Cl)_2$ entsteht beim Digeriren von 1 Thl. Diphenyldisulfochlorid mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. Vitriolöl bei 90—95° (GABRIEL, DAMBERGIS).

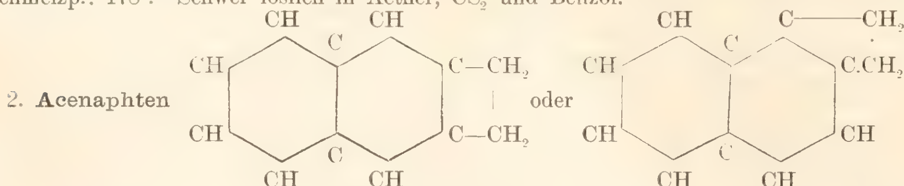
Das **Chlorid** krystallisirt aus Eisessig und schmilzt bei 166°.

Diphenylsulfon $C_{12}H_8.SO_2$. *Bildung.* Durch Oxydation von Diphenylsulfid $(C_{12}H_9)_2S$ (dargestellt aus Diphenylsulfonsäure $C_{12}H_9.SO_3H$) mit $KMnO_4$, in eisessigsaurer Lösung (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 387). — Blättchen. Schmelzp.: 214—216°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, schwer in Aether.

Derselbe Körper scheint beim Behandeln eines Gemenges von Diphenylsulfochlorid und Diphenyl mit Chlorcalcium zu entstehen.

Trisulfondiphenylstickoxyd $C_{36}H_{27}NS_3O_7 = (C_{12}H_9SO_2)_3NO$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylmonosulfonsäure, beim Kochen von Diphenylsulfinsäure mit verdünnter Salpetersäure (GABRIEL, DEUTSCH). — Glänzende Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in Aether, CS_2 und Benzol.

2. **Acenaphten**



Vorkommen. Im Steinkohlentheer (BERTHELOT, *Z.* 1867, 714). — *Bildung.* Aus Aethylnaphtalin: 1. beim Durchleiten desselben durch ein hellrothglühendes Porzellanrohr. $C_{10}H_7.C_2H_5 = C_{10}H_6.C_2H_4 + H_2$; 2. durch Behandeln von Aethylnaphtalin bei 180° mit (2 At.) Brom und Zerlegen der gebildeten Bromverbindung $C_{10}H_7.C_2H_4Br$ (?) mit alkoholischem Kali (BERTHELOT, BARDY, *A.* 166, 135). Beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Aethylen durch ein weifsglühendes Rohr (BERTHELOT, *J.* 1866, 544) und ebenso aus Naphtalin und Aethylen (BERTHELOT, *Z.* 1867, 714). — *Darstellung.* Man fraktionnirt die flüssigen Nebenprodukte von der Darstellung des Anthracens und sammelt das bei 265—275° Uebergehende gesondert auf. Nach einigem Stehen scheidet sich das Acenaphten ab; man wäscht es mit Alkohol und krystallisirt es aus Alkohol um (BEHR, DORP, *A.* 172, 264). — Zolllange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Siedep.: 277,5° (i. D.) (BEHR, DORP). Schmelzp.: 103° (R. SCHIFF, *A.* 223, 262). Spec. Gew. im flüssigen Zustande bei t° = 1,0300—0,00073 (t — 103°) (R. SCHIFF, *A.* 223, 263). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Wird von Jod, schon bei 100°, in eine braune, klebrige, polymere Verbindung umgewandelt. Beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd entsteht Acenaphtylen $C_{12}H_8$. Mit Chromsäuregemisch wird Naphtalsäure $C_{12}H_8O_4$ gebildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 100° entsteht ein gegen 270° siedender Kohlenwasserstoff ($C_{12}H_{12}$?), während bei 280° Spaltung in Naphtalinhydrür $C_{10}H_{10}$

und Aethan eintritt (BERTHELOT). Brom und Salpetersäure wirken substituirend. Mit Schwefelsäure wird eine Sulfonsäure erhalten, deren Salze äufserst löslich sind.

Kaliumacenaphten $C_{12}H_9K$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Acenaphten mit Kalium (BERTHELOT). — Pikrat $C_{12}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangerothe Prismen. Schmelzp.: 161—162° (BEHR, DORP). Schwer löslich in Alkohol. Sehr beständig.

Bromacenaphten $C_{12}H_9Br = C_{10}H_5Br.C_2H_4$. *Bildung.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Acenaphten (BLUMENTHAL, *B.* 7, 1095). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52—53°. Giebt bei der Oxydation Bromnaphtalsäure $C_{12}H_7BrO_4$.

Dibromacenaphten $C_{12}H_8Br_2 = C_{10}H_6.C_2H_2Br_2$ s. Acenaphtylen $C_{12}H_8$.

Dibromacenaphtenbromid $C_{12}H_8Br_2.Br_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Acenaphten in CS_2 (BLUMENTHAL). — Krystalle.

Dinitroacenaphten $C_{12}H_8(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Acenaphten mit rauchender Salpetersäure (BERTHELOT). — Feine gelbe Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{12}$.

1. **Diphenylmethan** (Benzylbenzol) $C_6H_5.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit Benzol und Zinkstaub (ZINCKE, *A.* 159, 374). $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH_2 + HCl$. Hierbei entsteht zugleich Toluol. Die Reaktion verläuft viel glatter, wenn man, statt Zinkstaub, Aluminiumchlorid verwendet (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 478). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Chloroform (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 253) oder von Benzol und Methylenchlorid (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1526; FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 41, 324) mit $AlCl_3$ oder von Benzol und Methylal mit Vitriolöl. $2C_6H_6 + CH_2(OCH_3)_2 = (C_6H_5)_2CH_2 + 2CH_3(OH)$ (BAEYER, *B.* 6, 221). Beim Vermischen eines Gemenges von Benzylalkohol und Benzol mit Schwefelsäure (MEYER, WURSTER, *B.* 6, 963). $C_6H_5.CH_2(OH) + C_6H_6 = (C_6H_5)_2CH_2 + H_2O$. Bei der Reduktion von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Zink und Schwefelsäure (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 10, 1473), mit Zinkstaub (STAEDEL, *A.* 194, 307), mit Jodwasserstoff und Phosphor (GRAEBE, *B.* 7, 1624). Beim Glühen von Diphenylessigsäure $(C_6H_5)_2CH.CO_2H$ mit Natronkalk (JENA, *A.* 155, 86). — *Darstellung.* Siehe Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$. Man vermischt 100 Thle. Benzylchlorid mit 500 Thln. Benzol und giebt allmählich 30—40 Thle. Chloraluminium hinzu (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 337). — Aus langen, prismatischen Nadeln bestehende Krystallmasse. Schmelzp.: 26—27°; Siedep.: 261—262° (ZINCKE). Riecht angenehm nach Orangen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Giebt beim Durchleiten durch eine glühende Röhre o-Diphenylenmethan $C_{13}H_{10}$. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzophenon oxydirt. Zerfällt bei anhaltendem Chloriren mit Chlorjod, zuletzt bei 350°, in CCl_4 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 (RUOFF, *B.* 9, 1485).

Diphenylchlormethan $(C_6H_5)_2.CHCl$ s. Diphenylcarbinol $(C_6H_5)_2.CH.OH$.

Diphenyldichlormethan $(C_6H_5)_2.CCl_2$ s. Benzophenon.

Diphenylbrommethan $C_{13}H_{11}Br = (C_6H_5)_2.CHBr$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Diphenylmethan mit (1 Mol.) Brom auf 150° (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 339). — Krystalle. Schmelzp.: 45°. Siedet nicht unzersetzt. Aeufserst leicht löslich in Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH.OH$ und Benzhydroläther $(C_{13}H_{11})_2O$. Zersetzt sich, beim Kochen mit Alkohol, unter Bildung von Benzhydroläthyläther $C_{13}H_{11}.OC_2H_5$. Dieser Körper entsteht auch bei der heftigen Reaktion zwischen Diphenylbrommethan und alkoholischer Kalilauge. Mit Kaliumacetat entstehen Benzhydrol, Essigsäure u. s. w. Alkoholisches Ammoniak erzeugt, in der Kälte, Aethylbenzhydroläther, während mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak Benzhydrylamin und Dibenzhydrylamin gebildet werden (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 587).

Diphenyldibrommethan $C_{13}H_{10}Br_2 = (C_6H_5)_2.CBr_2$. *Bildung.* Durch Eintröpfeln von (2 Mol.) Brom in, auf 140—150° erhitztes, Diphenylmethan (FRIEDEL, BALSOHN). — Nicht destillirbar. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, in HBr und Benzophenon. Zersetzt sich bei längerem Kochen in HBr und Tetraphenyläthylen $C_2(C_6H_5)_4$. Giebt beim Behandeln mit Wasser und Natrium Tetraphenyläthan $C_2H_2(C_6H_5)_4$.

Nitrodiphenylmethan $C_{13}H_{11}NO_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6H_5$. 1. o-Nitroderivat. *Bildung.* Man trägt allmählich 40 g $AlCl_3$ in ein erwärmtes Gemisch aus 20 g o-Nitrobenzylchlorid und 400 g Benzol ein, schüttelt das Produkt mit Wasser und destillirt die abgeschiedene Benzolschicht, erst aus dem Wasserbade und dann im Dampfstrome bei 160—170° (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2402). — Schweres Oel. Destillirt nicht unzersetzt.

2. m-Nitroderivat. *Darstellung.* Man giefst allmählich und unter Abkühlen, die Lösung von 1 Thl. m-Nitrobenzylalkohol in 10 Thln. reinem Benzol in die 20fache Menge Vitriolöl. Die Benzolschicht wird abgehoben, in Wasser gegossen und dann abdestillirt. Gleichzeitig entsteht etwas m-Dinitrodibenzylbenzol $C_6H_4[CH_2.C_6H_4(NO_2)]_2$ (P. BECKER, *B.* 15, 2091). $C_6H_4(NO_2).CH_2.OH + C_6H_6 = H_2O + C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6H_5$. —

Flüssig. Nicht destillirbar. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch m-Nitrobenzophenon.

3. p-Nitroderivat. *Bildung.* Entsteht, neben p-Dinitrodibenzylbenzol, beim Schütteln von 1 Thl. fein gepulvertem p-Nitrobenzylalkohol mit 20 Thln. Benzol und 10 Thln. Vitriolöl (BASLER, *B.* 16, 2716). — *Darstellung.* Man hebt die Benzolschicht ab, giefst die Schwefelsäureschicht in das vierfache Volumen Wasser und schüttelt die wässerige Lösung wiederholt mit Benzol. Alle Benzollösungen werden nun abdestillirt, der Rückstand in wenig Aether gelöst und mit Alkohol versetzt. Das nach 12—24 Stunden abgeschiedene Dinitrodibenzylbenzol wird abfiltrirt, das Filtrat verdunstet und der allmählich erstarrende Rückstand aus Ligroïn umkrystallisirt. — Lange Spiefse (aus kalten Ligroïnlösungen). Schmelzp.: 31°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., schwer in kaltem Ligroïn. Liefert mit CrO_3 und Eisessig p-Nitrobenzophenon. Wird von rauchender Salpetersäure in Isodinitrodiphenylmethan (?) (Schmelzp.: 175°) übergeführt.

Dinitrodiphenylmethan $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$. 1. α-Dinitrodiphenylmethan. Durch Eintragen von 1 Thl. Diphenylmethan in 5—6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) bei 6—8° (DORP, *B.* 5, 795). Daneben entstehen etwas β-Dinitrodiphenylmethan und Benzophenon (STAEDEL, *A.* 194, 363). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht löslich in heifsem Benzol und Eisessig. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu α-Dinitrobenzophenon oxydirt.

2. β-Dinitrodiphenylmethan. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von Diphenylmethan (STAEDEL). — Gelbliche, monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 118°. Giebt bei der Oxydation β-Dinitrobenzophenon.

Nach DORP (*B.* 5, 795) entsteht beim Nitriren von Diphenylmethan, neben α-Dinitrodiphenylmethan, ein bei 172° schmelzendes Isodinitrodiphenylmethan, welches sich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig lösen soll. STAEDEL hat diesen Körper, bei seinen Versuchen, nicht beobachtet.

3. γ-Dinitrodiphenylmethan. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Nitrodiphenylmethan in rauchende Salpetersäure (BECKER, *B.* 15, 2092). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 94°.

Tetranitrodiphenylmethan $C_{13}H_8(NO_2)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenylmethan mit Salpeterschwefelsäure (DORP). — *Darstellung.* Man trägt sehr langsam 1 Thl. Diphenylmethan in 12 Thle. im Kältegemisch befindliche Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) ein, lässt einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erwärmt dann allmählich bis auf 70°, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (STAEDEL, *A.* 218, 339). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, etwas leichter in Eisessig. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Tetranitrobenzophenon oxydirt. Mit Sn + HCl entsteht Tetraamidodiphenylmethan.

Diphenylmethandisulfonsäure $C_{13}H_{10}(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Diphenylmethan mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure im Wasserbade (DOER, *B.* 5, 796). — Kleine zerfliefsliche Blättchen. Schmelzp.: 59°. Löslich in Alkohol.

$K_2.C_{13}H_{10}S_2O_6 + H_2O$. Kleine Prismen (aus wässerigem Alkohol). — $Ba.\bar{A}$. Sehr kleine Schuppen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}$. Kleine grünschimmernde Blättchen (aus wässerigem Alkohol).

2. **Phenyltolyl** (Tolylbenzol) $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$. a. o-Phenyltolyl (?) wurde von BARBIER (*B.* 7, 1548) durch Behandeln eines Gemenges von Brombenzol und flüssigem Bromtoluol mit Natrium dargestellt. — Siedep.: 258—260°.

b. p-Phenyltolyl. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von p-Bromtoluol und Brombenzol mit Natrium (CARNELLEY, *J.* 1876, 419). $C_6H_4.Br.CH_3 + C_6H_5Br + 2Na = C_6H_5.C_6H_4.CH_3 + 2NaBr$. Beim Durchleiten eines Gemenges von Benzol und Toluol durch ein rothglühendes, eisernes Rohr (CARNELLEY, *Soc.* 37, 706). — Erstarrt bei — 2 bis 3° zu grofsen Krystallen. Siedep.: 263—267°. Spec. Gew. = 1,015 bei 27°. Giebt bei der Oxydation, mit verdünnter Salpetersäure, Diphenylcarbonsäure $C_{13}H_{10}O_2$ und mit Chromsäure Terephtalsäure.

Bromphenyltolyl $C_{13}H_{11}Br$. Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—131° (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* 47, 589). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol.

Dibromphenyltolyl $C_{13}H_{10}Br_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von p-Phenyltoluol entstehen zwei Dibromderivate, die sich noch nicht trennen liefsen (CARNELLEY, THOMSON). Mit CrO_3 (und Eisessig) liefern sie zwei isomere Säuren $C_{13}H_8Br_2O_2$.

Nitrophenyltolyl $C_{13}H_{11}(NO_2)$. *Bildung.* Entsteht, wahrscheinlich neben einer isomeren Verbindung, beim Behandeln einer Lösung von Phenyltolyl in (3 Thln.) Essig-

säure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (CARNELLEY, *J.* 1876, 419). — Krystalle. Schmelzp.: 141°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Dinitrophenyltolyl $C_{13}H_{10}(NO_2)_2$. *Bildung.* Durch Stehenlassen von 3 Thln. Phenyltolyl mit 1 Thl. Vitriolöl und 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (CARNELLEY). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—157°.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{14}$.

1. **a-Diphenyläthan** $CH_3.CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von Phenylbromäthyl $C_6H_5.C_2H_4Br$ mit Benzol und Zinkstaub (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 140). Beim Versetzen einer Lösung von Paraldehyd in (100 Thln.) Vitriolöl mit Benzol (BAEYER, *B.* 7, 1190). $CH_3.CHO + 2C_6H_6 = H_2O + CH_3.CH(C_6H_5)_2$. Entsteht, neben Triphenyläthan, beim Behandeln eines Gemenges von Dichloräther $C_4H_8Cl_2O$ und Benzol mit $AlCl_3$ (WAAS, *B.* 15, 1128). Aus Benzol und Aethylidenchlorid (SILVA, *Bl.* 36, 66; 41, 448) (oder Aethylidenbromid, Acetylentetrabromid, $CH_2Br.CHBr_2$, $CH_2Br.CBr_3$, $CH_2Br.CH_2Br$, $C_6H_5.CHBr.CH_3$, oder Vinylbromid), in Gegenwart von $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 165, 302, 329). Bei der Reduktion von Trichlordiphenyläthan mit Natriumamalgam (GOLDSCHMIDT, *B.* 6, 1501). — Stark lichtbrechendes Oel, von hohem specifischem Gewicht und angenehmem Geruch. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei gewöhnlicher Temperatur. Siedep.: 268—271° (G.); 286° (HAISS, *B.* 15, 1481); 145° bei 13 mm; 150° bei 19 mm (A.). Fluorescirt blau. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzophenon. Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von a-Diphenyläthan mit rauchender Salpetersäure entstehen nacheinander: Diphenyläthylenglykolnitrit, Diphenylvinylnitrit und das Dinitrit $C_{14}H_{10}N_2O_4$ (s. S. 168).

Diphenylchloräthan $C_{14}H_{13}Cl = CH_2Cl.CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches von Dichloräther $C_2H_3Cl_2.OC_2H_5$ und Benzol mit Vitriolöl (HEPP, *B.* 6, 1439). — Flüssig. Zerfällt bei der Destillation in Salzsäure und Stilben $C_{14}H_{12}$; ebenso beim Kochen mit alkoholischem Kali.

Diphenyltrichloräthan $C_{14}H_{11}Cl_3 = CCl_3.CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Durch Schütteln von (2 Mol.) Benzol mit (1 Mol.) Chloral und überschüssigem Vitriolöl (BAEYER, *B.* 5, 1098). — Kleine dünne Blättchen. Schmelzp.: 64°. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung, in HCl und Dichlordiphenyläthylen $(C_6H_5)_2.C_2Cl_2$. Wird von Natriumamalgam sehr langsam zu Diphenyläthan reducirt.

Dichlordiphenylchloräthan $C_{14}H_{11}Cl_3 = CH_2Cl.CH(C_6H_4Cl)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemenges von Dichloräther $C_2H_3Cl.OC_2H_5$ oder Dichloracetal und Chlorbenzol mit H_2SO_4 (HEPP, *B.* 7, 1419). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und Dichlordiphenyläthylen $CH_2:C(C_6H_4Cl)_2$.

Dichlordiphenyltrichloräthan $C_{14}H_9Cl_5 = CCl_3.CH(C_6H_4Cl)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln eines Gemenges von wasserfreiem Chloral und Chlorbenzol C_6H_5Cl mit Vitriolöl (ZEIDLER, *B.* 7, 1181). — Verfilzte Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 105°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Dichlordiphenyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_4$.

Diphenyltribromäthan $C_{14}H_{11}Br_3 = CBr_3.CH(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch von (1 Mol.) Bromal und (2 Mol.) Benzol mit dem doppelten Volumen Vitriolöl einige Tage stehen, giefst dann in Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus absolutem Alkohol um (GOLDSCHMIEDT, *B.* 6, 985). — Nadeln oder Blättchen; monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, heifsem Eisessig und Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol und Benzol. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in HBr und Dibromdiphenyläthylen $C_{14}H_{10}Br_2$.

Dibromdiphenyltrichloräthan $C_{14}H_9Cl_3Br_2 = CCl_3.CH(C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Bei längerem, gelindem Digeriren von 1 Thl. Brombenzol mit 2 Thln. wasserfreiem Chloral und dem 4—5fachen Volumen Vitriolöl (ZEIDLER, *B.* 7, 1180). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—141°. Unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leichter in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$ und Aether, sehr leicht in CS_2. Zerfällt durch alkoholisches Kali in HCl und $C_{14}H_8Br_2Cl_2$.

Salpetersäurederivate des a-Diphenyläthans. a. **Diphenyläthylenglykolnitrit** $C_{14}H_{13}NO_3 = (C_6H_5)_2.C(OH).CH_2.O.NO$. *Bildung.* Beim Versetzen der gut gekühlten Lösung von 1 Thl. a-Diphenyläthan $(C_6H_5)_2.CH.CH_3$ in 10 Thln. Eisessig mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* 233, 330). Man lässt 1 Stunde lang bei Zimmertemperatur stehen, erwärmt dann 1½ Stunden lang auf dem Wasserbade und fällt hierauf mit Wasser. Der Niederschlag wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 106—107°. Schwer löslich in kaltem Eisessig, leicht in heifsem. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 (und Eisessig), Benzophenon und Diphenylvinylnitrit $(C_6H_5)_2.C:CH.O.NO$. Auch bei der Einwirkung von Acetylchlorid entsteht Diphenylvinylnitrit. Beim Kochen mit alkoholischem Kali werden KNO_2 und Benzophenon gebildet. Eine mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) versetzte eisessigsaure

Lösung des Nitrits $C_{14}H_{13}NO_3$ hält nach einigen Stunden Diphenylvinylnitrit; beim Kochen des Gemisches entsteht das Dinitrit $C_{14}H_{10}N_2O_4$ (s. u.).

b. **Diphenylvinylnitrit** $C_{14}H_{11}NO_2 = (C_6H_5)_2.C:CH.ONO$. *Bildung.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von a-Diphenyläthan oder von Diphenyläthylenglykolnitrit mit koncentrirter Salpetersäure (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* 233, 336). Bei mehrstündigem Kochen von Diphenyläthylenylglokolnitrit mit Acetylchlorid (A., R.). — *Darstellung.* Man versetzt eine nahezu kochende Lösung von 1 Thl. a-Diphenyläthan in 10 Thln. Eisessig tropfenweise mit 1 Thl. rother, rauchender Salpetersäure, verdunstet, sobald die Reaktion beendet ist, die Essigsäure, fällt den Rückstand mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Hexagonale Krystalle (HINTZE, *A.* 233, 337). Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87—88°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Benzophenon oxydirt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen KNO_2 und Benzophenon. Beim Erhitzen mit HNO_3 (und Eisessig) entsteht das Dinitrit $C_{14}H_{10}N_2O_4$.

c. **Dinitrit** $C_{14}H_{10}N_2O_4 = (C_6H_5)_2.C:C(NO_2)O.NO$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure auf eine Eisessiglösung von a-Diphenyläthan, Diphenyläthylenglykolnitrit, Diphenylvinylnitrit oder a-Diphenyläthylen (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* 233, 340). — *Darstellung.* Man versetzt eine kochende Lösung von 1 Thl. a-Diphenyläthan in 2—3 Thln. Eisessig mit 2,5 Thln. rother, rauchender Salpetersäure, so dass die Mischung weiter kocht. Nach beendeter Reaktion verdampft man die Essigsäure. — Monokline Tafeln (HINTZE, *A.* 233, 343) (aus Benzol). Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Aether, ziemlich schwer in Benzol und Eisessig, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Ligroïn. Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu Benzophenon oxydirt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen KNO_2 und Benzophenon. Auch mit alkoholischem NH_3 entsteht Benzophenon. Beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür, in Gegenwart von Alkohol, werden NH_3 und Diphenylacetonitril $(C_6H_5)_2.CH.CN$ gebildet.

Dichlordinitrodiphenyltrichloräthan $C_{14}H_7Cl_5N_2O_4 = CCl_3.CH(C_6H_3Cl.NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Dichlordiphenyltrichloräthan mit rauchender Salpetersäure (ZEIDLER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Giebt beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium ein in kleinen gelben Nadeln krystallisirendes Amidoderivat.

Dibromdinitrodiphenyltrichloräthan $C_{14}H_7Cl_3Br_2N_2O_4 = CCl_3.CH(C_6H_3Br.NO_2)_2$. *Darstellung.* Aus Dibromdiphenyltrichloräthan und rauchender Salpetersäure (ZEIDLER). — Gelbliche, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—170°.

2. **Dibenzyl** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Man erwärmt eine Lösung von Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ in Toluol mit Natrium (CANNIZZARO, ROSSI, *A.* 121, 250; FITTIG, STELLING, *A.* 137, 258). Beim Behandeln eines Gemenges von Aethylenchlorid und Benzol mit $AlCl_3$ (SILVA, *J.* 1879, 380). Beim Behandeln eines Gemenges von Acetylendibromid CHBr:CHBr (oder ω-Chloräthylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl$) und Benzol mit $AlBr_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 155). Beim Einleiten von Vinyltribromid $CH_2Br.CHBr_2$ in ein Gemenge von Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 333). — Zolllange, stark glänzende Spiefse (aus Alkohol); monokline Krystalle (aus Aether) (RATH, *B.* 5, 623; LASAULX, *A.* 235, 155). Schmelzp.: 51,5—52,5°. Siedep.: 284° (C., R.). Spec. Gew. (im flüss. Zustande) bei t° = 1,0423 — 0,0002917 (t — 52,3) — 0,000029059 (t — 52,3) (R. SCHIFF, *A.* 223, 261). Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in CS_2 und Aether. Spaltet sich beim Erhitzen im Rohr auf 500° in Toluol und Stilben (BARBIER, *J.* 1874, 359). $2C_{14}H_{14} = 2C_7H_8 + C_{14}H_{12}$. Ebenso beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr (DREHER, OTTO, *Z.* 1870, 22). Auch beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd entsteht Stilben (BEHR, DORP, *B.* 6, 753). Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 oder $KMnO_4$) Benzoësäure (LEPPERT, *B.* 9, 14). Chlor, in erhitztes Dibenzyl geleitet, erzeugt Stilben; auch beim Kochen von Dibenzyl mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Stilben. Leitet man Chlor über Dibenzyl, das vorher mit (0,7 %) Jod zusammengeschmolzen und dann wieder erstarrt war, so entsteht p-Dichlordibenzyl $(C_6H_4Cl.CH_2)_2$; wird aber Chlor über Dibenzyl geleitet, das blos mit Jod gepulvert war, so entsteht Stilben (KADE, *J. pr.* [2] 19, 461). Bei anhaltendem Chloriren entstehen zuletzt Perchlorbenzol C_6Cl_6 und C_2Cl_6 (MERZ, WEITH, *B.* 12, 677; 16, 2877). Bei Gegenwart von Wasser wirkt Brom substituirend auf Dibenzyl. Trockenes Brom erzeugt Stilben; bei Gegenwart von Aether addirt sich Brom direkt an Dibenzyl.

Dichlordibenzyl $C_{14}H_{12}Cl_2$. a. p-Dichlordibenzyl $C_6H_4Cl.CH_2.CH_2.C_6H_4Cl$. *Darstellung.* Beim Ueberleiten von Chlor über vorher mit (0,7 %) Jod zusammengeschmolzenes und wieder erkaltetes Dibenzyl (KADE, *J. pr.* [2] 19, 462). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Destillirt unzersetzt. Giebt bei der Oxydation p-Chlorbenzoësäure.

b. Stilbenchloride $C_6H_5.CHCl.CHCl.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von

Hydrobenzoïn $C_{14}H_{12}(OH)_2$ mit PCl_5 entstehen zwei isomere (α- und β-) Stilbenchloride (ZINCKE, *A.* 198, 129), während Isohydrobenzoïn mit PCl_5 nur α-Stilbenchlorid liefert (AMMANN, *A.* 168, 67; ZINCKE). Bei der Einwirkung von PCl_3 auf Hydro- und Isohydrobenzoïn entsteht nur α-Stilbenchlorid. — Nach LAURENT (*Berz. Jahresb.* 25, 620) entstehen, durch Addition von Chlor an Stilben, zwei isomere Stilbenchloride.

α-Stilbenchlorid. *Darstellung.* Man trägt allmählich 2 Thle. Hydro- oder Isohydrobenzoïn in 5 Thle. PCl_5 ein, erwärmt zuletzt und fällt mit Eis. Die Lösung wird mit Soda übersättigt, der Niederschlag abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Zunächst scheidet sich das viel weniger lösliche α-Stilbenchlorid aus. Das sich später ausscheidende β-Stilbenchlorid krystallisirt man aus Ligroïn um (ZINCKE). — Feine lange Nadeln (aus Alkohol); dicke, prismatische Krystalle (aus Toluol). Schmelzp.: 191—193° (Z.). Wird α-Stilbenchlorid wiederholt auf 200° erhitzt, so erniedrigt sich sein Schmelzpunkt bis auf 160°. Beim Umkrystallisiren dieses bei 160° schmelzenden Chlorids scheidet sich wieder gewöhnliches α-Chlorid (Schmelzp.: 192°) aus, während in der Lösung wahrscheinlich β-Stilbenchlorid gelöst bleibt. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leicht in heifsem Toluol. Löslich in Aether und $CHCl_3$. Sublimirt unzersetzt in langen Blättchen. Zerfällt mit alkoholischem Kali leicht in HCl und Tolan $C_{14}H_{10}$. Giebt, beim Behandeln mit Silberacetat und Zerlegen des gebildeten Esters durch Kali, Isohydrobenzoïn, neben sehr wenig Hydrobenzoïn. Mit Silberbenzoat entsteht aber viel mehr Hydrobenzoïnester (Z.).

β-Stilbenchlorid. *Darstellung* siehe α-Stilbenchlorid. — Vier- oder sechsseitige, dicke Tafeln und Blätter. Schmelzp.: 93—94°. Wird es über den Schmelzpunkt erhitzt, so erhöht sich sein Schmelzpunkt auf 160—165°. Das auf 200° erhitzte β-Stilbenchlorid liefert beim Umkrystallisiren zunächst wieder α-Stilbenchlorid. Riecht angenehm aromatisch. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, am wenigsten in Ligroïn. Verhält sich gegen Silbersalze wie α-Stilbenchlorid.

Durch Erhitzen von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit Kupferpulver auf 100° erhielt ONUFROWICZ (*B.* 17, 835) ein Stilbenchlorid, das aus Alkohol in langen, seideglänzenden Blättern krystallisirte und bei 180° schmolz (war α-Stilbenchlorid?).

Chlorstilbenchlorid $C_{14}H_{11}Cl_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Stilben mit Chlor (LAURENT). — Krystalle. Schmelzp.: 85°. Scheidet mit alkoholischem Kali Chlorkalium ab.

Tetrachlordibenzyl $C_{14}H_{10}Cl_4 = (C_6H_5.CCl_2)_2$ — s. Tolan $C_{14}H_{10}$.

Dibenzylbromid $C_{14}H_{14}.Br_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von Dibenzyl in absolutem Aether mit Brom (MICHAELSON, LIPPMANN, *A. Spl.* 4, 117). — Kleine Nadeln. Verkohlt, ohne zu schmelzen, bei 200°. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in HBr und Bromdibenzyl $C_{14}H_{13}Br$ (FITTIG, *A.* 137, 273).

Bromdibenzyl $C_{14}H_{13}Br$. 1. Bromdibenzyl $C_6H_4Br.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *Darstellung.* Man übergiefst Dibenzyl mit Wasser und trägt (1 Mol.) Brom ein. Das Produkt wird in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt fast alles Dibromdibenzyl aus, während Bromdibenzyl gelöst bleibt (FITTIG, STELLING, *A.* 137, 266). — Flüssig. Erstarrt unter 0° krystallinisch; siedet unzersetzt oberhalb 320°. Spec. Gew. = 1,318 bei 9°. Sehr beständig. Wird von alkoholischem Kali bei 140° nicht angegriffen.

2. Diphenylbromäthan $C_6H_5.CHBr.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht wahrscheinlich bei der Einwirkung von trockenem Brom auf festes Dibenzyl; wenigstens entsteht beim Erhitzen des Rohproduktes mit alkoholischem Kali auf 170° Stilben $C_{14}H_{12}$ (MARQUARDT, *A.* 151, 363).

Dibromdibenzyl $C_{14}H_{12}Br_2$. a. p_2-Dibromdibenzyl $C_6H_4Br.CH_2.CH_2.C_6H_4Br$. *Bildung.* Siehe Bromdibenzyl. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114—115° (FITTIG, STELLING). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer löslich in heifsem Alkohol. Sehr beständig. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Brombenzoësäure (LEPPERT, *B.* 9, 17). Wird von alkoholischem Kali bei 140° nicht angegriffen.

b. Stilbenbromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Vereinigung von Stilben mit Brom (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 336). Beim Behandeln von Dibenzyl mit trocknem Brom (MARQUARDT, *A.* 151, 364). Beim Behandeln von Hydro- oder Isohydrobenzoïn mit PBr_5 (ZINCKE, *A.* 198, 127). — *Darstellung.* Man löst Stilben in Aether und giefst in die auf 0° abgekühlte Lösung (1 Mol.) Brom. Man filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem Aether (ZINCKE). — Seideglänzende, kleine Nadeln. Schmelzp.: 237° (Z.). Sehr wenig löslich in kochendem absolutem Alkohol, etwas mehr in CS_2 und Aether, ziemlich leicht in kochendem Xylol. Zerfällt bei der Destillation in Brom, HBr, Stilben und Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$. Wird von alkoholischem Kali erst in Bromstilben und dann in Tolan $C_{14}H_{10}$ übergeführt. Beim Behandeln mit Silberacetat

oder Silberbenzoat entstehen gleichzeitig Ester des Hydrobenzoïns und Isohydrobenzoïns. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170° werden Stilben und Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ gebildet. $3C_{14}H_{12}Br_2 + 2H_2O = 2C_{14}H_{12} + C_{14}H_{10}O_2 + 6HBr$. Mit Kaliumacetat und Essigsäure erhält man den Mono- und Diacetester des Isohydrobenzoïns, neben Stilben, während beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol auf 150—160° Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ und Stilben entstehen (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 262).

Tribromdibenzyl $C_{14}H_{11}Br_3$. a. Tribromdibenzyl. *Bildung.* Beim Bromiren von Stilben in Gegenwart von Wasser (STELLING, FITTIG). — Kleine Blättchen. In kochendem Alkohol noch schwerer löslich als Dibromdibenzyl. Zersetzt sich bei 170°, ohne zu schmelzen.

b. Ein bei 207—211° schmelzendes Tribromdibenzyl erhielt MARQUARDT (*A.* 151, 365) durch Behandeln von Dibenzyl mit Brom, bei Ausschluss von Wasser. Es bildete Blättchen und wurde von alkoholischem Kali bei 179° zersetzt.

c. Bromstilbenbromid $C_6H_5.CBr_2.CHBr.C_6H_5$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer ätherischen Lösung von Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$ mit Brom (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 341). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Zerfällt bei der Destillation in HBr, Tolan und Tolanbromid $C_{14}H_{10}Br_2$. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol, schwer in kaltem. Verliert beim Erhitzen mit alkoholischem Natron auf 140° alles Brom, unter Bildung von Tolan.

Hexabromdibenzyl $C_{14}H_8Br_6$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dibenzyl mit Wasser und überschüssigem Brom (STELLING, FITTIG). — Kleine Prismen (aus Benzol). Fast unlöslich in Alkohol.

Dinitrodibenzyl $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$. a. p-Dinitrodibenzyl $(C_6H_4[NO_2].CH_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Isodinitrodibenzyl, beim Auflösen von Dibenzyl in rauchender Salpetersäure. Beim Umkrystallisiren des Gemenges aus Alkohol scheidet sich zunächst Dinitrodibenzyl aus (STELLING, FITTIG, *A.* 137, 260). — Lange, feine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 166—167° (ST., F.); 178° (LEPPERT, *B.* 9, 15). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem Alkohol, in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) p-Nitrobenzoësäure (LEPPERT).

b. Isodinitrodibenzyl. *Darstellung.* Man löst Dibenzyl in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), filtrirt den hauptsächlich aus Dinitrodibenzyl bestehenden Niederschlag ab und fällt das Filtrat mit Wasser. Hierdurch wird wesentlich Isodinitrodibenzyl niedergeschlagen (LEPPERT). — Kleine, äufserst feine Nadeln. Schmelzp.: 74—75°. In Alkohol leichter löslich als Dinitrodibenzyl. Wird von einer Lösung von CrO_3 in Eisessig leicht oxydirt und liefert hierbei nur p-Nitrobenzoësäure, aber in kleinerer Menge als Dinitrodibenzyl (LEPPERT).

Dibromdinitrodibenzyl $C_{14}H_{10}Br_2(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von p-Dibromdibenzyl (Schmelzp.: 114°) in warmer, rauchender Salpetersäure (STELLING, FITTIG). — Schwertförmige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 204—205°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Benzol, leichter in siedendem.

Dibenzyldisulfonsäure $C_{14}H_{12}(SO_3H)_2 + 5H_2O$. *Darstellung.* Man erwärmt geschmolzenes Dibenzyl mit dem doppelten Volumen Vitrolöl, verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit Kali. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt Dibenzyldisulfonsäuresalz (KADE, *B.* 6, 953). — Krystallisirt im Exsiccator in grofsen Blättchen. Giebt beim Schmelzen mit Kali erst Oxydibenzylsulfonsäure $C_{14}H_{12}(OH)(SO_3H)$ und dann Dioxydibenzyl und p-Oxybenzoësäure. — $K_2.C_{14}H_{12}S_2O_6 + 2H_2O$. Silberglänzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 1/2H_2O$. Undeutliche Warzen; löslich in heifsem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen. Löslich in heifsem Wasser.

Dibenzyltetrasulfonsäure $C_{14}H_{10}(SO_3H)_4$ entsteht in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung der Disulfonsäure. Beim Eindampfen der Lösung der Kaliumsalze setzt sich das tetrasulfonsaure Salz in fest anhaftenden Warzen ab und kann durch Abspülen mit Wasser vom Disulfonsäuresalz befreit werden (KADE). — $K_4.C_{14}H_{10}S_4O_{12} + 3H_2O$. In Wasser etwas schwerer löslich als das Disulfonsäuresalz.

3. o_2-**Ditolyl** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von flüssigem (o-bromtoluolhaltigem) Bromtoluol mit Natrium (FITTIG, *A.* 139, 178). — Siedep.: 272°; spec. Gew. = 0,9945 bei 10,5°.

Durch Behandeln von (völlig reinem?) festem p-Bromtoluol mit Natrium erhielt ZINCKE (*B.* 4, 399) flüssiges, bei 283—288° siedendes und LUGININ bei 277—282° siedendes Ditolyl. — Das von CARNELLEY (*J.* 1877, 384) dargestellte flüssige Ditolyl wurde in 2 Antheilen aufgefangen, die bei 270—280° und bei 280—290° übergiengen. Beide gaben bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) erst eine Phenyltolylcarbonsäure $C_{14}H_{12}O_2$ (Schmelzp.: 176°), dann eine Diphenyldicarbonsäure $C_{14}H_{10}O_4$ und zuletzt Terephtalsäure. — Das bei 272—280° siedende o-p-Ditolyl entsteht auch beim Durch-

leiten eines Gemenges von Toluol und Benzol durch eine glühende Röhre (CARNELLEY, *Soc.* 37, 707). — Aus möglichst von p-Bromtoluol befreitem, flüssigem Bromtoluol erhielt LUGININ bei 272—277° siedendes, flüssiges Ditolyl.

a. α-Verbindung ($C_6H_3:Br:CH_3—C_6H_4:CH_3 = 1:2:4 — 1':2'$ oder $1:3:4—1':2'$). Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93—95°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Liefert mit CrO_3 und Eisessig Bromterephtalsäure.

b. β-Verbindung ($C_6H_3:Br:CH_3 — C_6H_4:CH_3 = 1':4':2' — 1:4$). Flüssig. Liefert bei der Oxydation Bromdiphensäure $C_{14}H_9BrO_2$ und dann a-Bromphtalsäure.

Dibromditolyl $C_{14}H_{12}Br_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von o-p-Ditolyl (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* 47, 591). — Lange, haarfeine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. In Alkohol viel schwerer löslich als α- oder β- Monobromditolyl. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure erst ein Keton $C_{14}H_6Br_2O_2$ (Schmelzp.: 166°, unlöslich in NH_3, löslich in Alkohol) und dann einen bei 197—198° schmelzenden Körper $C_{14}H_6Br_2O_4$ (?), der sich nicht in Alkalien löst.

4. m_2-**Ditolyl** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Tolidin [$CH_3.C_6H_3(NH_2)—]_2$ (Schmelzp.: 112°) mit salpetriger Säure, in alkoholischer Lösung (G. SCHULTZ, *B.* 17, 468). — Flüssig. Siedep.: 280—281°. Liefert mit Chromsäuregemisch Isophtalsäure. Mit CrO_3 und Eisessig erhält man eine bei 193° schmelzende Säure ($CO_2H.C_6H_4—)_2$ (?).

5. om-**Ditolyl** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-m-Tolidin $CH_3.C_6H_3(NH_2).C_6H_3(NH_2).CH_3$ mit Alkohol und salpetriger Säure, in der Kälte (G. SCHULTZ, *B.* 17, 471). — Flüssig. Siedep.: 270°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit CrO_3 Isophtalsäure.

6. p_2-**Ditolyl** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von p-Bromtoluol in Toluol mit Natrium (ZINCKE, *B.* 4, 396; LUGININ, *B.* 4, 514). — Glasglänzende, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 121°. Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei $t° = 0{,}91721—0{,}00071\ (t—121)$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 262). Destillirt unzersetzt. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) erst Phenyltolylcarbonsäure $C_{14}H_{12}O_2$ und dann Diphenyldicarbonsäure $C_{14}H_{10}O_4$. Liefert beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$ zuletzt auf 360°: CCl_4 und Perchlordiphenyl (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2877).

7. **Ditolyl** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Tolidin mit salpetriger Säure (G. SCHULTZ, *B.* 17, 472). — Feine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 91°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine bei 273° schmelzende Säure.

Bromditolyl $C_{14}H_{13}Br = CH_3.C_6H_3Br.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-p-Ditolyl mit Brom entstehen 2 Bromditolyle. Löst man das Rohprodukt in heifsem Alkohol, so scheidet sich beim Erkalten die α-Verbindung krystallinisch, die β-Verbindung ölig aus (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* 47, 590).

8. o-**Benzyltoluol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Siehe p-Benzyltoluol. — Bisher nicht in reinem Zustande isolirt. Das rohe Benzyltoluol giebt bei der Oxydation, neben p-Benzoylbenzoësäure, auch o-Benzoylbenzoësäure (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 6, 906). Durch ein glühendes Rohr geleitet, liefert es Anthracen $C_{14}H_{10}$.

Dinitro-o-Benzyltoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Nitriren von rohem Benzyltoluol (PLASCUDA, ZINCKE, *B.* 7, 986). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Giebt beim Oxydiren dieselben harzigen Produkte, welche auch aus o-Phenyltolylketon und o-Benzoylbenzoësäure entstehen.

Durch Behandeln eines Gemenges von Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Benzol mit Zinkstaub stellte BARBIER (*B.* 7, 1544) ein Benzyltoluol dar, das bei 283—286° siedete, ein spec. Gew. = 1,01 bei 0° besafs und durch ein glühendes Rohr geleitet, in Anthracen und wenig Phenanthren, Benzol und Xylol zerfiel.

9. m-**Benzyltoluol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von m-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2300). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Thl. m-Xylylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$, 6—8 Thln. Benzol und 3 g $AlCl_3$, bis die Entwickelung von HCl aufhört, schüttelt das Produkt mit Wasser und destillirt. Der bei 260—280° übergehende Antheil wird längere Zeit mit Natrium gekocht und dann fraktionnirt (SENFF, *A.* 220, 230). — Flüssig. Siedep.: 268—269,5° bei 725 mm (A., R.); 275° (i. D.) bei 747 mm (S.). Spec. Gew. = 0,997 bei 17,5° (S.). Liefert bei der Oxydation m-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ und m-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$. Bei der Einwirkung von Brom auf Benzyltoluol bei 120—130° entsteht zunächst das Derivat $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2Br$.

Dinitrobenzyltoluol $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_{14}H_{12}(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von

m-Benzyltoluol mit viel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) auf 90° (SENFF, *A.* 220, 235). Man fällt mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit kaltem Aether und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Lange, feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in Benzol, heifsem Alkohol oder Eisessig. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Dinitrophenyltolylketon oxydirt.

10. **p-Benzyltoluol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig o-Benzyltoluol, Anthracen und einem Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{20}$, beim Erhitzen von 100 Thln. Benzylchlorid mit 72 Thln. Toluol und 20—30 Thln. Zinkstaub (ZINCKE, *A.* 161, 93). Beim Erhitzen von p-Phenyltolylketon $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_5$ mit Zinkstaub (BEHR, DORP, *B.* 7, 18). — Flüssig. Siedep.: 279—280° (i. D.); spec. Gew. = 0,995 bei 17,5° (Z.). Bleibt bei — 30° flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Chloroform. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Phenyltolylketon und Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ und mit verdünnter Salpetersäure Benzylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_2$. Geht unzersetzt und ohne Anthracen zu bilden durch ein glühendes Rohr.

Derivate: ZINCKE, *B.* 5, 683.

Pentachlorbenzyltoluol $C_{14}H_9Cl_5 = C_6H_5.CCl_2.C_6H_4.CCl_3$ — s. Phenyltolylketon.

Dinitrobenzyltoluol $C_{14}H_{12}(NO_2)_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von p-Benzyltoluol in kalt gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (Z.). — Dünne Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) Dinitro-p-Phenyltolylketon und dann Dinitrobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$ und p-Nitrobenzoësäure.

Tetranitrobenzyltoluol $C_{14}H_{10}(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Nitriren von p-Benzyltoluol mit Salpeterschwefelsäure (Z.). — Kleine Prismen (aus $CHCl_3$ oder Benzol). Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Benzyltoluoldisulfonsäure $C_{14}H_{12}(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Beim Auflösen von p-Benzyltoluol in warmer rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren. Die eine von ihnen liefert ein in Wasser leicht lösliches, in Alkohol fast unlösliches Kaliumsalz und kann daher leicht rein erhalten werden (Z.). — Lange, farblose Nadeln. Schmelzp.: 38°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $K_2.C_{14}H_{12}S_2O_6 + 3^1/_2H_2O$. Blätter oder Warzen (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 8^1/_2H_2O$. Scheidet sich aus der wässerigen Lösung, auf Zusatz von Alkohol, in körnigen Krystallkrusten ab. — $Cu.\bar{A} + 4^1/_2H_2O$. Kleine, blaugrüne Blätter.

11. **Phenanthrentetrahydrür** — s. Phenanthren $C_{14}H_{10}$.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{16}$.

1. **p-Phenyltolyläthan** $C_6H_5.C_2H_4.C_6H_4.CH_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenylbromäthyl $C_6H_5.C_2H_4Br$ mit Toluol und Zinkstaub (BANDROWSKY, *B.* 7, 1016).

Flüssig. Siedep.: 278—280°; spec. Gew. = 0,98. Giebt bei der Oxydation p-Benzoylbenzoësäure.

2. **Dibenzylmethan** $(C_6H_5.CH_2)_2.CH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibenzylketon mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 180° (GRAEBE, *B.* 7, 1627). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 290—300°.

Bei obiger Reaktion entsteht gleichzeitig, und in grofser Menge, eine zweibasische, phosphorhaltige Säure $C_{15}H_{17}PO_3$. Dieselbe ist in heifsem Wasser ziemlich leicht, wenig in kaltem Wasser und leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie krystallisirt in dicken, grofsen Nadeln und schmilzt bei 142°. Beim Glühen mit Natronkalk giebt sie Toluol.

Dibenzylmethan entsteht auch beim Glühen von dibenzylessigsaurem Baryum $[C_2H(C_7H_7)_2O_2]_2Ba$ mit Natronkalk (MERZ, WEITH, *B.* 10, 759). — Der so erhaltene Kohlenwasserstoff bleibt bei — 20° flüssig, siedet oberhalb 300° und giebt mit rauchender Salpetersäure ein Dinitroprodukt.

3. **Ditolylmethan** (Dimethylphenylmethan) $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemisches von Ameisenaldehyd und Toluol mit Schwefelsäure (WEILER, *B.* 7, 1181). Beim Erhitzen von Dimethylbenzophenon $CO(C_6H_4.CH_3)_2$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2302). Entsteht, neben p- und m-Xylol und Dimethylanthracen, beim Behandeln eines Gemisches aus Toluol und Methylenchlorid mit $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 41, 323). Entsteht auch aus Toluol und CH_3Cl, in Gegenwart von $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 43, 50). Entsteht, neben Tritolylmethan, beim Behandeln eines Gemisches aus Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$ (oder Chloroform), CS_2 und Toluol mit $AlCl_3$ (ELBS, WITTICH, *B.* 18, 347). — *Darstellung.* Man vermischt 25 g Methylal mit 75 g Toluol, 300 g Eisessig und einem Gemisch aus gleichen Volumen Eisessig und Vitriolöl, bis das meiste Toluol sich abgeschieden hat. Nach 12 Stunden giefst man allmählich

eine Mischung von 900 g Vitriolöl und 300 g Eisessig hinzu, lässt 12 Stunden stehen, fällt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus (WEILER).

Erstarrt langsam krystallinisch. Lange, dünne Prismen. Schmelzp.: 22—23°; Siedep.: 285,5—286,5° (ADOR, RILLIET). Siedep.: 289—291° (WEILER). Leicht löslich in Aether. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Wird von rauchender Schwefelsäure nur langsam gelöst unter Bildung einer Sulfonsäure. Liefert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Methylanthracen $C_{15}H_{12}$. Wird von Chromsäuregemisch zu Dimethylbenzophenon, Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$ und endlich zu Benzophenondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$ oxydirt.

Dichlorditolylmethan $C_{15}H_{14}Cl_2 = CH_2(C_6H_4.CH_2Cl)_2$. *Darstellung.* Man vermischt 10 g Benzylchlorid und 3 g Methylal, bei 0°, mit 25 g Vitriolöl (WEILER).

Blättchen (aus Chloroform + Holzgeist). Schmelzp.: 106—108°. Destillirt unzersetzt. Aeufserst löslich in $CHCl_3$, leicht in Holzgeist und Aceton.

Dibromditolylmethan $C_{15}H_{14}Br_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Ditolylmethan mit Brom bei gewöhnlicher Temperatur (WEILER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von alkoholischer Kalilauge beim Kochen nicht angegriffen.

Dinitroditolylmethan $C_{15}H_{14}(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Ditolylmethan in kalter, rauchender Salpetersäure (WEILER). — Schmelzp.: 164°. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aceton und Benzol, schwerer in Aether.

4. **Benzyl-p-Tolylmethan** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Benzyl-p-Tolylketon $C_{15}H_{14}O$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160—170° (MANN, *B.* 14, 1646). — Oel, das allmählich blätterig erstarrt und dann bei 27° schmilzt. Siedep.: 286°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

5. **Dimethyldiphenylmethan** $(CH_3)_2.C(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Methylchloracetol $CH_3.CCl_2.CH_3$ (SILVA, *Bl.* 34, 674) oder von β-Chlorpropylen $CH_3.CCl{:}CH_2$ (SILVA, *Bl.* 35, 289) auf Benzol, in Gegenwart von Aluminiumchlorid. — Flüssig. Siedep.: 281—282°.

6. **Benzyl-m-Xylol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und m-Xylol mit Zinkstaub (ZINCKE, *B.* 5, 799) oder mit feinvertheiltem Kupfer (ZINCKE, *B.* 9, 1761). — Flüssig. Siedep.: 295—296° (i. D.). Giebt bei der Oxydation Benzoylisophtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$.

Derselbe (?) Kohlenwasserstoff entsteht beim Erhitzen von a-Dimethylbenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit HJ und Phosphor (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1682).

7. **Benzyl-p-Xylol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid, p-Xylol und Zinkstaub (ZINCKE, *B.* 5, 799). — Siedep.: 293,5—294,5°.

8. **Aethylbenzylbenzol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Kochen von 5 Thln. Aethylbenzol mit 7 Thln. Benzylchlorid und Zinkstaub (WALKER, *B.* 5, 686). Beim Erhitzen von p-Aethylbenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_2H_5$ mit HJ und Phosphor (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1682). — Flüssig. Siedep.: 294—295° (i. D.); spec. Gew. = 0,985 bei 18,9°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Giebt bei der Oxydation Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$.

9. α-β-**Diphenylpropan** $CH_3.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Propylenchlorid mit Benzol und Chloraluminium, oder aus Allylchlorid mit Benzol und $AlCl_3$ (SILVA, *J.* 1879, 379). — Flüssig. Siedep.: 277—279°; spec. Gew. = 0,9956 bei 0°; = 0,9205 bei 100°.

10. α-γ-**Diphenylpropan** $CH_2(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrin (oder Tribromhydrin), Benzol und $AlCl_3$ (CLAUS, MERCKLIN, *B.* 18, 2935). — Siedep.: 290—300°.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{18}$.

1. p_2-**Ditolyläthan** (Dimethylphenyläthan) $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Schütteln von Paraldehyd mit Toluol und viel überschüssiger Schwefelsäure bei 0° (O. FISCHER, *B.* 7, 1193). Beim Glühen von α-Ditolylpropionsäure $C_{17}H_{18}O_2$ mit Kalk (HAISS, *B.* 15, 1476). Entsteht, neben Tetramethylanthracenhydrür und p-Methyläthylbenzol, bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Aethylidenchlorid in Toluol (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 315). — Aromatisch riechendes, stark lichtbrechendes Oel, das bei —20° nicht erstarrt. Siedep.: 295—298° (F.); 294—295°; 153—156° bei 11 mm; spec. Gew. = 0,974 bei 20°/4° (A.). Liefert beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Anthracen. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch werden Dimethylphenylketon $(C_6H_4.CH_3)_2.CO$ und Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$ gebildet.

Ditolylchloräthan $C_{16}H_{17}Cl = CH_2Cl.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Dichloräther $C_2H_3Cl_2.OC_2H_5$ und Toluol mit Vitriolöl (HEPP, *B.* 7, 1413). — Wird von alkoholischem Kali in HCl und Ditolyläthylen $C_{16}H_{16}$ zerlegt.

Ditolyltrichloräthan $C_{16}H_{15}Cl_3 = CCl_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Versetzen eines Gemisches von Chloral und Toluol mit Vitriolöl (O. FISCHER, *B.* 7, 1191). — Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 89°. Löslich in 2 Thln. Aether und in 40 Thln. Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Ditolyldichloräthylen $C_{16}H_{14}Cl_2$. Wird von Chromsäuregemisch in eine Säure $C_{16}H_{13}Cl_3O_2$ übergeführt.

Dibromditolyltrichloräthan $C_{16}H_{13}Cl_3Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von $C_{16}H_{15}Cl_3$ in CS_2 mit Brom (FISCHER). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°.

Dinitroditolyltrichloräthan $C_{16}H_{13}Cl_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Ditolyltrichloräthan mit rauchender Salpetersäure (FISCHER). — Kurze, gelbliche, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 121—122°.

Beim Erwärmen eines Gemenges von 3 Thln. Aethylenbromid, 15 Thln. Toluol und 1 Thl. Chloraluminium entsteht ein bei 297—300° siedendes Ditolyläthan, das flüssig ist und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Isophtalsäure und Terephtalsäure liefert (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 487).

2. **Diphenylquartan** $C_3H_7.CH(C_6H_5)_2$. **Diphenyltrichlorquartan** $C_{16}H_{15}Cl_3 = C_3H_4Cl_3.CH(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Man giebt zu 4 Thln. Benzol und 5 Thln. Butyrchloralhydrat das dreifache Volumen eines Gemisches aus gleichen Theilen gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure, lässt einen Tag stehen und fällt dann mit Wasser (HEPP, *B.* 7, 1420). — Lange, monokline Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 80°. 1 Thl. löst sich bei 25° in 2 Thln. Aether und in 48 Thln. absoluten Alkohols. Leicht löslich in heifsem Alkohol, CS_2, $CHCl_3$, Benzol.

Dinitrodiphenyltrichlorquartan $C_{16}H_{13}Cl_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Diphenyltrichlorquartan in rauchende Salpetersäure (HEPP). — Kleine gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schwer löslich in CS_2 und in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Diphenyltrichlorquartandisulfonsäure $C_{16}H_{13}Cl_3(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Beim Erwärmen von $C_{16}H_{15}Cl_3$ mit rauchender Schwefelsäure (HEPP). — $Ba.C_{16}H_{13}Cl_3S_2O_6$. Unkrystallinisch. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt.

3. **Dixylyl** $(CH_3)_2.C_6H_3.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Brom-(m?)Xylol mit Natrium (FITTIG, *A.* 147, 38). — Flüssig. Siedep.: 290—295°.

Dasselbe (?) m-(?)Dixylyl entsteht beim Schütteln und Erwärmen im Wasserbade von 1 Vol. käuflichem Xylol mit 1½ Vol. Vitriolöl (OLIVERI, *G.* 12, 158). — Flüssig. Siedep.: 293—297°. Riecht nach Copaivabalsam. Fluorescirt. Wird von Chromsäuregemisch gröfstentheils verbrannt. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine amorphe Säure $C_{16}H_{16}O_2$ (Xylyltoluylsäure?).

4. **Di-p-Xylyl** $C_{16}H_{18} = [C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Quecksilber-p-Xylyl $Hg[C_6H_3(CH_3)_2]_2$ (JACOBSEN, *B.* 14, 2112). Lange, baumförmig verzweigte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°.

5. **Dimethyldibenzyl** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus Xylylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Natrium (VOLLRATH, *Z.* 1866, 489). — Dickes Oel. Siedep.: 296°.

Dibromodimethyldibenzyl $(CH_3.C_6H_4.CHBr)_2$ s. Dimethylstilbenbromid $C_{16}H_{16}.Br_2$.

6. p-**Aethyldibenzyl** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethyldesoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.C_2H_5$ mit HJ und Phosphor auf 190—200° (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1681). — Flüssig. Siedep.: 293—295°. Fluorescirt bläulich.

7. **Dimethyldiphenyläthan** $\begin{matrix} CH_3.CH.C_6H_5 \\ CH_3.CH.C_6H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenylbromäthyl $C_6H_5.C_2H_4Br$ mit Zinkstaub (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 142) oder mit Natrium (ENGLER, BETHGE, *B.* 7, 1127). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 123,5°.

8. **Methyläthyldiphenylmethan** $(C_6H_5)_2.C(CH_3)(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln des Pinakolins $(C_6H_5)_2.C(CH_3).CO.CH_3$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 11, 1990). — Tafeln oder kurze Prismen. Schmelzp.: 127,5—128,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Identisch mit Dimethyldiphenyläthan (?).

9. **Kohlenwasserstoff** $C_6H_5.C_2H_4.C_6H_4.C_2H_5$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Phenylbromäthyl und Aethylbenzol mit Zinkstaub (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 494). — Giebt bei der Oxydation hauptsächlich p-Benzoylbenzoësäure und daneben Terephtalsäure, Benzoësäure, CO_2 und ein Keton $C_6H_5.CO.C_9H_{11}$ (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 811).

10. **Dibenzyläthan** (?) $(C_6H_5.CH_2)_2.CH.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 10 Thln. Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ mit 10—12 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 2,5 Thln. rothem Phosphor auf 160—180° (GRAEBE, *B.* 7, 1627). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 300°.

11. **Benzylmesitylen** $C_6H_5.CH_2.C_6H_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen

von 1—2 g $AlCl_3$ in ein, auf 100° erhitztes, Gemisch von 20 g Benzylchlorid und 120 g Mesitylen (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 177). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 36—37°. Siedep.: 300—303°. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entstehen Phenanthren, Anthracen, α- und β-(Hauptprodukt) Dimethylanthracen. Zerfällt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) und Phosphor auf 180° in Toluol und Mesitylen. Wird von Chromsäure zu Benzoylmesitylen $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$ oxydirt.

Trinitrobenzylmesitylen $C_{16}H_{15}N_3O_6 = C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$ (?). *Bildung.* Man trägt allmählich 15 g Benzylmesitylen in 45 ccm eiskalte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein und lässt die Lösung stehen (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 182). Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach einander mit verd. HNO_3, Wasser, sehr verdünnter Kalilauge und Alkohol gewaschen. — Gelbliche, schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{20}$.

1. **Benzylcymol** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Cymol mit Zink (MAZZARA, *J.* 1878, 402; WEBER, *J.* 1878, 402). — Flüssig. Siedep.: 296—297° (M.); 308° (W.). Spec. Gew. = 0,98701 bei 0° (M.); = 0,9685 bei 15° (W.). Giebt bei der Oxydation Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$.

Disulfonsäure $C_{17}H_{18}(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Benzylcymol in rauchender Schwefelsäure (MAZZARA).

2. **Benzylduryl** $C_6H_5.CH_2.C_6H(CH_3)_4$. *Bildung.* Bei 9-stündigem Erhitzen von 5 Thln. Durylbenzoyl $C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_4$ mit 6 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1,2 Thln. Phosphor auf 200—240° (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *A. ch.* [6] 1, 516). Man entfernt aus dem Produkte eine Beimengung durch Erwärmen im CO_2-Strome auf 160°, wobei die Beimengung wegsublimirt. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60,5°; Siedep.: 310°.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{22}$.

1. **m-Dixylyläthan** $[(CH_3)_2.C_6H_3]_2.CH.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben s-Dimethyläthylbenzol, bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Aethylidenchlorid in m-Xylol (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 326). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 323—325°; 169—172° bei 11 mm; spec. Gew. = 0,966 bei 20°/4°. Fluorescirt blau.

Dixylylchloräthan $C_{18}H_{21}Cl = [(CH_3)_2.C_6H_3]_2.CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Dichloräther mit (m- oder p-)Xylol und Schwefelsäure (HEPP, *B.* 7, 1416). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und Tetramethylstilben $C_{18}H_{20}$.

2. **Verbindung** $C_{18}H_{21}Cl = (C_2H_5.C_6H_4)_2.CH.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Dichloräther, Aethylbenzol und Schwefelsäure (HEPP, *B.* 7, 1414). — Zerfällt bei der Destillation in HCl und Diäthylstilben $C_{18}H_{20}$.

8. Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{24}$.

Dimesitylmethan $[(CH_3)_3.C_6H_2]_2.CH_2$. *Darstellung.* Man vermischt 1 Thl. Methylenacetat mit 1 Thl. Mesitylen, 10 Thln. Eisessig und einem abgekühlten Gemisch von 10 Thln. Eisessig und dem gleichen Volumen Vitriolöl (BAEYER, *B.* 5, 1098). — Monokline Prismen (aus Aether). Erweicht vor dem Schmelzen und schmilzt bei 130°.

9. Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{26}$.

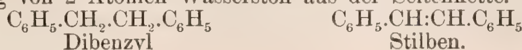
Dicuminyl $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln des Chlorides $C_{10}H_{13}Cl$ (aus Cuminalkohol) mit Natrium (CANNIZZARO, ROSSI, *A.* 121, 251). — Breite, dünne Blätter. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und CS_2.

Dichlordicuminyl $C_{20}H_{24}Cl_2$ — s. Hydrocuminoïn $C_{20}H_{24}(OH)_2$.

10. Kohlenwasserstoff $C_{22}H_{30} = (C_2H_5)_2.CH.C_6H_4.C_6H_4.CH(C_2H_5)_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Diäthylphenylmethan $C_{11}H_{16}$, bei der Einwirkung von Benzylidenchlorid auf Zinkäthyl (verdünnt mit Benzol) (DAFERT, *M.* 4, 618). — Blassgelbes Oel. Siedet oberhalb 360°.

E. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16}.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} entstehen aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14} durch Ausscheidung von 2 Atomen Wasserstoff aus der Seitenkette.



$C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$ Dibenzyl — $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$ Stilben.

Diese Lostrennung von H_2 geschieht schon beim Erhitzen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} auf Dunkelrothgluth. Noch leichter erfolgt die Bildung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} aus den Haloïdsubstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} mit Haloïden in der Seitenkette. $(C_6H_5)_2.CH.CH_2Cl = (C_6H_5)_2.C:CH_2 + HCl$. Man behandelt zu diesem Zwecke die Substitutionsprodukte $C_nH_{2n-15}Cl$ mit alkoholischem Kali oder unterwirft sie der Destillation.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} entstehen ferner durch Reduktion von Ketonen mit Zinkstaub: $(C_6H_4)_2.CO + H_4 = (C_6H_4)_2.CH_2 + H_2O$ und durch Wasserstoffaddition an wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe. $C_{14}H_{10} + H_2 = C_{14}H_{12}$.

Stilben und Isopropylstilben entstehen durch Erhitzen eines Gemenges von α-Toluylsäure und Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ mit Natriumacetat auf 250°.



$$C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH_2.CO_2H = CO_2 + C_6H_5.CH:CH.C_6H_5.$$

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} entstehen auch bei der Destillation der Zimmtsäureester der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ an der Luft (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1945).

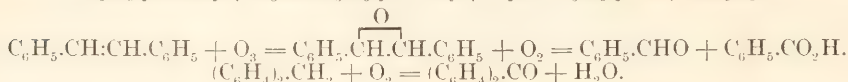


$$C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_6H_5 = C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + CO_2.$$

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16} sind meist fest, unzersetzt flüchtig und nehmen direkt 2 Atome Brom u. s. w. auf. Oxydationsmittel wirken in der Weise ein, dass die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in der Seitenkette gesprengt wird. Es lagert sich Sauerstoff an, und man erhält Ketone oder Säuren.



$$(C_6H_5)_2.C:CH_2 + O_3 = (C_6H_5)_2.\overline{C.CH_2}^{\,O} + O_2 = (C_6H_5)_2CO + CH_2O_2.$$



$$C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + O_3 = C_6H_5.\overline{CH.CH}^{\,O}.C_6H_5 + O_2 = C_6H_5.CHO + C_6H_5.CO_2H.$$
$$(C_6H_4)_2.CH_2 + O_2 = (C_6H_4)_2.CO + H_2O.$$

1. Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_8$.

1. **Acenaphtylen** $C_{10}H_6\langle{CH \atop \| \atop CH}$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Acenaphten $C_{10}H_6.C_2H_4$ über rothglühendes Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 6, 753). — *Darstellung.* Man bringt in den hinteren Theil einer 70—80 ccm langen Verbrennungsröhre 5—6 g Acenaphten, füllt die Röhre mit PbO und erhitzt den vorderen Theil der Röhre nur ziemlich schwach (BLUMENTHAL, *B.* 7, 1092). — Grofse gelbliche Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 265—275°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von Chromsäuregemisch zu Naphtalsäure $C_{12}H_8O_4$ oxydirt.

Pikrat $C_{12}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 201—202° (B., D.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Bromid $C_{10}H_6(CHBr)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Acenaphtylen (BLUMENTHAL). — Nadeln. Schmelzp.: 121—123°. Wird von Chromsäuregemisch zu Naphtalsäure oxydirt. Zersetzt sich schon beim Kochen mit Alkohol in HBr und

Bromacenaphtylen $C_{12}H_7Br = C_{10}H_6.C_2HBr$. Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali Acenaphten. Brom wirkt substituirend ein (BL.).

Pikrat $C_{12}H_7Br.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln.

Dibromacenaphtylen $C_{12}H_6Br_2 = C_{10}H_5Br.C_2HBr$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromacenaphtylen mit Brom (BLUMENTHAL). — Orangerothe Blätter. Giebt bei der Oxydation Bromnaphtalsäure (?).

2. **Petrocin** $(C_{12}H_8)x$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in den zuletzt übergehenden Antheilen des amerikanischen Petroleums (PRUNIER, *A. ch.* [5] 17, 43). — *Darstellung.* Siehe Carbopetrocen $C_{24}H_8$. — Krystallpulver. Schmelzp.: 101—102°. Sehr wenig löslich in kaltem Ligroïn, wenig in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.

Pikrat $C_{12}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Vermischen der beiden Komponenten in ätherischer Lösung. — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 96—98°.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{10}$.

1. **Fluoren** (o-Diphenylenmethan) ${C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle CH_2$ (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 479; FITTIG, SCHMITZ, *A.* 193, 134). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 12, 222). — *Bildung.* Bei der Destillation von Diphenylenketon ${C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle CO$ über Zinkstaub

(FITTIG, *B.* 6, 187) oder beim Erhitzen von Diphenylenketon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° (GRAEBE, *B.* 7, 1625). Beim Durchleiten von Diphenylmethan durch ein glühendes Rohr (GRAEBE, *A.* 174, 194). Bei der Destillation von Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ über CaO (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 44). Beim Erhitzen von Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 846). Beim Glühen von Fluorendicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_4$ mit Kalk (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 162). — *Darstellung.* Die vom rohen Naphtalin und Anthracen abgegossenen Theeröle werden fraktionnirt und zunächst zwischen 290—340° und dann zwischen 300 bis 320° aufgefangen. Diesen Antheil bringt man in ein Kältegemisch, saugt das Fluoren ab und destillirt es wiederholt. Es wird dann wiederholt aus Benzolalkohol und endlich aus Eisessig umkrystallisirt. Oder man löst es in Aether, fügt Pikrinsäure hinzu und zerlegt das auskrystallisirte pikrinsaure Fluoren durch NH_3 (BARBIER). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—113°; Siedep.: 294—295° (i. D.) (F.; SCH.). Dampfdichte = 5,77 (ber. = 5,78) (KNECHT, *B.* 10, 2074). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether, CS_2 und Benzol, mäfsig löslich in kaltem Chloroform. Beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure entsteht nur Diphenylenketon. BARBIER erhielt bei der Oxydation seines Fluorens, aufser Diphenylenketon, noch ein Chinon $C_{13}H_8O_2$. Möglicherweise ist daher das Steinkohlentheerfluoren verschieden von jenem aus Diphenylenketon, oder wahrscheinlicher, BARBIER hatte ein Gemenge von o-Diphenylenmethan und einem isomeren Körper unter Händen. — Fluoren, über mäfsig erhitztes Bleioxyd destillirt, liefert die Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{14}$ und $C_{26}H_{16}$ (DORP, HARPE, *B.* 8, 1048). Beim Erhitzen mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 275° wird, neben wenig Benzol und Toluol, ein bei 220° siedender, in rauchender Salpetersäure völlig löslicher Kohlenwasserstoff gebildet. Bei Anwendung von 40 Thln. Jodwasserstoffsäure erhält man hauptsächlich den Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{28}$ (Siedep.: 240°), neben wenig C_6H_{14} und C_7H_{16} (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 7, 510). Liefert beim Schmelzen mit Kali ein Dioxydiphenyl $OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$ (Schmelzp.: 98°).

Nachweis von Fluoren im Phenanthren und Anthracen. Man oxydirt mit Chromsäuregemisch, wie bei der Darstellung von Penanthrenchinon, destillirt den ausgeschiedenen Niederschlag mit Wasser und krystallisirt das mit Wasserdampf Uebergegangene langsam aus Alkohol. Es scheiden sich dann, neben unoxydirten Kohlenwasserstoffen, kompakte Krystalle von Diphenylenketon aus (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1216).

Fluorenpikrylchlorid $C_{13}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 69—70° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Pikrinsaures Fluoren $C_{13}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Lösen der Bestandtheile in Aether (B.). — Rothbraune Prismen. Schmelzp.: 79—80° (F., SCH.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol.

p-Dichlorfluoren $C_{13}H_8Cl_2 = (C_6H_3Cl)_2.CH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Fluoren (oder γ-Methylendiphenylen(?); Schmelzp.: 118°, aus Steinkohlentheer) in $CHCl_3$ (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* 43, 170). — Tafeln. Schmelzp.: 128°. Sublimirt unzersetzt. Wird von Chromsäure zu Dichlordiphenylenketon oxydirt. Beim Einleiten von Chlor in eine, mit etwas Jod versetzte, Lösung von Dichlorfluoren in CCl_4 entsteht die krystallisirte Verbindung $C_{13}H_5Cl_7$. Dieselbe liefert mit alkoholischem Kali einen rothen, bei 110° schmelzenden Körper (Pentachlorfluoren?).

Trichlorfluoren $C_{13}H_7Cl_3$. *Bildung.* Bei längerem Einleiten von Chlor in eine Lösung von Fluoren in CS_2 (HOLM, *B.* 16, 1082). — Blättchen. Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Bromfluoren $C_{13}H_9Br = \begin{matrix} C_6H_3Br \\ \dot{C}_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! CH_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine stark gekühlte Lösung von Fluoren (γ-Methylendiphenylen?) in $CHCl_3$ (HODGKINSON, MATTHEWS). Wird von beigemengtem Dibromfluoren durch wiederholtes Behandeln mit Alkohol (von 90°) befreit. — Nadeln. Schmelzp.: 101—102°. Aeufserst löslich in kaltem Chloroform. Geht bei der Oxydation in Bromdiphenylenketon über.

Dibromfluoren $C_{13}H_8Br_2$. 1. α-Dibromfluoren $(C_6H_3Br)_2.CH_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Fluoren in CS_2. — Blättchen oder monokline Tafeln. Schmelzp.: 166—167° (BARBIER). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in CS_2 und $CHCl_3$, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Liefert beim Glühen mit Kalk Diphenyl und bei der Oxydation mit CrO_3 Dibromdiphenylenketon.

2. β-Dibromfluoren. Entsteht neben der α-Modifikation (FITTIG, SCHMITZ). — Schmelzp.: 162—163°. Krystallisirt auch monoklin, wie α-Dibromfluoren, aber in einem anderen Axenverhältniss (ARZRUNI, LEHMANN, *J.* 1877, 416).

α-$C_{13}H_8Br_2$	a : b : c = 1,1670 : 1 : 1,0650	β = 77°52′
β-$C_{13}H_8Br_2$	a : b : c = 0,5625 : 1 : 0,6974	β = 78°21′

α- und β-Dibromfluoren gehen beim Erwärmen unter ihren Schmelzpunkt, oder auch beim Abkühlen nach dem Schmelzen, in γ-Dibromfluoren über. Dieses löst sich leicht in Benzol und wandelt sich dabei zum Theil in α-, zum Theil in δ-Dibromfluoren um, während ein anderer Theil γ-$C_{13}H_8Br_2$ unverändert bleibt. δ-Dibromfluoren verwandelt sich, in trockenem Zustande, beim Erwärmen, sehr bald in γ-$C_{13}H_8Br_2$ (LEHMANN).

Tribromfluoren $C_{13}H_7Br_3 = C_{12}H_6Br_2.CHBr$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von Fluoren in CS_2 mit (3 Mol.) Brom (BARBIER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 161—162°. In CS_2 und Benzol etwas schwerer löslich als α-Dibromfluoren. Unlöslich in Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure β-Dibromdiphenylenketon.

Bromfluorenbromid $C_{13}H_9Br_3$. *Darstellung.* Man leitet mit Bromdampf gesättigte Luft in eine kalt gehaltene Lösung von Fluoren in CS_2 (BARBIER). — Hellgelbe, sehr glänzende, lange Nadeln. Löslich in Benzol. Entwickelt bei 150° HBr, ohne zu schmelzen. Zerfällt mit alkoholischem Kali sofort in HBr und α-Dibromfluoren.

p-Nitrofluoren $C_{13}H_9NO_2 = \begin{matrix} C_6H_3(NO_2) \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle CH_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung von Fluoren in Eisessig mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), kocht auf und krystallisirt die ausgeschiedenen Nadeln (aus Alkohol) um (STRASBURGER, *B.* 17, 107; vgl. BARBIER). — Nadeln. Schmelzp.: 154° (ST.). Liefert mit CrO_3 und Eisessig p-Nitrodiphenylenketon (Schmelzp.: 217—218°).

Dinitrofluoren $C_{13}H_8N_2O_4 = (1) \begin{matrix} C_6H_3(NO_2)(4) \\ C_6H_3(NO_2)(4) \end{matrix} \rangle CH_2(2)$. *Darstellung.* Man trägt Fluoren in ein Gemisch gleicher Volume rauchender Salpetersäure und Eisessig ein (BARBIER). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 199—201° (F., SCH.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. Schmilzt, nach BARTH und GOLDSCHMIEDT (*B.* 11, 849), unter stürmischer Zersetzung, bei 255—260°. Giebt bei der Oxydation Dinitrodiphenylenketon $[C_6H_3(NO_2)]_2.CO$.

Fluorensulfonsäure $C_{13}H_9.SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) SO_3HCl in eine gut gekühlte Lösung von Fluoren (γ-Methylendiphenylen?) in $CHCl_3$ (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* 43, 166). — Sehr leicht in Wasser lösliches Gummi. Liefert beim Schmelzen mit Kali zwei isomere Verbindungen $C_{12}H_{10}O_3$ [Trioxydiphenyle (?) $OH.C_6H_4.C_6H_3(OH)_2$], bei 180° und bei 205° schmelzend. — Das Kaliumsalz bildet mikroskopische Krystalle, die sich in warmem Wasser etwas weniger lösen als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr kleine Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser. — $Cd.\bar{A}_2 + 6H_2O$.

a-Dibromfluorensulfonsäure $C_{13}H_7Br_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Dibromfluoren (Dibrom-γ-Methylendiphenylen?) in $CHCl_3$ mit (1 Mol.) SO_3HCl (HODGKINSON, MATTHEWS). — Krystalle. Schmelzp.: 142°. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Krystalle.

2. **γ-Methylendiphenylen** $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle CH_2$. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheere (?) (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* 43. 164). — *Bildung.* Entsteht, neben der δ-Modifikation, beim Durchleiten eines äquivalenten Gemisches von Benzol und Toluol durch ein dunkelrothglühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr (CARNELLEY, *Soc.* 37, 708). — Schmale Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°; Siedep.: 295°; Dampfdichte = 84,4 (ber. = 83, für H = 1). Mäfsig löslich in heifsem Alkohol oder heifsem Eisessig; die Lösungen haben eine schwache blaue Fluorescenz. Leicht löslich in Aether. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure ein Chinon.

Pikrat $C_{13}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Blutrothe Nadeln. Schmelzp.: 79—81°.

Dibrommethylendiphenylen $C_{13}H_8Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffes (C.). — Krystallisirt aus Aether in Nadeln oder Oktaëdern; die Nadeln wandeln sich allmählich in Oktaëder um. Schmelzp.: 162°. Sehr wenig löslich in Alkohol oder Aether.

3. **δ-(p-)Methylendiphenylen** $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle CH_2$. *Bildung.* Siehe γ-Methylendiphenylen (CARNELLEY). Wird von den Beimengungen durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, da es in Alkohol viel weniger löslich ist als jene. CARNELLEY hält diesen Kohlenwasserstoff für identisch mit jenem, der bei der Destillation von Diphenylcarbinol mit Bernsteinsäure entsteht. Nach ZAGUMENNY ist Letzterer aber Tetraphenyläthan $(C_{13}H_{11})_2$. — Schmale Tafeln. Schmelzp.: 205°; Siedep.: 320°. Dampfdichte = 86,2 (ber. = 83, für H = 1). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure ein Chinon.

4. **Sequoien** $C_{13}H_{10}$. *Vorkommen.* In den Nadeln des californischen Riesenbaums (Sequoia gigantea Torr.) (LUNGE, STEINKAULER, *B.* 13, 1656). — *Darstellung.* Die Nadeln werden mit Wasser destillirt, das erste Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand aus wässeriger Essigsäure umkrystallisirt. — In dem später überdestillirenden Wasser sind flüssige Kohlenwasserstoffe enthalten.

Kleine Blättchen. Schmelzp.: 105°. Siedep.: 290—300°. Fluorescirt schwach bläulich. Geruchlos (LUNGE, STEINKAULER, *B.* 14, 2203). Unlöslich in kaltem Vitriolöl; löst sich darin beim Erwärmen. Giebt mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung. Rauchende Salpetersäure erzeugt ein krystallisirtes Nitroderivat. Mit CrO_3 und Essigsäure entsteht, neben anderen Produkten, ein bei 170° schmelzender Körper $C_{13}H_{10}O_2$ (?), der sich sehr schwer in Benzol löst und daraus in feinen Prismen krystallisirt; der Körper löst sich nicht in Alkalien.

5. **Kohlenwasserstoff** $C_{13}H_{10}$ aus Phtalsäure und aus Benzpinakolin. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge, neben Benzophenon u. s. w., bei der Destillation von phtalsaurem Calcium und ist in dem oberhalb 360° siedendem Antheile des Destillates enthalten (MILLER, *Ж.* 11, 260). Bei längerem Erhitzen von α-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ mit Natronkalk auf 350—380° (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 11, 1397). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 243—244°. Sehr wenig löslich in Aether, Alkohol, kaltem Eisessig und Ligroïn; ziemlich leicht löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. — Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Ist vielleicht identisch mit Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{12}$.

1. **Stilben** (Toluylen) $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Benzylidensulfid $C_6H_5.CHS$ (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 25, 616), von Benzylsulfid oder Benzyldisulfid (MAERKER, *A.* 136, 91). Beim Destilliren von Bittermandelöl über Natrium (WILLIAMS, *Z.* 1867, 432). Beim Erhitzen eines Gemenges von Bittermandelöl und α-Toluylsäure mit Natriumacetat auf 250° (MICHAEL, *Am.* 1, 313). $C_7H_6O + C_6H_5.CH_2.CO_2H = C_{14}H_{12} + CO_2 + H_2O$. Beim Erhitzen von Benzylidenchlorid mit Natrium (LIMPRICHT, *A.* 139, 318). Beim Kochen von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit Alkohol und Zinkstaub (LIPPMANN, HAWLICZEK, *J.* 1877, 405). Aus Dibenzyl $(C_6H_5.CH_2)_2$ beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr: $2C_{14}H_{14} = C_{14}H_{12} + 2C_7H_8$ (Toluol) (DREHER, OTTO, *A.* 154, 177) oder beim Behandeln mit trockenem Chlor oder Brom in der Wärme (KADE, *J. pr.* [2] 19, 465). Bei der trockenen Destillation von Di- und Tribenzylamin (BRUNNER, *A.* 151, 134). Beim Erhitzen von Benzoïn mit Zinkstaub (LIMPRICHT, JENA, *A.* 155, 80). Beim Ueberleiten der Dämpfe von Dibenzyl oder von Toluol über erhitztes Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 6, 754). Bei längerem Kochen von Toluol mit PCl_3 (LANGE, *B.* 8, 502). Beim Glühen von Diphenyltrichloräthan $(C_6H_5)_2.CH.CCl_3$ mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *B.* 6, 990). Beim Erhitzen von Tolan $C_{14}H_{10}$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170—180° (BARBIER, *J.* 1874, 421). Bei der Destillation von α-toluylsaurem Blei $(C_6H_5.CH_2.CO_2)_2Pb$ mit Schwefel (RADZISZEWSKI, *B.* 6, 390). Bei der Destillation von Zimmtsäurephenylester (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1945). Bei der langsamen Destillation von Fumarsäurediphenylester (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1948). $C_4H_2O_4(C_6H_5)_2 = C_{14}H_{12} + 2CO_2$. — *Darstellung.* Man lässt Toluol (alle 10 Sekunden ein Tropfen) auf Bleioxyd tropfen, das in eisernen Röhren auf Dunkelrothgluth erhitzt wird (LORENZ, *B.* 7, 1096; 8, 1455). — Man erhitzt β-Benzthioaldehyd $C_6H_5.CHS$ mit 8—12 Thln. reducirten Kupferfeilpulvers (KLINGER, *B.* 10, 1878). — Man destillirt rohes Benzylsulfid, so lange noch, bei nicht zu starker Hitze, flüchtige Produkte übergehen. Im Rückstande hinterbleiben Thionessal und Tolallylsulfür (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 333; FORST, *A.* 178, 373).

Grofse, monokline Tafeln (VOM RATH, *B.* 5, 624). Schmelzp.: 124° (MICHAELIS, LANGE, *B.* 8, 1314). Siedep.: 306—307° (i. D.) (GRAEBE, *A.* 167, 158). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei $t^0 = 0{,}97075 + 0{,}000477\,(t - 119{,}2) - 0{,}0002059\,(t - 119{,}2)^2$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 262). Dampfdichte = 6,02 (ber. = 6,22) (WILLIAMS). Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Toluol und Phenanthren $C_{14}H_{10}$ (GRAEBE, *B.* 6, 126). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Bittermandelöl und Benzoësäure; geht beim Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 150° in Dibenzyl über (LIMPRICHT, SCHWANERT). Stilben verbindet sich direkt mit Brom; giefst man Brom in eine Lösung von Stilben, in (wasserhaltigem ?) Aether, so entstehen, neben Stilbenbromid, Bromstilben und Oxytoliden ($C_{14}H_{10}O_2$ (s. Benzil) (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 153, 121). — Eine alkoholische Lösung von Stilben nimmt, beim Erwärmen mit Eisenchlorid, eine rothe Färbung an (KADE, *J. pr.* [2] 19, 467).

Pikrylchlorid-Stilben $C_{14}H_{12}.C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Dunkelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 70—71° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Chlorstilben $C_{14}H_{11}Cl = C_6H_5.CCl:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Stilbenchlorid mit alkoholischem Kali (LAURENT). Beim Behandeln von Desoxybenzoïn $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$ mit PCl_5 (ZININ, *A.* 149, 375). — Unzersetzt flüchtiges Oel. Wird von Natriumamalgam in Stilben übergeführt; giebt mit alkoholischem Kali Tolan $C_{14}H_{10}$.

Dichlorstilben $C_{14}H_{10}Cl_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor in geschmolzenes Dibenzyl (KADE). — Seideglänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether.

Stilbenchlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$ s. Dibenzyl S. 169.

Dichlorstilben $C_{14}H_{10}Cl_2$ s. Tolan $C_{14}H_{10}$.

Trichlorstilben $C_{14}H_9Cl_3$ s. Tolan $C_{14}H_{10}$.

Chlorstilbenchlorid $C_{14}H_{11}Cl_3$ s. S. 169.

Bromstilben $C_{14}H_{11}Br = C_6H_5.CBr:CH.C_6H_5$. *Darstellung.* Bei der Destillation von Stilbenbromid $C_{14}H_{12}.Br_2$ oder beim Behandeln desselben mit alkoholischem Kali; wird auch als Nebenprodukt bei der Bereitung von Stilbenbromid erhalten (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 340). — Säulen. Schmelzp.: 25° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 72). Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von Natriumamalgam in Stilben übergeführt. Liefert beim Erhitzen mit Silberacetat das Acetat $C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2)$, mit alkoholischem Kali: Tolan $C_{14}H_{10}$ und beim Erhitzen mit Wasser auf 180°: Desoxybenzoïn $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$.

Dibromstilben $C_{14}H_{10}Br_2$ s. Tolan $C_{14}H_{10}$.

Stilbenbromid $C_{14}H_{12}Br_2$, — **Bromstilbenbromid** $C_{14}H_{11}Br_3$ s. Dibenzyl S. 169.

Dijodstilben $C_{14}H_{10}J_2$ s. Tolan $C_{14}H_{10}$.

Stilbendinitrür $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von NO_2 in eine Lösung von 1 Thl. Stilben in 5 Thln. Benzol (GABRIEL, *B.* 18, 2438). — Glasglänzende, lange Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung gegen 300°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig.

Dinitrostilben $C_{14}H_{10}N_2O_4 = [C_6H_4(NO_2).CH]_2$. *Darstellung.* Man vermischt eine warme alkoholische Lösung von p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ mit überschüssiger, wässeriger Kalilauge und krystallisirt die hierbei ausgefällten Flocken aus Nitrobenzol um (STRAKOSCH, *B.* 6, 328). $2C_6H_4(NO_2).CH_2Cl = [C_6H_4(NO_2).CH]_2 + 2HCl$. — Gelbe, grünschimmernde Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Sublimirt in gelben Blättern. Sehr wenig löslich in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol, ziemlich löslich in Nitrobenzol und in heißem Eisessig.

Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O_6$. *Bildung.* Bei tropfenweisem Zusatz von je 7 g rauchender Salpetersäure zu einer stark gekühlten Lösung von je 1 g Stilben in 26 g Aether (LORENZ, *B.* 7, 1097). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aether. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 170° oder mit Salzsäure auf 150° in Benzoësäure, Nitrobenzol, Stickoxyd und eine in Nadeln krystallisirende stickstofffreie Substanz (LORENZ, BLUMENTHAL, *B.* 8, 1050).

Kocht man die Verbindung $C_{14}H_{11}N_3O_6$ mit Alkohol, so löst sie sich schließlich auf, und aus der Lösung krystallisiren gelbe, seideglänzende Nadeln einer Verbindung $C_{28}H_{22}N_3O_4$. Dieselbe schmilzt bei 57—73° (je nach dem die Zersetzung durch Kochen mit Holzgeist, Weingeist, Propyl- oder Isobutylalkohol bewirkt wurde). Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether.

Stilbendisulfonsäure $C_{14}H_{10}(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Stilben in Schwefelsäure (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 335). — Syrup. Die Salze sind alle leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{14}H_{10}S_2O_6 + 2H_2O$ (bei 120°). Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Alkohol als amorpher Niederschlag ausgefällt.

2. **a-Diphenyläthylen** $(C_6H_5)_2.C:CH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diphenylchloräthan $(C_6H_5)_2.CH.CH_2Cl$ mit alkoholischer Kalilauge (HEPP, *B.* 7, 1409). Entsteht, neben einem oberhalb 350° siedenden Körper, beim Behandeln eines Gemenges von a-Dibromäthylen $CH_2:CBr_2$ und Benzol mit Chloraluminium (DEMOLE, *B.* 12, 2245). Aus $CHBr:CBr_2$, Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 159, 336). — Erstarrt in fester Kohlensäure. Lange, prismatische Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 40° (A.). Siedep.: 277° (H.); 152° bei 14 mm; 162° bei 15 mm (A.). Wird von Chromsäuregemisch zu Benzophenon oxydirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht ein Reduktionsprodukt. Verbindet sich direkt mit Chlor und Brom; die Additionsprodukte sind aber sehr unbeständig und zerfallen leicht in Haloïdsäure und Substitutionsprodukte des Diphenyläthylens.

Diphenyldichloräthylen $C_{14}H_{10}Cl_2 = (C_6H_5)_2.C:CCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Diphenyläthylen und Destilliren des Produktes $(C_{14}H_{12}.Cl_4)$ (HEPP). Bei der trockenen Destillation oder beim Kochen von Diphenyltrichloräthan mit alkoholischer Kalilösung (BAEYER, *B.* 6, 223). — Große, sehr flache, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, weniger in Alkohol und Benzol (GOLDSCHMIEDT, *B.* 6, 987).

Dichlordiphenyläthylen $C_{14}H_{10}Cl_2 = (C_6H_4Cl)_2.C:CH_2$. *Darstellung.* Bei der Destillation von Dichlordiphenyläthylchlorid $(C_6H_4Cl)_2.CH.CH_2Cl$ (HEPP, *B.* 7, 1419). — Flüssig. Siedep.: 280—285°. Schwer oxydirbar. Verbindet sich langsam mit Brom.

Dichlordiphenyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_4 = (C_6H_4Cl)_2.C:CCl_2$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen von Dichlordiphenyltrichloräthan mit alkoholischem Kali (ZEIDLER, *B.* 7, 1181). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°.

Diphenylbromäthylen $C_{14}H_{11}Br = (C_6H_5)_2.C:CHBr$. *Darstellung.* Eine Lösung von Diphenyläthylen in CS_2 absorbirt 1 Mol. Brom; die Lösung entwickelt sehr bald HBr und hält dann Diphenylbromäthylen (HEPP). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 50°. Siedet oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Aceton. Verbindet sich nicht mit Brom. Wird von Chromsäuregemisch äufserst schwer angegriffen.

Diphenyldibromäthylen $C_{14}H_{10}Br_2 = (C_6H_5)_2.C:CBr_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Diphenyltribromäthan mit alkoholischem Kali (GOLDSCHMIEDT). — Lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 83°. Siedet unter schwacher Zersetzung oberhalb 300°. Leicht löslich in CS_2, $CHCl_3$, Aether, weniger leicht in Alkohol und Benzol. Verbindet sich, selbst bei 140°, nicht mit Brom.

Dibromdiphenyldichloräthylen $C_{14}H_8Cl_2Br_2 = (C_6H_4Br)_2.C:CCl_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Dibromdiphenyltrichloräthan $(C_6H_4Br)_2.CH.CCl_3$ mit alkoholischem Kali (ZEIDLER, *B.* 7, 1180). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$.

Nitrodiphenyläthylen $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_4(NO_2).C(C_6H_5):CH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitromethyldiphenylcarbinol $CH_3.C(OH).(C_6H_5)(C_6H_4.NO_2)$ mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, ROMIG, *B.* 18, 664). — Gelbe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 86°.

Polydiphenyläthylen (?) $(C_{14}H_{12})_x$. *Bildung.* Entsteht, in sehr kleiner Menge, neben Diphenyläthylen, beim Kochen von Diphenylchloräthan mit alkoholischer Kalilauge (HEPP, *B.* 7, 1412). — Kleine Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 190°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Brom.

3. **Anthracenhydrür** s. Anthracen.

4. Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{14}$.

Phenyl-p-Tolyläthylen (p-Methylstilben) $C_6H_5.CH:CH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzyl-p-Tolylcarbinol $C_{15}H_{15}.OH$ mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thle. H_2O) (MANN, *B.* 14, 1646). Bei der Destillation von Zimmtsäure-p-Kresylester (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1946). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 117° (M.); 120° (A.). Siedet unzersetzt. Nicht leicht löslich in Alkohol, aber sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Liefert mit Brom ein bei 186—187° schmelzendes Bromid.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{16}$.

1. **Ditolyläthylen** $(CH_3.C_6H_4)_2.C:CH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Ditolylchloräthan $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.CH_2Cl$ mit alkoholischem Kali (HEPP, *B.* 7, 1413). — Oel. Siedep.: 304—305°. Wird von Chromsäuregemisch in Ditolylketon $CO(C_6H_4.CH_3)_2$ (Schmelzp.: 94°) übergeführt. Absorbirt 1 Mol. Brom; das gebildete Additionsprodukt zerfällt aber sofort in HBr und Ditolylbromäthylen.

Ditolyldichloräthylen $C_{16}H_{14}Cl_2 = (CH_3.C_6H_4)_2.C:CCl_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Ditolyltrichloräthan mit alkoholischem Kali (O. FISCHER, *B.* 7, 1191). — Lange, sehr glänzende Nadeln. Schmelzp.: 92°. Zersetzt sich beim Erhitzen. Löslich in 2 Thln. Aether und in 35 Thln. Alkohol.

2. p_2-**Dimethylstilben** $CH_3.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von Ditolylchloräthan für sich oder von Ditolyltrichloräthan $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.CCl_3$ mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, HEPP, *B.* 6, 1504). Bei langsamem Destilliren von Fumarsäure-p-Dikresylester (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* 18, 1948). $C_4H_2O_4(C_7H_7)_2 = C_{16}H_{16} + 2CO_2$. — Blättchen. Schmilzt bei 176—177° (G., H.), 179° (A., W.), unter vorherigem Erweichen. Destillirt oberhalb 300°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, in CS_2 und Aether, aber weniger als Stilben. Giebt bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure p-Toluylsäure und mit Chromsäuregemisch Terephtalsäure.

Bromid $C_{16}H_{16}.Br_2$. Wird durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Dimethylstilben in CS_2 erhalten (G., H.). — Sehr kleine glänzende Nadeln (aus Alkohol) Schmelzp.: 207—208° (G., H.); 203° (ANSCHÜTZ). Bräunt sich vor dem Schmelzen. Sehr wenig löslich in Aether und kochendem Alkohol, etwas mehr in CS_2, ziemlich leicht in kochendem Xylol. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in HBr und Ditolylacetylen $C_{16}H_{14}$.

3. **Aethylstilben** $C_6H_5.CH:CH.C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen des Alkohols $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_4.C_2H_5$ mit verdünnter H_2SO_4 (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1681). — Blättchen. Schmelzp.: 89—90°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol.

4. **Dimethylanthracenhydrür** (Diphenylendiäthyliden) $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\\CH(CH_3)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$.

Bildung. Entsteht, neben a-Diphenyläthan, beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Aethylidenchlorid (oder Aethylidenbromid) mit $AlCl_3$, in der Kälte (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 305). $2CH_3.CHCl_2 + 2C_6H_6 = C_{16}H_{16} + 4HCl$. Entsteht, neben Aethylbenzol und a-Diphenyläthan, beim Einleiten von Vinylbromid in ein Gemenge von Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 331). Nach HANRIOT und GILBERT (*J.* 1884, 561) entsteht bei letzterer Reaktion kein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$, sondern Styrol, $C_6H_5.C_2H_4Br$ und $C_6H_4(C_2H_4Br)_2$. — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 181—181,5. Sublimirt leicht in hellgelben, breiten Nadeln. Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol, in heifsem Alkohol und in kochendem Eisessig. Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 350°. Liefert mit CrO_3 (und Eisessig) Anthrachinon und CO_2. Geht beim Glühen mit Zinkstaub in Anthracen über. — Pikrat $C_{16}H_{16}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Fällt beim Vermischen der koncentrirten Benzollösungen der Komponenten in dunkelrothen Nadeln nieder. Schmilzt unter Zersetzung bei 172—174°. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Dibromdimethylanthracenhydrür $C_{16}H_{14}Br_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Eisessiglösung von Dimethylanthracenhydrür (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 309). — Unlöslich in kaltem Eisessig. Liefert bei der Oxydation Anthrachinon.

5. **Aethylanthracenhydrür** $C_6H_4\langle{CH(C_2H_5) \atop CH_2}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Aethyloxanthranol $C_6H_4\langle{CO \atop C(C_2H_5)OH}\rangle C_6H_4$ mit 3 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und (2 Thln.) rothem Phosphor (LIEBERMANN, *A.* 212, 78). — Zähes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 320—323° (kor.); spec. Gew. = 1,049 bei 18°. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersetzt. Fluorescirt stark blau. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Liefert, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, Anthracen und bei anhaltender Oxydation mit rauchender Salpetersäure Anthrachinon. Mit CrO_3 und Essigsäure entsteht erst Aethyloxanthranol und dann Anthrachinon. Salpetersäure erzeugt Aethylanthrahydrürnitrit und Aethylnitroanthron.

Aethylanthrahydrürnitrit $C_{16}H_{13}N_3O_6 = C_6H_4\langle{C(C_2H_5)(NO_2) \atop C(NO_2)_2}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Aethylanthracenhydrür in 3 Vol. Eisessig wird allmählich und unter Abkühlung mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) versetzt und die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt und wie Hydroanthracennitrit (S. 188) gereinigt (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 14, 473). — Grofse Krystalle. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 130°. Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig unter Bildung von Anthrachinon, Aethyloxanthranol, NO und Stickstoff. Liefert beim Erhitzen mit Alkohol auf 120° Aethylnitrosoanthron und bei 140° Aethyloxanthranol (s. Oxyketone). Wird von verdünnter Natronlauge nicht verändert.

Aethylnitrosoanthron $C_{16}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{C(C_2H_5)(NO) \atop CO}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Aethylanthrahydrürnitrit mit 6 Thln. Alkohol auf 120° (LIEBERMANN, LANDSHOFF). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 135°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Alkalien.

Aethylnitroanthron $C_{16}H_{13}NO_3 = C_6H_4\langle{C(C_2H_5)(NO_2) \atop CO}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Aethylanthrahydrürnitrits. Man fällt dieselbe mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (L., L.). — Krystalle. Schmelzp.: 102°. Verhält sich gegen Natronlauge und Alkohol (bei 140°) wie Aethylanthrahydrürnitrit.

6. **Pyrenhexahydrür** s. Pyren $C_{16}H_{10}$.

7. **Distyrol** s. S. 123.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{18}$.

```
        CH3.C    C——CH2——C     CH
         /          \      /       \
1. Retenfluoren CH       C————C          CH.
         \          /      \       /
         CH    C.CH(CH3)2  CH      CH
```

1. **Retenfluoren** (Formel oben). *Bildung.* Beim Glühen von Retenketon $CO\langle{C_6H_4 \atop C_6H_2(CH_3).C_3H_7}$ mit Zinkstaub (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 142) oder beim Erhitzen dieses Ketons mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° (B., H.). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96,5—97°.

Sehr leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. Fluorescirt violett im geschmolzenen Zustande und in alkoholischer Lösung. Wird von CrO_3 und Eisessig fast völlig verbrannt. Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) ein Dinitroderivat.

Dinitroretenfluoren $C_{17}H_{16}N_2O_4 = C_{16}H_{14}(NO_2)_2.CH_2$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von Retenfluoren in wenig heifsem Eisessig mit etwas Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43), kocht einige Minuten und fällt die Lösung mit Wasser (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 145). — Strohgelbe, verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Wird unterhalb 200° schwarz und schmilzt gegen 245°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

2. **Isopropylstilben** $C_3H_7.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 15stündigem Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Cuminaldehyd und α-Toluylsäure mit $^1/_3$ des Gewichtes an Natriumacetat auf 250° (MICHAEL, *Am.* 1, 314). $C_3H_7.C_6H_4.CHO + C_6H_5.CH_2.CO_2H = C_{17}H_{18} + CO_2 + H_2O$. — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, mäfsig in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Nimmt direkt Brom auf.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{20}$.

1. **Tetramethyl-m-Stilben** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von m-Dixylchloräthan $([CH_3]_2.C_6H_3)_2CH.CH_2Cl$ (erhalten aus m-Xylol, Dichloräther und Schwefelsäure) (HEPP, *B.* 7, 1416). — Glänzende Krystallsplitter (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, etwas leichter in Aether und CS_2. Giebt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$. Verbindet sich direkt mit Brom.

2. **Tetramethyl-p-Stilben** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH:CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von p-Dixylchloräthan (erhalten aus p-Xylol, Dichloräther und H_2SO_4) (HEPP). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Destillirt unzersetzt. In Lösungsmitteln weniger löslich als Tetramethyl-m-Stilben.

3. **Diäthylstilben** $C_2H_5.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Diäthylphenylchloräthan $(C_2H_5.C_6H_4)_2.CH.CH_2Cl$ (erhalten aus Aethylbenzol, Dichloräther und H_2SO_4) (HEPP, *B.* 7, 1414). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134,5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in CS_2 und Aether. Giebt beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure Terephtalsäure. Nimmt direkt (1 Mol.) Brom auf.

4. **Isobutylanthracenhydrür** $C_{14}H_{10}(H.C_4H_9)$. *Darstellung.* Durch Kochen von Isobutyloxanthranol mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor, wie bei Aethylanthracenhydrür (LIEBERMANN, *A.* 212, 79). — Dickflüssiges, stark fluorescirendes Oel. Siedet nur im Vakuum unzersetzt. Giebt beim Ueberleiten über glühenden Bimsstein Anthracen. Wird von CrO_3 und Essigsäure, in der Kälte, zu Isobutyloxanthranol und beim Kochen quantitativ zu Anthrachinon oxydirt.

5. **Methronol** (Dimethylphenyltetrahydronaphtalin) $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C(C_6H_5).CH.CH_3\\CH_2\text{——}CH.CH_3\end{array}\right.$ *Bildung.* Bei 16—20stündigem Kochen von 10 g Phenylmethakrylsäure mit 60 ccm Wasser und 40 ccm Vitriolöl (H. ERDMANN, *A.* 227, 249). $2C_{10}H_{10}O_2 = C_{18}H_{20} + 2CO_2$. Man schüttelt das Produkt mit Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit Soda, verdunstet sie dann und destillirt den Rückstand mit Wasser. — Flüssig. Siedep.: 322—323°. Dampfdichte = 8,1 (ber. = 8,2). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ und daneben CO_2, Essigsäure, Benzoësäure und Anthrachinon. Bei der Einwirkung von Brom entweicht sofort HBr.

6. s-**Tetramethylanthracenhydrür** $CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CH(CH_3)\\CH(CH_3)\end{array}\right\rangle C_6H_3.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben a-Ditolyläthan und p-Methyläthylbenzol, bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf eine Lösung von Aethylidenchlorid in Toluol (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 317). — Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 171—171,5°. Leicht löslich in Benzol.

Pikrat $C_{18}H_{20}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braunrothe, glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 165°.

Dibromtetramethylanthracenhydrür $C_{18}H_{18}Br_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Tetramethylanthracenhydrür mit Brom (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 321). — Sehr schwer löslich in Eisessig. Liefert bei der Oxydation ein Dimethylanthrachinon.

8. Isoamylanthracenhydrür $C_{19}H_{22} = C_{14}H_{10}(H.C_5H_{11})$.

Bildung. Beim Kochen von Isoamyloxanthranol $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\C(C_5H_{11})(OH)\end{array}\right\rangle C_6H_4$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (LIEBERMANN, *A.* 212, 79). — Oel. Siedet unter Zersetzung und Rückbildung von

Anthracen gegen 350°; siedet unzersetzt bei 291—292° bei 570 mm; spec. Gew. = 1,031 bei 18°. Verhält sich ganz wie Aethylanthracenhydrür $C_{16}H_{16}$.

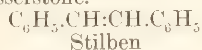
9. Diisopropylanthracen $C_{20}H_{24} = C_3H_7.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle C_6H_3.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ für sich, oder leichter unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ (ERRERA, *G.* 14, 280). — Schmutziggelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 90°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösungen sind roth und fluoresciren grün.

Dinitrodiisopropylanthracen $C_{20}H_{22}(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Diisopropylanthracen in abgekühlter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (ERRERA, *G.* 14, 282). — Amorph. Löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Alkohol und Aether.

10. Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{32}$. *Bildung.* Bei der Destillation von Cholsäure mit Zinkstaub wird ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen $C_{24}H_{32}$, erhalten, das bei 215—325° überdestillirt (DESTREM, *Bl.* 33, 317).

F. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18}.

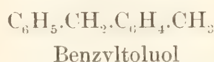
Entzieht man den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-16} zwei Atome Wasserstoff, so erhält man entweder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Derivate des Acetylens, oder die eine Seitenkette schliefst sich wieder zu einem Benzolring, und man erhält dem Naphtalin ähnliche Kohlenwasserstoffe.



Stilben



Tolan.

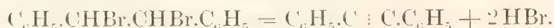


Benzyltoluol



Anthracen.

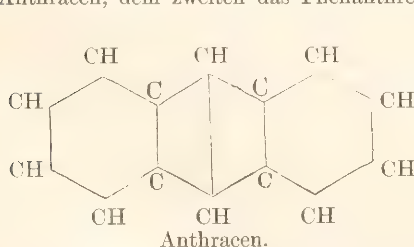
Die Bildung von Tolan aus Stilben erfolgt wie jene von Acetylen aus Aethylen, d. h. man behandelt das Stilbenbromid mit alkoholischem Kali:



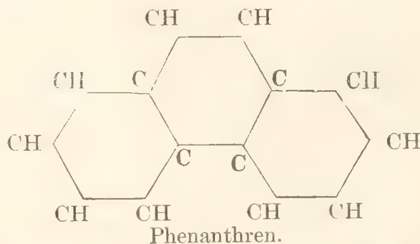
$$C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5 = C_6H_5.C:C.C_6H_5 + 2HBr.$$

Das gebildete Tolan besitzt natürlich das Vermögen, direkt 4 Atome Brom aufzunehmen. Die Umwandlung von Benzyltoluol in Anthracen oder von Dibenzyl in Phenanthren wird durch starkes Erhitzen bewirkt, wie denn die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18} überhaupt vorzugsweise in höherer Temperatur (bei der trockenen Destillation von Steinkohlen, harzreichem Holz u. s. w.) entstehen.

Das Zusammenwachsen der drei Benzolringe kann in der Weise erfolgen, dass der dritte Ring sich an die zwei äufsersten Kohlenstoffatome des zweiten Ringes anschliefst oder an zwei dem ersten Benzolringe näher gelagerte. Dem ersten Falle entspricht das Anthracen, dem zweiten das Phenanthren.



Anthracen.



Phenanthren.

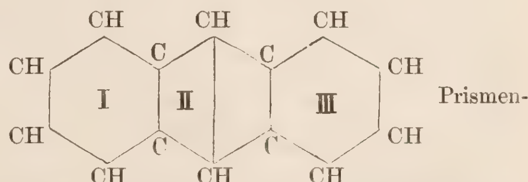
Die Konstitution der beiden isomeren Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$ (Anthracen und Phenanthren) ist im Folgenden ausführlich erörtert. Sehr auffallend unterscheiden sich dieselben durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxydationsmittel. Während das Phenanthren leicht eine Monosulfonsäure liefert und ebenso ein Mononitroderivat, das durch Reduktion in eine Amidoverbindung übergeht, giebt Anthracen mit H_2SO_4 sofort eine Disulfonsäure. Mit Salpetersäure entsteht kein Mononitroderivat, sondern das Anthracen wird sofort oxydirt. Phenanthren liefert mit Chlor und Brom zunächst wenig beständige Additionsprodukte, die aber leicht in Haloïdsäure und Substitutionsprodukte zerfallen. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Anthracen, werden zunächst die beiden Wasserstoffatome im mittleren Benzolring ersetzt. Die ent-

standenen Substitutionsprodukte verlieren bei der Oxydation das Haloïd und geben Anthrachinon $C_6H_4(CO)_2.C_6H_4$. Auch bei der Oxydation, sowohl von Anthracen, wie von Phenanthren, werden zunächst die Wasserstoffatome des mittleren Benzolringes angegriffen. Aus Anthracen entsteht das Diketon Anthrachinon und aus Phenanthren zunächst ein Chinon $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > C_2O_2$. und dann Diphensäure $HCO_2.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$.

o-Ketonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$ liefern, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen und dessen Homologe (GRESLY, *A.* 234, 238). $C_6H_5.CO[_1]C_6H_4.CO_2H[_2] + H_6 = C_{14}H_{10} + 3H_2O$. Die Homologen des Anthracens von der Formel $C_6H_4(C_2H.C_nH_{2n+1}).C_6H_4$ entstehen beim Kochen der Alkylhydroanthranole $C_nH_{2n-17}(OH)$ mit Alkohol und Pikrinsäure oder etwas Salzsäure. Von CrO_3 und Essigsäure wird Isoamylanthracen zu Isoamyloxanthranol $C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_5H_{11})(OH) \\ CO \end{matrix} > C_6H_4$ oxydirt.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$.

1. **Anthracen** $C_6H_4 < \begin{matrix} CH \\ CH \end{matrix} > C_6H_4 =$



Prismenformel des Anthracens: WEGSCHEIDER, *M.* 1, 918. — *Literatur*: AUERBACH. Das Anthracen. 2. Aufl. Braunschweig, 1880. — *Bildung.* Bei der trockenen Destillation organischer Verbindungen, daher im Steinkohlentheer (DUMAS, LAURENT, *A.* 5, 10). Beim Durchleiten der Dämpfe von Carbüren C_nH_{2n+2} (Petrolum) (LETNY, *B.* 10, 412; 11, 1210), von Braunkohlentheer (LIEBERMANN, BURG, *B.* 11, 723), Fichtenholztheer (ATTERBERG, *B.* 11, 1222), Terpentinöl (SCHULTZ, *B.* 7, 113) durch eine glühende Röhre; beim Durchleiten von Toluol, Benzol mit Aethylen oder Styrol mit Aethylen durch eine glühende Röhre (BERTHELOT, *A.* 142, 254). Aus o-Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ beim Ueberleiten über erhitztes Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 6, 754), oder beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr (DORP, *A.* 169, 216). Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180° und Destilliren des Produktes (LIMPRICHT, *A.* 139, 308). Hierbei entsteht zunächst ein Chlorid $C_{14}H_{13}Cl$ ($= 2C_6H_5.CH_2Cl - HCl$), welches bei der Destillation in Benzyltoluol und hochsiedende Kohlenwasserstoffe zerfällt. Diese Kohlenwasserstoffe zersetzen sich bei der Destillation in Anthracen und Toluol (ZINCKE, *B.* 7, 278). Entsteht, neben Toluol, beim Behandeln von Benzylchlorid mit Aluminiumchlorid (PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* 37, 726). $3C_7H_7Cl = C_{14}H_{10} + C_7H_8 + 3HCl$. Beim Erhitzen von o-Brombenzylbromid mit Natrium entsteht ein Gemenge von Anthracen und Anthracenhydrür (JACKSON, WHITE, *B.* 12, 1965; *Am.* 2, 391). Bei der Destillation von Benzylphenol mit P_2O_5 (PATERNÒ, FILETI, *B.* 6, 1202). $2C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH = C_{14}H_{10} + C_6H_6 + C_6H_5(OH) + H_2O$. Bei der Einwirkung von P_2O_5 auf Aethylbenzyläther (HENZOLD, *J. pr.* [2] 27, 519). $2C_2H_5O.CH_2.C_6H_5 + P_2O_5 = C_{14}H_{10} + H_3PO_4 + 2C_2H_4 + H_3PO_3$. Entsteht, neben Toluol und Diphenylmethan, beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Methylenchlorid mit $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 41, 325). Entsteht in kleiner Menge, neben Dibenzyl, beim Eintragen von $AlBr_3$ (oder $AlCl_3$) ein Gemisch aus Acetylendibromid CHBr:CHBr und Benzol (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 156). Entsteht, neben C_6H_5Br und a-Triphenyläthan, aus Acetylentetrabromid, Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 165). Beim Erhitzen mit Zinkstaub von: Alizarin, Purpurin (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 297), oder o-Phenyltolylketon (BEHR, DORP, *B.* 7, 17). Beim Glühen von o-Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub (GRESLY, *A.* 234, 238). — *Darstellung.* Die bei der Destillation des Steinkohlentheers zuletzt übergehenden schweren Oele werden für sich destillirt. Sobald das Destillat beim Erkalten zu erstarren anfängt, wird es besonders aufgefangen. Man erhält ein gelbgrünes „Schmierfett", das man destillirt und dann bei 340 bis oberhalb 360° getrennt auffängt. Dieser Antheil wird wiederum erhitzt und alles unter 350° Siedende abdestillirt. Den Retortenrückstand krystallisirt man wiederholt aus kochendem Xylol um und presst jedesmal das beim Erkalten auskrystallisirende Anthracen ab. Dann wird aus Alkohol umkrystallisirt und schliefslich bei möglichst niedriger Temperatur sublimirt (BERTHELOT, *Bl.* 8, 232). — Darstellung im Grofsen: KOPP, *J.* 1878, 1187. — Um den hartnäckig anhängenden gelben Farbstoff zu entfernen, kann man auch das Anthracen in Benzol lösen und an die Sonne stellen. Die ausgeschiedenen Krystalle liefern, nach dem Schmelzen, vollkommen weifses Anthracen (FRITZSCHE, *J.* 1868, 404). — Durch Waschen mit Ligroïn, CS_2, nach ZEIDLER (*A.* 191, 288) am besten mit Essig-

äther, können dem Rohanthracen die Beimengungen entzogen werden. Das mit Essigäther gewaschene Produkt wird mit Eisessig behandelt, wobei ein sehr schwer löslicher Antheil zurückbleibt und reines Anthracen aus der Lösung krystallisirt (ZEIDLER, *J.* 1875, 403). — Zur raschen Gewinnung reinen Anthracens stellt man aus (reinem) Anthrachinon Dihydroanthranol $C_{10}H_{11}(OH)$ dar und zerlegt dies durch Kochen mit Wasser u. s. w. (PERGER, *J. pr.* [2] 23, 146). — WARTHA (*B.* 3, 548) erhielt beim Erhitzen von Anthracen mit Schwefel ein sehr reines Präparat.

Bestandtheile des Rohanthracens: ZEIDLER, *A.* 191, 285.

Blättchen oder monokline Tafeln (KOKSCHAROW, *J.* 1867, 601). Besitzt nur im vollkommen reinen Zustande eine violette Fluorescenz; die kleinste Menge von beigemengtem gelben Chrysogen hebt die Fluorescenz auf. Wandelt sich beim Stehen in einer Benzollösung, an der Sonne, in Paraanthracen um. Schmelzp.: 213°; siedet etwas oberhalb 360° (GRAEBE, LIEBERMANN). Verbrennungswärme für 1 g = 9,247 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 296). Von Oxydationsmitteln (CrO_3) wird Anthracen in Anthrachinon übergeführt. Mit PbO_2 und Essigsäure entsteht β-Oxanthranol $C_{14}H_8(OH)_2$. Chlor und Brom lagern sich erst an das Anthracen direkt an und bilden dann Substitutionsprodukte. Jodderivate des Anthracens sind nicht bekannt; beim Behandeln von Anthracen mit Jod und Quecksilberoxyd entsteht Anthrachinon (ZEIDLER, *J.* 1875, 403). Auch die Darstellung von Nitroderivaten gelingt nicht; die Salpetersäure wirkt oxydirend und erzeugt Anthrachinon. N_2O_3, in eine essigsaure Anthracenlösung geleitet, erzeugt Salpetersäureanthracen und mit NO_2 entsteht Untersalpetersäureanthracen. Beim Kochen von Anthracen mit mäfsig starker Salpetersäure wird Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE's Reaktiv) gebildet. Von Natriumamalgam wird Anthracen in Anthracenhydrür $C_{14}H_{12}$ übergeführt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Anthracenhydrür und dann Anthracenhexahydrür. Erhitzt man Anthracen mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 280°, so erhält man Toluol, neben wenig Anthracenhydrür. Nimmt man 100 Thle. Jodwasserstoffsäure, so wird hauptsächlich der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{30}$ (?) gebildet, neben einem halbfesten Kohlenwassertoff $C_{28}H_{58}$ (?), der noch nicht bei 360° siedet, und einer kleinen Menge Heptan C_7H_{16} (BERTHELOT). In koncentrirter Schwefelsäure löst sich Anthracen unter Bildung von Disulfonsäuren. $COCl_2$ erzeugt bei 200° das Chlorid der α-Anthracencarbonsäure $C_6H_4.C_2H(CO_2H).C_6H_4$. Oberhalb 200° entstehen, durch weitere Einwirkung von $COCl_2$, Chloranthracencarbonsäure und Dichloranthracen (Schmelzp.: 209°).

Löslichkeit des Anthracens. Es lösen bei 15° 100 Thle.:

Alkohol (spec. Gew. = 0,800)	0,591 Thle.	Schwefelkohlenstoff	1,478 Thle. Anthracen
„ „ „ = 0,830)	0,491 „	Eisessig	0,444 „ „
„ „ „ = 0,840)	0,460 „	Benzol	1,661 „ „
Aether	1,175 „	Ligroïn	0,394 „ „
Chloroform	1,736 „		(VERSMANN, *J.* 1874, 423.)

100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16°	0,076 Thle.
„ „ „ „ „ „ Siedehitze	0,83 „
100 Thle. Toluol lösen bei 16,5°	0,92 Thle.
„ „ „ „ „ Siedehitze	12,94 „

(BECHI, *B.* 12, 1978).

Fluorescenz der Anthracenderivate. Diejenigen Derivate fluoresciren, in welchen die Gruppe $<\begin{matrix}CM\\CM\end{matrix}>$ vorkommt, wo M ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Gruppe bedeutet. Derivate mit der Gruppe $<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>$ oder mit $C_6H_5\overline{<}\begin{matrix}C(OH)\\CO\end{matrix}>$ fluoresciren nicht (LIEBERMANN, *B.* 13, 913).

Absorptionsspektrum der Anthracenlösungen: HARTLEY, *Soc.* 39, 162.

Erkennung des Anthracens. Man stellt Anthrachinon dar (siehe quantitative Bestimmung), erhitzt dasselbe mit rauchender Schwefelsäure und schmilzt das Baryumsalz der Anthrachinondisulfonsäure mit Kali. Hierdurch wird Alizarin gebildet (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 326). — Charakteristisch für das Anthracen sind seine Verbindungen mit Pikrinsäure und mit Dinitroanthrachinon (s. dieses).

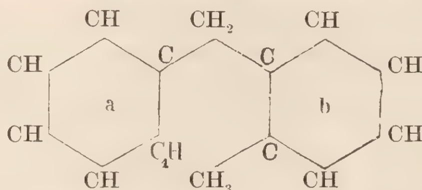
Quantitative Bestimmung. 1 g Rohanthracen wird im Kölbchen, am Kühler, mit 45 ccm Eisessig aufgekocht und dann tropfenweise, innerhalb zweier Stunden, und unter fortwährendem Kochen, eine Lösung von 15 g CrO_3 in 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser zugesetzt. Ist alle Chromsäure eingetragen, so kocht man noch 2 Stunden lang, lässt 12 Stunden stehen, giefst 400 ccm Wasser hinzu, lässt 3 Stunden stehen und filtrirt das Anthrachinon ab. Dasselbe wird erst mit reinem Wasser, dann mit kochendem, schwach alkalischem und zuletzt mit reinem, heifsem, Wasser gewaschen. Nun spritzt

man das Anthrachinon in eine kleine Schale, trocknet es bei 100° und digerirt es zehn Minuten lang mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure (von 68° BAUMÉ) bei 100°. Die Lösung wird in eine flache Schale gestellt und bleibt, behufs Wasseranziehung, 12 Stunden an einem feuchten Orte stehen. Dann giefst man 200 ccm kaltes Wasser hinzu, filtrirt das Anthrachinon ab, wäscht es wieder mit reinem, dann mit kalihaltigem und schliefslich wieder mit reinem Wasser, spritzt es in eine Schale, trocknet bei 100° und wägt. Nach dem Wägen wird das Anthrachinon durch Erhitzen verpflüchtigt und die Asche zurückgewogen. 1 Mol. Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ entspricht 1 Mol. Anthracen (MEISTER, LUCIUS, BRÜNING, *Fr.* 16, 61).

Bestimmung des Anthracens im Steinkohlentheer: NICOL, *Fr.* 14, 318.

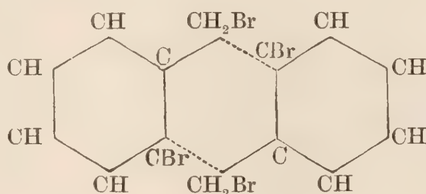
Konstitution des Anthracens. Die drei Kohlenwasserstoffe Benzol C_6H_6, Naphtalin $C_{10}H_8$ und Anthracen $C_{14}H_{12}$ unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung um nC_4H_2. Da nun das dem Benzol analoge Naphtalin als eine Aneinanderlagerung von zwei aromatischen Kernen (Sechsecken) erscheint, so ist die einfachste Annahme, sich das Anthracen als eine Vereinigung von drei Sechsecken zu denken. In seinem chemischen Verhalten zeigt das Anthracen, in der That, eine grofse Uebereinstimmung mit dem Benzol und namentlich mit dem Naphtalin. — Das Zusammenwachsen der drei Sechsecke kann symmetrisch (Anthracen) und unsymmetrisch (Phenanthren) erfolgen. Dass im Anthracen die Lagerung der Kohlenstoffatome eine symmetrische ist, d. h. dass die die beiden Sechsecke zusammenhaltenden, zwei Kohlenstoffatome in der o-Stellung zu jedem Sechsecke sich befinden, folgt aus der Bildungsweise des Anthracens und namentlich des Anthrachinons.

o-Benzyltoluol geht, in der Hitze, unter Wasserstoffverlust in Anthracen über:

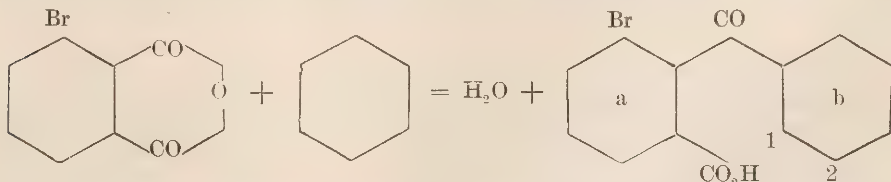


Hierbei verliert das Sechseck a ein Atom Wasserstoff bei 1 und ein Atom Wasserstoff aus der Verbindungsgruppe CH_2; das Sechseck b verliert zwei Wasserstoffatome aus der Seitenkette CH_3.

Aus 2 Mol. o-Brombenzylbromid führt die Elimination aller Bromatome und zweier Wasserstoffatome zum Anthracen:

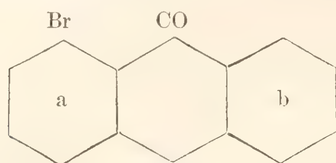


Aus Bromphtalsäureanhydrid kann man, durch Behandeln mit Benzol und Chloraluminium, Brombenzoylbenzoësäure darstellen:

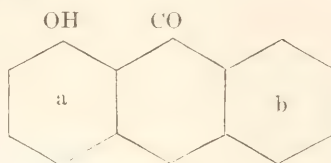


In der Bromphtalsäure und also in der Brombenzoylbenzoësäure befinden sich natürlich die Gruppen CO und CO_2H in der o-Stellung zu einander. Erhitzt man die Brombenzoylbenzoësäure mit Vitriolöl auf 180°, so entsteht Bromanthrachinon $C_{14}H_7BrO_2$, und es ist nun zu beweisen, dass das austretende Molekül Wasser gebildet wird aus dem Hydroxyl der Carboxylgruppe in a und dem Wasserstoffatome 1 in b.

Das erhaltene Bromanthrachinon giebt, beim Erhitzen mit Aetzkali, (Erythro-) Oxyanthrachinon und dieses, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Phtalsäure (PECHMANN, *B.* 12, 2126).



Bromanthrachinon



Oxyanthrachinon.

Bei der Oxydation von Oxyanthrachinon wird das Sechseck a zerstört, denn im entgegengesetzten Falle müsste, bei der Oxydation, Oxyphthalsäure gebildet werden. Damit ist aber bewiesen, daſs im Oxyanthrachinon beide CO-Gruppen in der o-Stellung, im Sechseck b, enthalten sind. Da nun Anthrachinon durch Auswechslung seines Sauerstoffes gegen 2 Atome Wasserstoff (durch Glühen mit Zinkstaub) in Anthracen übergeführt werden kann, so ergiebt sich aus der Konstitution des Anthrachinons auch jene des Anthracens.

Paraanthracen. *Darstellung.* Man stellt eine kaltgesättigte Lösung von Anthracen an die Sonne und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus Benzol (FRITZSCHE, *Z.* 1867, 290). — Kleine prismatische Krystalle. Schmilzt bei 244° (GRAEBE, LIEBERMANN) und geht dabei in gewöhnliches Anthracen über. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Viel beständiger als Anthracen. Wird von Brom (bei 100°) und von gewöhnlicher Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich leicht in rauchender Salpetersäure und wandelt sich, beim Erwärmen damit, in Anthracen und Anthrachinon um. Auch beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure wird allmählich Anthrachinon gebildet. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 248).

Additionsprodukte des Anthracens. Pikrinsaures Anthracen $C_{14}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Man trägt Anthracen in eine bei 30—40° gesättigte alkoholische Pikrinsäurelösung ein (BERTHELOT, *Bl.* 7, 34). — Rubinrothe, sehr glänzende Nadeln. Schmelzp.: 138° (GRAEBE). Wird durch viel Alkohol in seine Bestandtheile zerlegt. Leicht löslich in Benzol.

Dinitrothiophen-Anthracen $C_{14}H_{10}.C_4H_2(NO_2)_2S$. Blättchen. Schmelzp.: 162° (ROSENBERG, *B.* 18, 1778).

Anthracenhydrür $C_{14}H_{12}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anthracen mit HJ oder beim Behandeln einer alkoholischen Anthracenlösung mit Natriumamalgam (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 265). Lässt sich am leichtesten darstellen durch einstündiges Kochen von 20 g Anthrachinon mit 80 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und 6 g weiſsem Phosphor (TOPF, LIEBERMANN, *A.* 212, 5). — Groſse, monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—108°; Siedep.: 313° (GRAEBE). Sublimirt in Nadeln. Zerfällt, durch ein glühendes Rohr geleitet, in Anthracen und Wasserstoff. Riecht, namentlich in der Wärme, eigenthümlich. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Das feste Anthracenhydrür fluorescirt nicht, die Lösungen besitzen aber eine blaue Fluorescenz. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Wird von Chromsäuregemisch zu Anthrachinon oxydirt. Mit trockenem Brom entsteht Dibromanthracen. Beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure entweicht SO_2, während zugleich Anthracen regenerirt wird. Eine Anthracenhydrürsulfonsäure kann auf indirektem Wege erhalten werden. Liefert mit koncentrirter Salpetersäure Hydroanthracennitrit und dann Dinitroanthron.

Hydroanthracennitrit $C_{14}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\C(NO_2)_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* In die rasch zum Erkalten gebrachte Lösung von 20 g Anthracendihydrür in 60 g kochendem Eisessig gieſst man, unter Abkühlung, ein Gemisch von 20 g farbloser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 20 g Eisessig. Nach 24 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Eisessig, dann mit wenig Alkohol gewaschen, auf Thonplatten getrocknet und in möglichst wenig Benzol von höchstens 40° gelöst und durch Ligroïn gefällt (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 14, 467). — Kleine, wasserklare, rosettenartig gruppirte Krystalle. Schmilzt unter stürmischer Entwickelung von Stickoxyd bei 125°. Isomer mit Untersalpetersäureanthracen (s. S. 192). Löst sich beim Kochen mit verdünnter Kalilauge gröſstentheils, mit tief gelbrother Farbe, dabei Nitrosonitroanthron und Nitrosooxanthranol liefernd. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon.

Nitrosonitroanthron $C_{14}H_8N_2O_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(N_2O_3)}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Ist das in Alkali unlösliche Spaltungsprodukt des Hydroanthracennitrits durch verdünnte, kochende Kalilauge (LIEBERMANN, LANDSHOFF). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 263°. Beständig. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon. Bei der Reduktion mit Sn und HCl entstehen NH_3, Anthrachinon und Anthranol.

Dinitroanthron $C_{14}H_8N_2O_5$. *Bildung.* Scheidet sich aus der Mutterlauge von der Darstellung des Hydroanthracennitrits, bei längerem Stehen, aus (LIEBERMANN, LANDSHOFF). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 116°. Unlöslich in Alkalien.

Nitrosooxanthranol $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{C(OH)(NO)}\rangle C_6H_4$ (?) (s. Oxyketone). *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von siedender, verdünnter Kalilauge auf Hydroanthracennitrit und wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt (LIEBERMANN, LANDSHOFF). — Rothgelbe Flocken. Sehr unbeständig; zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig. Ist in alkalicher Lösung viel beständiger. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon.

Anthracenhydrürsulfonsäure $C_{14}H_{11}.SO_3H$. *Darstellung.* Man kocht einige Stunden lang 3 Thle. anthrachinonsulfonsaures Natrium mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,75) und 1 Thl. Phosphor. Beim Koncentriren der Lösung krystallisirt das Natriumsalz der Anthracenhydrürsulfonsäure. Man reinigt es durch Lösen in Wasser, Fällen mit NaCl oder Na_2SO_4 und Umkrystallisiren aus 5 Thln. kochenden Wassers (LIEBERMANN, *A.* 212, 45). — Entsteht auch beim Behandeln des Chlorids der Anthrachinonsulfonsäure mit Natriumamalgam und Wasser (HOUL, *B.* 13, 693). — Die Säure giebt beim Schmelzen mit Kali Anthracen und Anthracenhydrür. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht eine Anthracendisulfonsäure. — $Na.C_{14}H_{11}SO_3 + H_2O$. Zolllange, asbestartige Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. Löslich in verdünnter, siedender Natronlauge (Unterschied und Trennung von anthracensulfonsaurem Natrium) (HOUL). — Das Calciumsalz $Ca.\bar{A}_2$ (bei 180°) und Baryumsalz $Ba.\bar{A}_2$ (bei 180°) sind schwerlösliche Niederschläge.

Anthracenhexahydrür $C_{14}H_{16}$. *Darstellung.* Man erhitzt 3 Thle. Anthracenhydrür mit 1 Thl. amorphem Phosphor und 15 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) 10—12 Stunden lang auf 200—220° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 273). — Blättchen. Schmelzp.: 63°; Siedep.: 290°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, durch eine glühende Röhre geleitet, in Anthracen und Wasserstoff. Ist gegen Salpetersäure viel beständiger als Anthracenhydrür.

Anthracenchlorid $C_{14}H_{10}Cl_2$. *Darstellung.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalt gehaltene Lösung von Anthracen in CS_2 (PERKIN, *Bl.* 27, 465). — Nadeln (aus Benzol). Wenig löslich in Benzol, CS_2, Alkohol, Aether. Sehr unbeständig; verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur HCl und geht in Chloranthracen über (ANDERSON, *A.* 122, 306).

Anthracenbromid $C_{14}H_{10}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Anthracen in CS_2 (PERKIN, *Bl.* 27, 464). — Kleine farblose, glänzende Krystalle. Wenig löslich in Alkohol, Aether und CS_2. Zerfällt sehr leicht in HBr und Bromanthracen.

Substitutionsprodukte des Anthracens. **Chloranthracen** $C_{14}H_9Cl$. Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103° (PERKIN). Sehr leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol. Giebt mit Pikrinsäure eine in scharlachrothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Dichloranthracen $C_{14}H_8Cl_2$. 1. α-Dichloranthracen $C_6H_2Cl_2.C_2H_2.C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Tetrachloranthrachinon $C_6Cl_4(CO)_2.C_6H_4$ mit 3—4 Thln. Zinkstaub und überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbade (KIRCHER, *B.* 17, 1169). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 255°. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Giebt mit CrO_3 α-Dichloranthrachinon.

2. β-Dichloranthracen. *Bildung.* Durch längeres Stehen von Chloranthracen in einer Chloratmosphäre, bei gewöhnlicher Temperatur (LAURENT, *A.* 34, 294); beim Behandeln von Anthracen mit Chlor bei 100° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 282). — Lange, gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 209° (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* 160, 137). Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Aether. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Wird von Oxydationsmitteln in Anthrachinon übergeführt.

Dichloranthracendichlorid $C_{14}H_8Cl_2.Cl_2 = C_6H_4\langle{}^{CCl_2}_{CCl_2}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Anthracen entsteht zunächst Dichloranthracen und dann $C_{14}H_8Cl_4$ (SCHWARZER, *B.* 10, 377). — Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 149—150°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Alkohol und

Aether. Zerfällt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen auf 170°, in HCl und Trichloranthracen. Liefert, beim Behandeln mit Vitriolöl, beim Kochen mit alkoholischem Kali oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr nur Anthrachinon.

Dichloranthracentetrachloride $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$. 1. *α*-Tetrachlorid. *Darstellung.* Durch anhaltendes Behandeln von Anthracen mit Chlor erst in der Kälte und dann bei 230° (DIEHL, *B.* 11, 174; HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 1108). Entsteht auch aus *β*-Dichloranthracen und Chlor (H.). — Nadeln (aus alkoholhaltigem Benzol). Schmilzt bei 187° unter Entwickelung von HCl. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und *α*-Tetrachloranthracen.

2. *β*-Tetrachlorid. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitrosoanthron mit PCl_5 auf 180° (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1588). — Nadeln (aus Ligroïn + Benzol). Schmelzp.: 205—207°. Die alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und *β*-Tetrachloranthracen.

Trichloranthracen $C_{14}H_7Cl_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dichloranthracendichlorid mit alkoholischem Kali (SCHWARZER, *B.* 10, 378). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°. Die alkoholische Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz. Wird von kochender Salpetersäure äufserst langsam angegriffen.

Durch Erhitzen von Anthrachinon mit PCl_5 erhielten GRAEBE und LIEBERMANN (*A.* 160, 126) ein Trichloranthracen, das in gelben Nadeln krystallisirte, unzersetzt sublimirte und sich schwer in Alkohol und Aether, aber leicht in Benzol löste.

Tetrachloranthracen $C_{14}H_6Cl_4$. 1. *α*-Tetrachloranthracen. *Bildung.* Durch Behandeln von *α*-Dichloranthracentetrachlorid mit alkoholischem Kali (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 283). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 220° (GR., L.); 164° (HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 1108). Wenig löslich in Alkohol, etwas reichlicher in heifsem Benzol, kaum in kaltem. Wird von Salpetersäure zu Dichloranthrachinon oxydirt.

2. *β*-Tetrachloranthracen. *Bildung.* Durch Kochen von *β*-Dichloranthracentetrachlorid mit alkoholischem Kali (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1589). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 152°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig. Giebt beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure ein krystallisirtes Dichloranthrachinon.

3. Tetrachloranthracen $C_6H_4.C_2H_2.C_6Cl_4$. *Bildung.* Bei 4—4½ stündigem Erhitzen von 1 g Benzoyltetrachlorbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6Cl_4.CO_2H$ mit ½ g rothem Phosphor und 4½ ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 215—220° (KIRCHER, *B.* 17, 1168). — Wird aus der Lösung in $CHCl_3$ oder Benzol, durch Alkohol, in feinen Nädelchen gefällt. Schmelzp.: 148—149°. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu *α*-Tetrachlorantrachinon oxydirt.

Hexachloranthracen $C_{14}H_4Cl_6$. *Darstellung.* Man behandelt Anthracen mit Chlor, in Gegenwart von Antimonchlorid (BOLAS, *J.* 1873, 392; DIEHL, *B.* 11, 175). — Sublimirt in langen, gelben Nadeln. Schmilzt unzersetzt bei 320—330° (D.). Unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig; kaltem Benzol, leichter löslich in heifsem Benzol und $CHCl_3$, am leichtesten in CS_2 und Nitrobenzol. Wird von Salpetersäure und alkoholischem Kali nicht angegriffen. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Tetrachloranthrachinon.

Heptachloranthracen $C_{14}H_3Cl_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{14}H_6Cl_2.Cl_4$ mit $SbCl_5$ auf 260° (DIEHL, *B.* 11, 176). — Sublimirt in kleinen, gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 350°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig; ziemlich löslich in heifsem Toluol oder $CHCl_3$, leichter in Nitrobenzol und Ligroïn. Wird von rauchender Salpetersäure sehr schwer angegriffen.

Oktochloranthracen $C_{14}H_2Cl_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von gechlortem Anthracen mit $SbCl_5$ auf 275—280° (DIEHL, *B.* 11, 177). — Sublimirt in federartigen Krystallen. Schmilzt nicht bei 350°. Löst sich etwas in Nitrobenzol, CS_2 und Ligroïn.

Beim Erhitzen der gechlorten Anthracene mit $SbCl_5$ auf 280—300° werden nur Perchlorbenzol und CCl_4 erhalten (RUOFF, *B.* 9, 1488).

Bromanthracen $C_{14}H_9Br$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Bromides $C_{14}H_{10}Br_2$ (PERKIN). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°. Löslich in Benzol, CS_2 und Eisessig, weniger in Alkohol. Giebt mit Pikrinsäure eine rothe Verbindung.

Dibromanthracen $C_{14}H_8Br_2$. 1. *α*-Dibromanthracen $C_6H_4.C_2Br_2.C_6H_4$. *Bildung.* Durch Eintragen von (2 Mol.) Brom in eine Lösung von Anthracen in CS_2 (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 275). Bei der Einwirkung von Brom auf Triphenylmethan (KÖLLIKER, *A.* 228, 255). — Goldgelbe Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 221°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol, leichter in heifsem. Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170°, im Rohr, Anthracen, neben Aldehyd und Essigsäure. Wird von Oxydationsmitteln in Anthrachinon übergeführt; von rauchender Salpetersäure in Nitro-, resp. Dinitroanthrachinon.

2. Isodibromanthracen. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromanthrachinon mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150° (MILLER, *A.* 182, 367). — Glänzende, goldgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—192°. Schwer löslich in Benzol und Alkohol. Giebt bei der Oxydation Dibromanthrachinon.

Dibromanthracenbromid $C_{14}H_8Br_2 . Br_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von freiem Anthracen mit Brom (ANDERSON, *A.* 122, 304) oder besser durch Behandeln von Dibromanthracen mit Brom (GRAEBE, LIEBERMANN). — Dicke, farblose Tafeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 170—180°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und kaltem Benzol, reichlicher in kochendem Benzol. Zerfällt beim Erhitzen in Brom, HBr und Tribromanthracen und beim Behandeln mit alkoholischem Kali in HBr und Tetrabromanthracen.

Tribromanthracen $C_{14}H_7Br_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromanthracenbromid auf 200° (GRAEBE, LIEBERMANN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 169°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Verbindet sich direkt mit Brom. Giebt bei der Oxydation Bromanthrachinon. Mit rauchender Salpetersäure entstehen Bromanthrachinon u. a. Körper (CLAUS, HERTEL, *B.* 14, 979).

Tetrabromanthracen $C_{14}H_6Br_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{14}H_8Br_2.Br_4$ mit alkoholischem Kali (ANDERSON). — Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 254° (GRAEBE, LIEBERMANN). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leichter in kochendem Xylol. Giebt bei der Oxydation Dibromanthrachinon; mit rauchender Salpetersäure entsteht Bromnitroanthrachinon.

Tetrabromanthracenbromid $C_{14}H_6Br_4.Br_4$. *Darstellung.* Tetrabromanthracen absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur Bromdämpfe (HAMMERSCHLAG, *B.* 10, 1212). — Prismen (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 212°; zersetzt sich beim Erwärmen in Brom, HBr und Pentabromanthracen. Schwer löslich in Lösungsmitteln, am leichtesten in CS_2, der davon 1 % aufnimmt. Wird von alkoholischem Kali in HBr und Hexabromanthracen zerlegt. Liefert beim Kochen mit rauchender Salpetersäure Tetrabromdinitroanthrachinon.

Pentabromanthracen $C_{14}H_5Br_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{14}H_6Br_4.Br_4$ auf 230° (HAMMERSCHLAG). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und CS_2.

Hexabromanthracen $C_{14}H_4Br_6$. 1. α-Hexabromanthracen. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromanthracen mit Brom und Jod (DIEHL, *B.* 11, 178). — Sublimirt in hellgelben Flocken. Schmelzp.: 310—320°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig, löslich in heifsem Benzol und $CHCl_3$. Wird von Oxydationsmitteln leicht zu Tetrabromanthrachinon (Schmelzp.: 295—300°) oxydirt.

2. Isohexabromanthracen. *Bildung.* Beim Behandeln von $C_{14}H_6Br_4.Br_4$ mit alkoholischem Kali (HAMMERSCHLAG). — Goldgelbe Nadeln (aus hochsiedendem Ligroïn). Schmilzt nicht bei 370°. Sublimirbar. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Giebt bei der Oxydation ein Tetrabromanthrachinon, das noch nicht bei 370° schmilzt.

Heptabromanthracen $C_{14}H_3Br_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromanthracen mit Brom und Jod, im Rohr, auf 200° (DIEHL). — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmilzt nicht bei 350°. Wenig löslich in Lösungsmitteln, mit Ausnahme von $CHCl_3$ und CS_2. Sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel.

Oktobromanthracen $C_{14}H_2Br_8$. *Darstellung.* Durch achttägiges Erhitzen von Heptabromanthracen mit Brom und Jod oberhalb 360° (DIEHL). — Sublimirt in dunkelgelben Nadeln. Sehr wenig löslich in Lösungsmitteln. Kochendes Nitrobenzol oder Anilin nehmen sehr wenig auf.

Dichloranthracentetrabromid $C_{14}H_8Cl_2.Br_4$. *Darstellung.* Man setzt β-Dichloranthracen längere Zeit Bromdämpfen aus (SCHWARZER, *B.* 10, 376). — Atlasglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 166° (SCH.); 178° (HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 1106). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt bei 190° in Brom, HBr und Dichlorbromanthracen und beim Kochen mit alkoholischem Kali in HBr und Dichlordibromanthracen.

Dichlorbromanthracen $C_{14}H_7Cl_2Br$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dichloranthracentetrabromid auf 180—190° (SCHWARZER, *B.* 10, 376). — Kleine, grünlichgelbe Blättchen. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Dichlordibromanthracen $C_{14}H_6Cl_2Br_2$. *Darstellung.* Aus $C_{14}H_8Cl_2.Br_4$ und alkoholischem Kali (SCHWARZER). — Kleine gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 251—252°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol.

Dichlordibromanthracentetrabromid $C_{14}H_6Cl_2Br_2.Br_4$. *Bildung.* Aus Dichlordibromanthracen und Bromdämpfen (HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 1107). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in Lösungsmitteln.

Dichlortetrabromanthracen $C_{14}H_4Cl_2Br_4$. *Bildung.* Aus Dichlordibromanthracen-

tetrabromid und alkoholischem Kali (HAMMERSCHLAG, *B.* 19, 1107). — Goldgelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 380° Sehr schwer löslich. Wird von CrO_3 zu Tetrabromanthrachinon oxydirt.

Salpetersäureanthracen $C_{14}H_{10}.HNO_3$. *Darstellung.* Man leitet in eine 20° warme, übersättigte Lösung von Anthracen in Eisessig, längere Zeit und in raschem Strome, salpetrige Säure ein, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Alkohol und krystallisirt ihn aus Benzol um (LIEBERMANN, LINDEMANN, *B.* 13, 1585). — Nadeln oder Prismen. Schmilzt unter Entwicklung salpetriger Dämpfe bei 125°. Ziemlich leicht löslich in Benzol. Ziemlich leicht zersetzlich. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in Nitrosoanthron und Nitrosohydranthron.

Untersalpetersäureanthracen $C_{14}H_{10}.N_2O_4$. *Darstellung.* Man leitet NO_2 in ein Gemenge von 1 Thl. Anthracen und 4 Thln. Eisessig bei 10—15° und krystallisirt den entstandenen Niederschlag aus Toluol um (LIEBERMANN, LINDEMANN). Nach LEEDS *B.* 14, 484) entsteht bei dieser Reaktion, fast quantitativ, Anthrachinon. — Kleine Blätter. Schmelzp.: 194°. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in siedendem Benzol. Liefert beim Erwärmen mit Alkalien oder beim Kochen mit alkoholischer Anilinlösung Nitrosoanthron.

Nitrosoanthron $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CH(NO)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salpetersäure- oder Untersalpetersäureanthracen mit Alkali (LIEBERMANN, LINDEMANN). $C_{14}H_{10}.HNO_3 = C_{14}H_9NO_2 + H_2O$. — $C_{14}H_{10}.N_2O_4 = C_{14}H_9NO_2 + HNO_2$. Scheidet sich auch beim Stehen der essigsauren Mutterlauge von der Darstellung des Salpetersäureanthracens aus. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Unlöslich in Alkalien. Sehr beständig. Liefert bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) Anthrachinon. Geht durch Reduktion mit Zinn und Essigsäure in Nitrosohydranthron über; setzt man der Essigsäure etwas rauchende Salzsäure zu, so erfolgt Bildung von Anthracen und Anthracenhydrür.

Nitrosohydranthron $C_{14}H_{11}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\CH(NO)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitrosoanthron, beim Behandeln von Salpetersäureanthracen mit Alkalien; beim Erhitzen von Nitrosoanthron mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln mit Zinn und Essigsäure. Scheidet sich beim Stehen der essigsauren Mutterlaugen von der Darstellung des Salpetersäureanthracens aus (LIEBERMANN, LINDEMANN). — Fleischfarbener Niederschlag. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Giebt bei der Oxydation Anthrachinon. — $Na.C_{14}H_{10}NO_2$. Lange, gelbe Nadeln. Schwer löslich in koncentrirter Natronlauge.

Tetrabromtetraimidoazoanthracen $C_{28}H_{14}Br_4N_6 = C_6H_4(C.NH)_2.C_6HBr_2.N:N.C_6HBr_2(C.NH)_2.C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibromnitroanthrachinon mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (CLAUS, DIERNFELLNER, *B.* 14, 1335). — Sublimirt in hellrothen Nadeln. Schmelzp.: 233°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

Anthracensulfonsäuren. Die Anthracensulfonsäuren gehen, beim Kochen mit roher Salpetersäure, in Anthrachinonsulfonsäuren über (LIEBERMANN, *B.* 12, 1288).

Anthracensulfonsäure $C_{14}H_9.SO_3H$. *Bildung.* Bei ½stündigem Kochen von anthrachinonsulfonsaurem Natrium $C_{14}H_7O_2(SO_3Na)$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und weißem Phosphor (LIEBERMANN, *A.* 212, 48) oder bei längerem Kochen mit Natriumamalgam und Wasser (BISCHOF, LIEBERMANN, *B.* 13, 47) entsteht anthracensulfonsaures Natrium. — *Darstellung.* Man erwärmt im Wasserbade 1 Thl. anthrachinonsulfonsaures Natrium mit 1½ Thln. Zinkstaub und 7 Thln. Ammoniak, bis die zuerst eintretende Rothfärbung verschwunden ist. Beim Erkalten krystallisirt das schwerlösliche Natriumsalz der Anthracensulfonsäure in Blättchen (LIEBERMANN, *A.* 212, 57). Den Zinkstaub kocht man mit Soda aus, da er schwer lösliches anthracensulfonsaures Zink enthält (L., B., *B.* 15, 852). — Die Salze sind schwer löslich oder unlöslich. Beim Schmelzen der Säure mit Kali wird Anthrol $C_{14}H_9(OH)$ gebildet.

Salze: LIEBERMANN. — $Na.C_{14}H_9SO_3 + 4H_2O$. Kleine glitzernde Schuppen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in wässerigem Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung durch NaCl oder Na_2SO_4 gefällt. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer, glitzernder Niederschlag. Kochend gefällt ist das Salz unlöslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Beim Fällen einer kochenden Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker fällt ein unlösliches, basisches Salz aus. Die Mutterlauge scheidet Blätter des neutralen Salzes ab.

GRAEBE und LIEBERMANN (*B.* 1, 187) erhielten, beim Erwärmen von Anthracen mit wenig Vitriolöl auf 100°, eine Anthracensulfonsäure, deren Bleisalz in gelblichweißen Säulen krystallisirte.

Nach LINCKE (*J. pr.* [2] 11, 223) entstehen beim Erwärmen von 1 Thl. Anthracen mit 3 Thln. Vitriolöl auf 100° zwei isomere Anthracensulfonsäuren, welche sich durch Darstellung der Bleisalze trennen lassen: erst krystallisirt das Salz der β-Säure. Beim Schmelzen mit Kali geben beide Monosulfonsäuren zwei isomere Anthrole $C_{14}H_9(OH)$.

Die α-Anthracensulfonsäure entsteht in viel gröfserer Menge; ihre Salze sind leichter löslich als jene der β-Säure. — Die freie Säure krystallisirt in Tafeln oder Säulen und löst sich in heifsem Wasser nicht viel reichlicher als in kaltem. — Das Natriumsalz bildet mikroskopische, in Wasser leicht lösliche Plättchen. — $Ba(C_{14}H_9SO_3)_2 + 6H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellgelbe Blättchen, sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

β-Anthracensulfonsäure krystallisirt in langen, hellgelben Säulen. — Das Natriumsalz bildet lange, gelbliche Säulen und löst sich schwer in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Glänzende Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Säulen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

LIEBERMANN (*B.* 12, 592) fand die Versuche LINCKE's nicht bestätigt. Er erhielt stets nur Disulfonsäuren des Anthracens.

Anthracendisulfonsäuren $C_{14}H_8(SO_3H)_2$. Beim Erwärmen von Anthracen mit Vitriolöl entstehen 2 isomere Disulfonsäuren. In niederer Temperatur entsteht wesentlich α-Säure, welche in Chrysazin (Dioxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_4$ übergeführt werden kann, in höherer Temperatur entsteht mehr β-Säure, die sich in Anthrarufin $C_{14}H_8O_4$ überführen lässt.

1. α-Säure. *Darstellung.* Man erhitzt 100 g Anthracen mit 300 g Vitriolöl 1 Stunde lang auf 60°, verdünnt mit Wasser, neutralisirt die filtrirte Lösung mit $PbCO_3$ und führt die Bleisalze in Natriumsalze über. Das Salz der α-Säure ist in Wasser, und besonders in Sodalösung, viel schwerer löslich als das Salz der β-Säure (LIEBERMANN, *B.* 12, 183; vgl. *B.* 11, 1613). — Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Kali wird α-Dioxyanthracen (Chrysazol) gebildet. — $Na_2.C_{14}H_8S_2O_6 + 4H_2O$. Citronengelbe Nadeln oder trikline Säulen. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Gelbliche, silberglänzende Schuppen. — $Ca.\bar{A} + 5H_2O$. Wird in Nadeln gefällt. Fast unlöslich in kochendem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Fällt in schwerlöslichen Nadeln aus. — Das Bleisalz ist, einmal abgeschieden, sehr schwer löslich.

2. β-Säure. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Anthracen mit 3 Thln. Vitriolöl auf 100°, bis etwa die Hälfte des Anthracens in Lösung gegangen ist, und verfährt dann wie bei der Darstellung der α-Säure (LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1613). — Krystallinische Flocken, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Giebt beim Schmelzen mit Kali Dioxyanthrachinon. — $Na_2.C_{14}H_8S_2O_6 + 3H_2O$. Ledergelbe, sehr kleine Blättchen (LIEBERMANN, *B.* 12, 184). Sehr leicht löslich in Wasser; die verdünnten Lösungen fluoresciren stark blau. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Niederschlag, in Wasser viel löslicher als das Calciumsalz der α-Säure (L.). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Blättchen. — $Pb.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Ist, einmal abgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser.

3. Flavanthracendisulfonsäure. *Darstellung.* Man kocht (käufliches) rohes α-anthrachinondisulfonsaures Natrium mit Zinkstaub und NH_3, bis die Lösung gelb oder braungelb geworden ist. Beim Erkalten scheidet sich anthracenmonosulfonsaures Natrium aus und dann das Disulfonsäuresalz (SCHÜLER, *B.* 15, 1807). — Liefert beim Schmelzen mit Kali erst Anthrolsulfonsäure $C_{14}H_8(OH)(SO_3H)$ und dann Flavol $C_{14}H_8(OH)_2$. — $Na_2.C_{14}H_8S_2O_6$ (bei 130°). Gelblichgraue Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser; die verdünnte Lösung fluorescirt intensiv blauviolett. — $Ba.\bar{A}$ (bei 130°). Farbloser Niederschlag aus einem Krystallpulver bestehend.

Dichloranthracendisulfonsäure $C_{14}H_6Cl_2(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. β-Dichloranthracen mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (PERKIN, *A.* 158, 320). — Orangegelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung durch wenig Salz- oder Schwefelsäure ausgefällt. Die verdünnten Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoresciren blau. Geht durch Oxydationsmittel in Anthrachinondisulfonsäure über; ebenso beim Erhitzen mit Vitriolöl (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 3, 637). — $Na_2.C_{14}H_6Cl_2S_2O_6$ (bei 150°). Kleine, orangerothe Krystalle; leicht löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}$. Gelbe Krusten, schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Kanariengelber Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. (Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser.)

Dibromanthracendisulfonsäure $C_{14}H_6Br_2(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Aus Dibromanthracen und rauchender Schwefelsäure (PERKIN). — Giebt bei der Oxydation Anthrachinondisulfonsäure. — $Ba.C_{14}H_6Br_2S_2O_6$. Blassgelber Niederschlag, unlöslich in kochendem Wasser und in verdünnter Salzsäure.

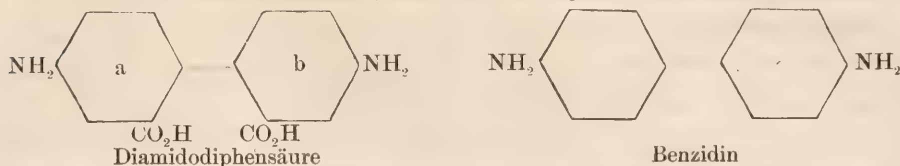
2. Phenanthren. $\begin{matrix} C_6H_4.CH \\ C_6H_4.CH \end{matrix}$ = (Strukturformel mit den Ringen I, II, III: CH, CH, CH, C, CH, C, C, CH, CH, C, CH, CH, CH, CH) (Fittig, Ostermayer, *A.* 166, 361; Graebe, *A.* 167, 131; Hayduck, *A.* 167, 177). Prismenformel des Phenanthrens: Wegscheider, *M.* 1, 916. — *Bildung.* Bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (daher im Steinkohlentheer); beim Durchleiten von Toluol (Graebe, *B.* 7, 48), von Stilben oder Dibenzyl (Graebe), oder eines Gemenges von Diphenyl und Aethylen (Barbier, *A. ch.* [5] 7, 532) durch ein glühendes Rohr. Bei der Einwirkung von Natrium auf o-Brombenzylbromid (Jackson, White, *Am.* 2, 391). Eine namhafte Menge (45 %) Phenanthren findet sich, neben nur 0,1 % Anthracen, im Stuppfett (s. Idryl $C_{15}H_{10}$). — *Darstellung.* Man unterwirft hochsiedendes Steinkohlentheeröl einer wiederholten fraktionnirten Destillation und fängt zunächst zwischen 320—350° (Ostermayer, *B.* 7, 1090) und dann zwischen 339—342° (G. Schmidt, *B.* 12, 1159) auf. Das Produkt wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Wendet man viel Alkohol an, so bestehen die ersten Krystallisationen fast nur aus Anthracen, während alles Phenanthren gelöst bleibt. Da Chromsäuregemisch auf Anthracen leichter einwirkt als auf Phenanthren, so lässt sich Phenanthren auch durch Behandeln mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure reinigen (Anschütz, Schultz, *A.* 196, 35). Man kann auch das Phenanthren in Xylol lösen, zur Lösung 1½ Thl. Pikrinsäure geben und das ausgeschiedene Pikrat durch NH_3 zerlegen (Graebe). Die Lösung von 3 Thln. rohem Phenanthren in 5 Thln. warmem Toluol wird auf 10° abgekühlt; beim Erkalten krystallisirt das meiste Anthracen aus. Das Filtrat wird abdestillirt und der Rückstand noch einmal, in gleicher Weise, mit Toluol behandelt. Das nun noch gelöst bleibende Phenanthren wird aus Alkohol (von 70 %) umkrystallisirt (Wense, *B.* 19, 761). Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°; Siedep.: 340° (i. D.) (Graebe). Spec. Gew. im flüssigen Zustande bei t° = 1,06305—0,0005 (t — 100,5) (R. Schiff, *A.* 223, 262). Sublimirt schon bei niedriger Temperatur. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 2,62 Thle. und bei Siedehitze 10,08 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 16,5° 33,02 Thle. (Bechi, *B.* 12, 1978). In jedem Verhältniss löslich in kochendem Toluol; leicht löslich in kaltem Aether, CS_2, Eisessig. Löslich in 48—50 Thln. Alkohol (von 95 %) bei 13—14° (Graebe). Die Lösungen besitzen eine schwache blaue Fluorescenz. Von Oxydationsmitteln wird Phenanthren in Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ übergeführt. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung; beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird aber ein Tetrahydrür $C_{14}H_{14}$ gebildet. Chlor und Brom liefern unbeständige Additionsprodukte, die sehr leicht in Haloïdsäuren und Substitutionsprodukte zerfallen. In Vitriolöl löst sich Phenanthren unter Bildung einer Monosulfonsäure. Salpetersäure erzeugt Nitrophenanthren (Unterschied von Anthracen).

Absorptionsspektrum der Phenanthrenlösungen: Hartley, *Soc.* 39, 164.

Nachweis von Phenanthren. Man behandelt die Substanz mit CrO_3 und Eisessig, wäscht das ausgeschiedene Phenanthrenchinon (s. dieses) mit Soda und erwärmt es dann mit einer Lösung von $NaHSO_3$. Das Chinon löst sich und kann aus der Lösung durch HCl oder H_2SO_4 gefällt werden (Graebe). — Um Anthracen und Phenanthren zu trennen, behandelt man das Gemenge mit Alkohol von 80—85 %, wobei hauptsächlich Phenanthren aufgenommen wird, und kocht die filtrirte Lösung einige Zeit lang mit einer äquivalenten Menge Salpetersäure. Beim Erkalten scheiden sich zunächst Anthracen, Anthrachinon und Dinitroanthrachinon ab und zuletzt erst Phenanthren (Schmidt, *J. pr.* [2] 9, 256).

Konstitution des Phenanthrens. Phenanthren wird durch Oxydationsmittel erst in Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ und dann in Diphensäure $C_{14}H_{10}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4.CO_2H \\ C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$ übergeführt. Diese Säure zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in CO_2 und Diphenyl. Bei der Oxydation von Dinitrophenanthrenchinon entsteht Dinitrodiphensäure, welche man durch Reduktion in Diamidodiphensäure umwandeln kann. Dieselbe Diamidodiphensäure lässt sich aus m-Nitrobenzoësäure darstellen, indem man diese erst in Azoxybenzoësäure

. letztere Säure dann (durch Zinn und Salzsäure) in Diamidodiphensäure überführt. midodiphensäure zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Benzidin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4$ I_2, das bekanntlich ein p-Derivat des Diphenyls ist. Weil nun Diamidodiphensäure m-Nitrobenzoësäure entsteht, kann ihr nur folgende Konstitution zukommen:



Damit ist aber bewiesen, dass die zwei Kohlenstoffatome, welche das mittlere Sechseck im Phenanthren bilden, im Sechseck a und b die o-Stellung einnehmen (SCHULTZ, *A.* 196, 1). Hiermit stimmt die Thatsache vollständig überein, dafs bei der Oxydation von Phenanthrensulfonsäure oder von Phenanthrenchinon Phtalsäure erhalten wird (JAPP, ANSCHÜTZ, *B.* 11, 211).

Additionsprodukte des Phenanthrens. (a)-Chlor-m-Dinitrobenzol-Phenanthren $C_6H_3Cl(NO_2)_2 . C_{14}H_{10}$ (?). Lange orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 44°. (Anthracen verbindet sich nicht mit Chlor-m-Dinitrobenzol) (WILLGERODT, *B.* 11, 604).

Chlortrinitrobenzol-Phenanthren $C_6H_2(NO_2)_3Cl.C_{14}H_{10}$. Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 88° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Pikrinsaures Phenanthren $C_6H_3(NO_2)_3O.C_{14}H_{10}$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 143° (FITTIG, OSTERMAYER; HAYDUCK); 145° (kor.) (GRAEBE). Löslich in 36—38 Thln. Alkohol (von 95 %) bei 15° (GRAEBE); viel weniger löslich in pikrinsäurehaltigem Alkohol. Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol.

Phenanthrentetrahydrür $C_{14}H_{14}$. *Darstellung.* Man erhitzt je 6 g Phenanthren mit 7 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und $1^1/_2$ g rothem Phosphor 6—8 Stunden lang auf 210—240° (GRAEBE, *A.* 167, 154). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 0° (GRAEBE, *B.* 8, 1056). Siedep.: 310° (i. D.); spec. Gew. = 1,067 bei 10,2°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem, sehr leicht in Benzol, CS_2, Aether. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Eisessig) Phenanthrenchinon.

Erhitzt man Phenanthren mit Jodwasserstoff und Phosphor über 240°, so entsteht ein unter 300° siedender flüssiger Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Phenanthrenoktohydrür $C_{14}H_{18}$ (GRAEBE).

Chlorderiate des Phenanthrens: ZETTER, *B.* 11, 165.

Chlorphenanthren $C_{14}H_9Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Phenanthren. Daneben entstehen Dichlorphenanthren und Dichlorphenanthrentetrachlorid. — Oelig. Mit Alkohol u. s. w. mischbar.

Dichlorphenanthren $C_{14}H_8Cl_2$. Halbzähe Flocken. Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig u. s. w.

Dichlorphenanthrentetrachlorid $C_{14}H_8Cl_2.Cl_4$. Lange Spiefse. Schmelzp.: 145°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit alkoholischer Kalilauge in HCl und Tetrachlorphenanthren.

Tetrachlorphenanthren $C_{14}H_6Cl_4$. *Darstellung.* Man übergiefst Phenanthren tropfenweise mit (4 Mol.) Antimonchlorid $SbCl_5$. — Kurze, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Sublimirt, unter geringer Verkohlung, in dünnen Spiefsen. Leicht löslich in Aether und Benzol, etwas schwerer in Eisessig, kaum in Alkohol. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen.

Hexachlorphenanthren $C_{14}H_4Cl_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthren mit (6 Mol.) $SbCl_5$ im Rohr auf 120—140°. — Sublimirt in federbartartigen Nadeln. Schmelzp.: 249—250°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter in siedendem Eisessig.

Oktochlorphenanthren $C_{14}H_2Cl_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von freiem oder gechlortem Phenanthren mit $SbCl_5$ im Rohr auf 180—200°. — Undeutliche Körner. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 270—280°. Kaum löslich in Alkohol und Aether, löslich in heifsem Eisessig, leicht in Benzol. Liefert beim Erhitzen mit $SbCl_5$ oberhalb 200° Perchlorbenzol. Beim Erhitzen mit $SbCl_5$ oberhalb 270° tritt völlige Spaltung in C_6Cl_6 und CCl_4 ein (RUOFF, *B.* 9, 1490), ohne dass gleichzeitig Perchlordiphenyl gebildet wird (MERZ, WEITH, *B.* 12, 677).

Bromderivate des Phenanthrens: ZETTER, *B.* 11, 169.

Bromid $C_{14}H_{10}.Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Phenanthren in CS_2 (HAYDUCK; FITTIG, OSTERMAYER). — Flache Prismen (aus CS_2).

Sehr unbeständig. Schmilzt und zersetzt sich bei 98°. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser im Rohr, oder beim Behandeln mit Silberacetat und Essigsäure, in HBr und Bromphenanthren. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder alkoholischem Cyankalium (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1219) wird Phenanthren regenerirt.

Bromphenanthren $C_{14}H_9Br = \begin{matrix} C_6H_4.CH \\ | \qquad \| \\ C_6H_4.CBr \end{matrix}$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Bromides $C_{14}H_{10}Br_2$ auf 100° (HAYDUCK). — Dünne Prismen. Schmelzp.: 63°. Sublimirt unzersetzt. Destillirt unzersetzt oberhalb 360° (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1218). Leicht löslich in Eisessig und CS_2. Wird von alkoholischem Kali bei 170° nicht angegriffen. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) Phenanthrenchinon. Wird von Natriumamalgam in Phenanthren umgewandelt.

Dibromphenanthren $C_{14}H_8Br_2$. *Darstellung.* Beim Eintragen von (4 Mol.) Brom in eine kaltgehaltene, ätherische Lösung, von Phenanthren scheiden sich Nadeln von α-$C_{14}H_8Br_2$ aus. Das Filtrat davon giebt, beim Einengen, Tafeln von β-$C_{14}H_8Br_2$, während unkrystallisirbare Verbindungen, darunter wahrscheinlich Monobromphenanthren, gelöst bleiben.

1. α-Dibromphenanthren. Lange Spieſse (aus Alkohol). Schmelzp.: 146—148°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol, Benzol u. s. w. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert.

2. β-Dibromphenanthren. Tafeln. Schmelzp.: 158°. Nicht sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von alkoholischem Kali nicht verändert.

Durch Bromiren, von in CS_2 gelöstem, Penanthren erhielt HAYDUCK eine kleine Menge von (γ-?) Dibromphenanthren, das bei 202° schmolz, in heiſsem Alkohol sich wenig löste und aus Eisessig als Krystallpulver ausfiel. Es war löslich in CS_2, aber unlöslich in Aether.

Tribromphenanthren $C_{14}H_7Br_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dibromphenanthren mit Brom (HAYDUCK). — Sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 126°.

Tetrabromphenanthren $C_{14}H_6Br_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthren mit (4 Mol.) Brom im Rohr auf 200—210°. Undeutliche Krystallkörner. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 183—185°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in heiſsem Eisessig und in Benzol.

Hexabromphenanthren $C_{14}H_4Br_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenanthren mit Brom und (1 Mol.) Jod auf 280°. — Undeutliche Krystalle (aus Lösungsmitteln). Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in warmem Eisessig oder Benzol.

Heptabromphenanthren $C_{14}H_3Br_7$. *Darstellung.* Durch 50—60stündiges Erhitzen von Phenanthren mit Brom und Jod auf 360°. Sublimirt in kleinen, gelblichen Nadeln. Krystallisirt aus Lösungsmitteln in undeutlichen Körnern. Schmilzt oberhalb 270°. Löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit Brom oberhalb 400° unverändert.

Nitrophenanthren $C_{14}H_9(NO_2)$. Beim Behandeln von Phenanthren mit Salpetersäure entstehen drei isomere Mononitrophenanthrene (G. SCHMIDT, *B.* 12, 1154). — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Phenanthren mit 3½ Thln. grobem Sand und giebt dann 8 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) hinzu. Nach 3—4tägigem Stehen bei 10° wäscht man das Produkt mit Wasser und Sodalösung und kocht es dann 3—4mal mit Alkohol (von 90 %) aus. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich die drei Nitrophenanthrene aus, in gröſster Menge das α-Derivat.

1. α-Nitrophenanthren. Strohgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 73—75°. Bleibt im unreinen Zustande lange Zeit flüssig. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Nitrophenanthrenchinon.

2. β-Nitrophenanthren. Aehnelt dem α-Derivat, löst sich nur etwas weniger in Aether. Schmelzp.: 126—127°. Wird von Reduktionsmitteln viel schwerer angegriffen als α-$C_{14}H_9(NO_2)$. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Essigsäure) orangegelbe, flache Nadeln, die bei 260—266° schmelzen.

3. γ-Nitrophenanthren ist, nächst dem α-Derivat, ein Hauptbestandtheil des rohen Mononitrophenanthrens. — Kleine, glänzende Blättchen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 170 bis 171°. In Alkohol und Aether etwas schwerer löslich als α- und β-Nitrophenanthren. Wird leicht reducirt. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure orangegelbe, lange Nadeln, die bei 263° unter Zersetzung schmelzen.

Dinitrophenanthren $C_{10}H_8N_2O_4 = C_{14}H_8(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Phenanthren mit koncentrirter Salpetersäure auf 100° (GRAEBE). Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 150—160°.

Bromnitrophenanthren $C_{14}H_8Br(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer Lösung von Bromphenanthren in Eisessig mit Salpetersäure (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1218). — Gelbe, feine Prismen. Sublimirt in langen Spiefsen. Schmelzp.: 195—196°. Leicht löslich in CS_2 und Aether.

Phenanthrensulfonsäure $C_{14}H_9.SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Phenanthren in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren; die Salze der α-Säure sind weniger löslich als jene der β-Säure (JAPP, *Soc.* 37, 83).

1. α-Sulfonsäure. *Darstellung.* Gleiche Gewichtstheile Phenanthren und Vitriolöl werden längere Zeit auf 100° erwärmt (GRAEBE, *A.* 167, 152). — Krystallmasse. In heifsem Wasser löslicher als in kaltem; Säuren verringern die Löslichkeit in Wasser. Bei der Destillation des Natriumsalzes mit gelbem Blutlaugensalz wird das Nitril der Phenanthrencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ gebildet. Giebt bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung Phtalsäure (ANSCHÜTZ, JAPP, *B.* 11, 213). — $Ca(C_{14}H_9SO_3)_2 + 4H_2O$. Kleine Tafeln, sehr leicht löslich in heifsem Wasser, etwas weniger in kaltem; löslich in Alkohol (GRAEBE). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 160°). Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutliche Krystalle, löslich in Alkohol, reichlich löslich in kaltem Wasser und nicht viel mehr in heifsem (GR.).

2. β-Sulfonsäure $C_{12}H_8\left\langle\begin{matrix}C.SO_3H\\ \vert\\ CH\end{matrix}\right.$. Das Natriumsalz giebt bei der Destillation mit gelbem Blutlaugensalz das Nitril der β-Phenanthrencarbonsäure (JAPP).

3. Phenanthrensulfonsäure. Durch 3stündiges Erhitzen von 3 Thln. Phenanthren mit 2 Thln. Vitriolöl auf 170° haben MORTON und GEYER (*Am. Chem.* 2, 203) eine Phenanthrensulfonsäure dargestellt, die sie als β-Säure bezeichnen. Sie krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und giebt beim Schmelzen mit Kali ein krystallisirtes Phenanthrol $C_{14}H_9(OH)$ (?). Ihre Salze sind viel weniger löslich als jene von GRAEBE's α-Säure. — $K.C_{14}H_9SO_3$. Glänzende Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Schuppen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krusten.

Phenanthrendisulfonsäure $C_{14}H_8(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Phenanthren mit 4 Thln. $H_2S_2O_7$ $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser und sättigt mit $PbCO_3$ (E. FISCHER, *B.* 13, 314). — Braungelber, sehr sauer und bitter schmeckender Syrup. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. — $K_2.C_{14}H_8S_2O_6 + 3H_2O$ (?). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Ba.\bar{A}$. Pulver.

Bromphenanthrensulfonsäure $C_{14}H_8Br.SO_3H$. *Darstellung.* Durch Erwärmen gleicher Theile Bromphenanthren und Vitriolöl auf 100° (ANSCHÜTZ, SIEMIENSKI, *B.* 13, 1179). Beim Sättigen des Produktes mit K_2CO_3 scheidet sich das Kaliumsalz ab, während ein isomeres, leicht lösliches Salz in Lösung bleibt. — $K.C_{14}H_8BrSO_3$. Kleine Nadeln, schwer löslich in H_2O. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nädelchen.

3. **Synanthren** (Phosen). *Vorkommen.* Im Rohanthracen (ZEIDLER, *A.* 191, 297). *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Naphtalin und $CHCl_3$ mit $AlCl_3$ (?) (HÖNIG, BERGER, *M.* 3, 668). — *Darstellung.* Das Rohanthracen wird mit Essigäther erschöpft, die Lösung des Essigäthers abdestillirt und der Rückstand erst mit Alkohol (von 40°) und dann mit Benzol kalt extrahirt. Die Benzollösung wird abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Eisessig gewaschen und dann aus Ligroïn umkrystallisirt. — Gelblichweifse Blätter. Schmelzp.: 189—195°. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig Anthrachinon. Verbindet sich direkt mit Brom zu einem sehr unbeständigen Dibromid $C_{14}H_{10}Br_2$.

Dibromsynanthren $C_{14}H_8Br_2$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 175° (ZEIDLER). Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol; in Benzol bedeutend mehr als Dibromanthracen. Liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali eine harzige Masse.

FRITZSCHE (*J.* 1868, 404) isolirte aus Rohanthracen einen bei 193° schmelzenden Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ Phosen. Derselbe war in Alkohol, Aether und Benzol leichter löslich als Anthracen. Aus einer Benzollösung von Phosen schied sich, an der Sonne, Paraphosen aus, das beim Schmelzen wieder in Phosen überging. Die Verbindung des Phosens mit Dinitroanthrachinon war im durchfallenden Lichte rothbraun gefärbt (die Anthracenverbindung ist rothviolett). ZEIDLER hält das Synanthren für identisch mit Phosen. Nach BARBIER (*A. ch.* [5] 7, 526) ist das Phosen nur ein Gemenge von Anthracen und Phenanthren. Vermischt man die Lösung dieser beiden Karbüre mit Dinitroanthrachinon, so erhält man die von FRITZSCHE beobachteten braunen Krystalle.

4. **Isoanthracen.** *Bildung.* Beim Durchleiten des Kohlenwasserstoffes $C_{21}H_{20}$ (aus Toluol und Benzylchlorid erhalten) durch eine glühende Röhre; bei der Destillation der

Diketone $C_{21}H_{16}O_2$, welche man durch Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes erhält (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1156). — Kleine, glänzende, gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 133,5—134,5°. Sublimirt schwer. In Lösungsmitteln viel löslicher als Anthracen. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure ein bei 211—212° schmelzendes Chinon $C_{14}H_8O_2$.

5. **Tolan** $C_6H_5.C:C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Stilbenbromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.C_6H_5$ mit alkoholischem Kali (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 347). Wird leicht erhalten durch Kochen von Stilbenchlorid mit alkoholischem Kali (FITTIG, *A.* 168, 74).

Grofse Krystalle (aus Aether); Blättchen oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Aether und heifsem Weingeist, weniger in kaltem Weingeist. Verkohlt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, indem gleichzeitig etwas Benzol (BARBIER, *J.* 1876, 366), aber kein Phenanthren (GRAEBE, *A.* 174, 199) gebildet wird. Giebt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180°, Stilben (BARBIER). Verbindet sich direkt mit (2 At.) Chlor und Brom. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoësäure (LIEBERMANN, HOMEYER, *B.* 12, 1971).

Tolandichloride $C_{14}H_{10}Cl_2 = (C_6H_5.CCl)_2$. 1. α-Tolandichlorid. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Tolan (LIEBERMANN, HOMEYER). Entsteht, neben β-Tolandichlorid, beim Erhitzen von Stilben mit PCl_5 auf 180° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 379) und durch Reduktion des Tolantetrachlorids mit Zink (ZININ, *B.* 4, 289) oder mit Eisessig und Eisenpulver (LACHOWICZ, *B.* 17, 1165). α- und β-Tolandichlorid entstehen beim Erwärmen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit Kupferpulver (HANHART, *B.* 15, 899; vgl. ONUFROWICZ, *B.* 17, 835). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143° (LIEBERMANN, HOMEYER). Löslich in 10 Thln. Alkohol (von 95%). Leicht löslich in Aether. Giebt mit alkoholischem Kali bei 180° Tolan; ebenso beim Behandeln mit Natriumamalgam. Silberacetat wirkt bei 200° nicht ein. Nimmt, in ätherischer Lösung, kein Brom auf.

2. β-Tolanchlorid. *Bildung.* Siehe α-Tolandichlorid. Bei der Reduktion von Tolantetrachlorid mit Zink und Alkohol entstehen 2,2 Thle. β-Tolandichlorid auf 1 Thl. α-Chlorid (ZININ). Wird, neben α-Chlorid, beim Erhitzen von Stilben mit PCl_5 auf 180° gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 63°. In Alkohol viel leicher löslich als α-Dichlorid. Verhält sich gegen alkoholisches Kali, Silberacetat u. s. w. wie α-Dichlorid. α- und β-Tolandichlorid können durch Destillation theilweise in einander umgewandelt werden (LIMPRICHT, SCWANERT). Beide Tolanchloride werden beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam nur sehr langsam in Tolan übergeführt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° liefern sie Dibenzyl (HANHART).

Chlortolanchlorid $C_{14}H_9Cl_3$. *Bildung.* Entsteht in 2 isomeren Modifikationen beim Behandeln von Tolan mit PCl_5 (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 379). — Gelbliche Nadeln; Schmelzp.: 137—145°; — weifse, glasglänzende Prismen; Schmelzp. 150°.

Tolantetrachlorid $C_{14}H_{10}Cl_4 = C_6H_5.CCl_2.CCl_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ mit überschüssigem Phosphorchlorid (ZININ, *Z.* 1868, 718). Wurde gelegentlich einer Darstellung von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$, durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, erhalten (offenbar weil etwas Schwefelsäure, aus der Trockenflasche, in das Toluol überspritzte) (LIEBERMANN, HOMEYER, *B.* 12, 1971). Beim Erwärmen eines Gemenges von 1 Thl. Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ und 2 Thln. Benzol mit 3 Thln. Kupferpulver (HANHART, *B.* 15, 901) oder von Benzotrichlorid mit gleich viel Kupferpulver auf 100° (ONUFROWICZ, *B.* 17, 833). — Diamantglänzende, rhombische Pyramiden (aus Toluol), die bei 100° porzellanartig weifs werden. Schmelzp.: 163° (L., H.). Leicht löslich in kochendem Benzol, wenig löslich in Alkohol und Aether. Sehr beständig. Wird von Wasser, Alkohol und Essigsäure erst bei 200° energisch angegriffen. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf 200° oder mit Vitriolöl auf 165° entsteht Dibenzyl, neben etwas Benzoësäure (L., H.). Beim Behandeln mit Alkohol und Natriumamalgam wird Tolan regenerirt und daneben wenig Stilben und Dibenzyl gebildet. Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub erhält man α- und β-Tolandichlorid und beim Glühen mit Zinkstaub Stilben $C_{14}H_{12}$. Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 160° Tolandichlorid. Wird von Jodwasserstoffsäure in Dibenzyl übergeführt.

Tolandibromid $C_{14}H_{10}Br_2 = (C_6H_5.CBr)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Tolanlösung entstehen zwei Bromide, und zwar das α-Bromid in überwiegender Menge (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B,* 4, 379).

1. α-Dibromid. Schüppchen oder kleine flache Nadeln. Schmelzp.: 200—205° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 348). Schwer löslich in Aether und heifsem Weingeist.

2. β-Dibromid. Lange, spröde Nadeln. Schmelzp.: 64°.

Bei mehrstündigem Erhitzen der einen Modifikation mit Wasser auf 170—180° wird immer eine bedeutende Menge der anderen gebildet. Anhaltend mit Wasser auf 200°

erhitzt, zerfallen beide Bromide in Tolan, Benzil und HBr. Mit Natriumamalgam oder mit alkoholischem Kali geben beide Bromide Tolan.

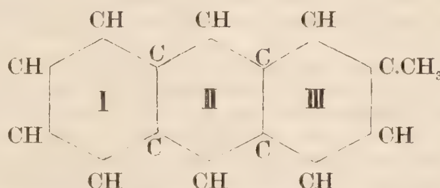
Beim Erhitzen der Tolanbromide mit Silberacetat und Eisessig auf 120° erhält man, neben Benzil und Tolan, bei 107° schmelzende Krystalle $C_{14}H_{10}Br(C_2H_3O_2)$; lässt man die Temperatur auf 140—150° steigen, so bilden sich nur Tolan und Benzil.

Tolandijodid $C_{14}H_{10}J_2 = (C_6H_5.CJ)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Tolan mit (festem) Jod (E. FISCHER, *A.* 211, 233). — Rosa gefärbte Blättchen (aus $CHCl_3$). Sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in heifsem Chloroform. Zerfällt, beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit alkoholischem Kali auf 100°, glatt in Tolan und Jod.

Tolansulfonsäure. Tolan löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure, die beim Schmelzen mit Kali Benzoësäure und Phenol liefert (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* 4, 380). — Das Calcium- und Baryumsalz der Säure sind amorph und äufserst leicht löslich in Wasser.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{12}$.

1. **Methylanthracen** $C_{14}H_9(CH_3)$ =



Vorkommen. Im hochsiedenden Steinkohlentheeröl (JAPP, SCHULTZ, *B.* 10, 1049). — *Bildung.* Beim Durchleiten von Dimethylphenylmethan $C_{15}H_{16}$ (WEILER, *B.* 7, 1185), Ditolyläthan $C_{16}H_{18}$ (FISCHER, *B.* 7, 1195) oder von Terpentinöl (SCHULTZ, *B.* 10, 117) durch eine glühende Röhre. Beim Erhitzen von Emodin $C_{15}H_{10}O_5$ oder Chrysophansäure $C_{15}H_{10}O_4$ (LIEBERMANN, *A.* 183, 163), von Abietinsäure (Colophonium) oder Benzoëharz (CIAMICIAN, *B.* 11, 273), von Chrysarobin $C_{30}H_{26}O_7$ (LIEBERMANN, SEIDLER, *A.* 212, 34) und von Methylchinizarin $C_{15}H_{10}O_4$ (NIETZKI, *B.* 10, 2013) mit Zinkstaub. Bei längerem Kochen von Phenyl-p-Xylylketon (ELBS, LARSEN, *B.* 17, 2848). $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2 = C_{15}H_{12} + H_2O$. — *Darstellung.* Man entfernt aus Rohphenanthren das beigemengte Anthracen durch Behandeln mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure, destillirt die rückständige Masse und scheidet, durch Krystallisation des Destillates aus Alkohol, das meiste Phenanthren ab (SCHULTZ, JAPP). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 199—200° (LIEBERMANN). Sublimirt oberhalb 100° in grofsen Blättern, die, wenn sie ganz weifs sind, eine blaue Fluorescenz zeigen. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, sehr leicht in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Aceton und Ligroïn. Geht beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure in Anthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_4$ über (charakteristisch). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Methylanthracen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht Methylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_2$. Liefert mit Pikrinsäure eine in langen dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die durch Wasser und Alkohol zerlegt wird.

Dibrommethylanthracen $C_{15}H_{10}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Methylanthracen in CS_2. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 156° (FISCHER); 138—140° (LIEBERMANN, SEIDLER).

Tetrabrommethylanthracen $C_{15}H_8Br_4$. *Darstellung.* Aus Dibrommethylanthracen und Brom (LIEBERMANN, SEIDLER). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). Giebt beim Kochen mit Salpetersäure Dibrommethylanthrachinon $C_{15}H_8Br_2O_2$.

2. **Isomethylanthracen.** *Bildung.* Beim Kochen von Isomethylanthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak und Zerlegen des gebildeten Reduktionsproduktes durch Kochen mit Xylol (BÖRNSTEIN, *B.* 15, 1821). Beim Glühen von p-Toluolphtaloylsäure $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub (GRESLY, *A.* 234, 238). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 203°. Leicht löslich in Benzol. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig wesentlich γ-Anthrachinoncarbonsäure und daneben Anthrachinon und Methylanthrachinon.

Dibromisomethylanthracen $C_{15}H_{10}Br_2$. Goldgelbe, kleine Nadeln. Schmelzp.: 148° (BÖRNSTEIN).

3. **Methanthren.** *Bildung.* Bei der Destillation von 1 Thl. Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$ mit 20—25 Thln. Zinkstaub (OUDEMANS, *J. pr.* [2] 9, 416). Das Destillat wird in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und die ausgeschiedenen Krystallkörner sublimirt. — Farblose, violett fluorescirende Krystalle. Schmelzp.: 117°. Siedet oberhalb

360°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, weniger in kaltem, sehr leicht in CS_2 und Eisessig. Giebt mit CrO_3 und Essigsäure Methanthrenchinon $C_{15}H_{10}O_2$.

Pikrinsaures Methanthren $C_{15}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine orangerothe Krystallnadeln. Schmelzp.: 117° (O.). Wird durch viel Alkohol zersetzt.

4. **Idrylhydrür** siehe Idryl $C_{16}H_{10}$.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{14}$.

1. **Dimethylanthracen.** a. Aus Toluol. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches aus 3 Thln. Toluol, 3 Thln. CS_2 und 1 Thl. Chloroform mit 2 Thln. $AlCl_3$ (ELBS, WITTICH, *B.* 18, 348). Vgl. Tetratolyläthylen $C_{30}H_{28}$. — Schmelzp.: 215—216°. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure ein bei 161—162° schmelzendes Chinon.

Dasselbe (?) α-Dimethylanthracen entsteht, neben anderen Produkten, beim Durchleiten von Benzylmesitylen $C_{16}H_{18}$ durch eine glühende Röhre (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 187). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 218—219°. Sublimirt in Blättchen. Unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in Aether und Ligroïn, leicht in heifsem Benzol. In Toluol weniger löslich als Anthracen und Phenanthren. Liefert mit CrO_3 ein bei 170° schmelzendes Dimethylanthrachinon. — Die Verbindung mit β-Dinitroanthrachinon bildet grüne Tafeln.

b. β-Dimethylanthracen $(CH_3)_2.C_6H_2.C_2H_2.C_6H_4$ ($CH:CH_3:CH_3$ = 1:2:4). Beim Durchleiten von Benzylmesitylen durch ein glühendes, mit Bimsstein gefülltes Rohr entsteht hauptsächlich ein bei 71° schmelzendes Dimethylanthracen, neben dem bei 218° schmelzenden α-Dimethylanthracen (s. oben) (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 187). Man krystallisirt das Rohprodukt aus Toluol um, um α-Dimethylanthracen u. s. w. möglichst zu entfernen, verdunstet die Mutterlaugen, löst den Rückstand in kochendem Alkohol und fügt überschüssige Pikrinsäure hinzu. Es fällt zunächst das am wenigsten lösliche Pikrat des β-Dimethylanthracens aus. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°. Aeufserst löslich in Benzol und Toluol, weniger in Alkohol und Essigsäure. Liefert mit CrO_3 ein bei 157—158° schmelzendes Dimethylanthrachinon. — Die Verbindung mit β-Dinitroanthrachinon bildet grofse, graue Tafeln.

Dasselbe (?) Dimethylanthracen ($CH_3:CH_3$ = 1:3) entsteht beim Glühen von m-Xylolphtaloylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub (GRESLY, *A.* 234, 238). — Blättchen. Schmelzp.: 202—203°.

c. Aus Xylol. *Bildung.* Beim Erhitzen von (m-?)Xylylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Wasser auf 210—220° und Destilliren des Produktes (DORP, *A.* 169, 210). — Dem Anthracen sehr ähnliche, grofse Blätter. Schmelzp.: 200°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure entstehen zwei Körper, von denen der eine [Dimethylanthrachinon $C_{16}H_{12}O_2$ (?)] in Essigsäure leicht löslich ist, bei 153° schmilzt und in Blättchen sublimirt; der andere ist in Eisessig schwer löslich und sublimirt in Nadeln.

Dibromdimethylanthracen $C_{16}H_{12}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Dimethylanthracen in CS_2 (DORP). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Aether, Benzol und absolutem Alkohol. Liefert beim Glühen mit Kalk wieder Dimethylanthracen.

d. Aus Steinkohlentheeröl. *Bildung.* Wurde aus hochsiedendem Theeröl gelegentlich der Darstellung von Carbazol erhalten (ZINCKE, WACHENDORFF, *B.* 10, 1481). Entsteht, neben Ditolylmethan $C_{15}H_{16}$ und m- und p-Xylol, beim Behandeln eines Gemenges von Toluol und Methylenchlorid mit $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 41, 323) und beim Behandeln von Xylylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ mit $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 41, 326). Beim Behandeln eines Gemenges von Toluol und Acetylentetrabromid mit $AlCl_3$; entsteht auch in kleiner Menge beim Kochen von Toluol mit $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, IMMENDORFF, *B.* 17, 2816; *A.* 235, 172). — Gelbliche, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 224—225°. Sublimirt wie Anthracen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol oder Eisessig. Giebt beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure Dimethylanthrachinon $C_{16}H_{12}O_2$, Methylanthrachinoncarbonsäure $C_{16}H_{10}O_4$, Anthrachinondicarbonsäure $C_{16}H_8O_6$ und zuletzt sogar etwas Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

e. Aus Tetramethylanthracenhydrür. *Bildung.* Beim Glühen von Tetramethylanthracenhydrür $C_{18}H_{20}$ mit Zinkstaub (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 319). — Grünlichgelbe, glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 243—244°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Dimethylanthrachinon (Schmelzp.: 236°) oxydirt.

2. **Dimethyltolan** $\begin{matrix}CH_3.C_6H_4.C\\ \|\|\| \\ CH_3.C_6H_4.C\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylstilbenbromid $(CH_3.C_6H_4.CHBr)_2$ mit alkoholischem Kali auf 140° (GOLDSCHMIEDT, HEPP, B.

6, 1505). — Lange Nadeln (aus Alkohol), silberglänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 136°.

3. **Aethylanthracen** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_5)\\ \dot{C}H\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethylhydranthranol mit Alkohol und etwas Salzsäure oder Pikrinsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 109). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_2H_5)OH\\ \dot{C}H_2\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 = C_{16}H_{14} + H_2O$. — Kugelförmig gruppirte, große Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 60—61°. — Das Pikrat bildet bei 120° schmelzende Krystalle.

4. **Kohlenwasserstoff aus Acetophenon.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetophenonpinakon $\begin{matrix}C_6H_5.C(OH).CH_3\\ C_6H_5.C(OH).CH_3\end{matrix}$ mit Essigsäureanhydrid auf 180—200° (ZINCKE, THÖRNER, *B.* 13, 644). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 49—49,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

5. **Atronol** $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CH\\ \dot{C}_6H_4.CH_2\end{matrix}\!\!\rangle CH$. *Bildung.* α- und β-Isatropasäure zerfallen bei sehr langsamer Destillation fast glatt in Atronol, CO und CO_2 (FITTIG, *A.* 206, 47). $C_{18}H_{16}O_4 = C_{16}H_{14} + CO + CO_2 + H_2O$. — Dickflüssig. Siedep.: 325—326° (i. D.). Erstarrt nicht bei — 18°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch o-Benzoylbenzoësäure. Giebt ein öliges Nitroderivat.

Sulfonsäure $C_{16}H_{13}.SO_3H$. *Bildung.* Bei ¼stündigem Erwärmen von 1 Vol. Atronol mit 2—3 Vol. Vitriolöl auf 50°. Gleichzeitig entsteht ein festes, in Wasser unlösliches Polyatronol (FITTIG). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 130—131°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Blättchen (aus siedendem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in siedendem.

Atronylensulfonsäure $C_{16}H_{11}(SO_3H)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α- oder β-Isatropasäure oder von Isatronsäure $C_{17}H_{14}O_2$ mit 8—9 Thln. Vitriolöl auf 90° (FITTIG, *A.* 206, 60). Man gießt das Produkt in Wasser, löst den entstandenen Niederschlag in verdünnter Sodalösung und gießt die Lösung in verdünnte Salzsäure. — Große wasserhelle Prismen (aus 50procentiger Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 258°. Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die wässerigen Lösungen der Salze halten sich nur im Dunkeln, am Sonnenlichte scheiden sie rasch amorphes

Atronylsulfon $C_{18}H_{10}SO_2$ ab, das aus Alkohol in glänzenden kleinen Nadeln krystallisirt, bei 193° schmilzt und sich sehr wenig in Wasser und schwer in kaltem Alkohol löst.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{16}$.

1. **Trimethylanthracen** $(CH_3)_2.C_6H_2.C_2H_2.C_6H_3(CH_3)$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:4:3'$). *Bildung.* Bei 6stündigem Kochen von Di-p-Xylylketon $[(CH_3)_2.C_6H_3]_2CO$ (ELBS, OLBERG, *B.* 19, 409). $C_{17}H_{18}O = C_{17}H_{16} + H_2O$. — Gleicht dem Anthracen. Schmelzp.: 227°. Liefert mit CrO_3 und Eisessig Trimethylanthrachinon.

2. **Trimethylanthracen** $(CH_3)_3.C_{14}H_7$ ($CH : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Glühen von Pseudocumolphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub (GRESLY, *A.* 234, 239). — Schmelzp.: 243°.

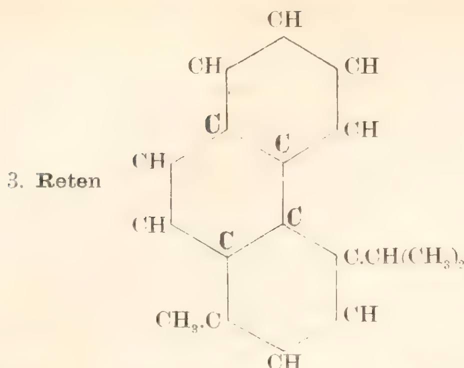
5. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{18}$.

1. **Isobutylanthracen** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_4H_9)\\ \dot{C}H\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Isobutylhydranthranol $C_{18}H_{19}(OH)$ mit Pikrinsäure oder etwas Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 107). — Fluorescirende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57°. — Bildet mit Pikrinsäure eine in langen, braunrothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

2. **Tetramethylanthracen.** *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge, neben Toluol und Trimethylbenzol, aus Acetylentetrabromid, m-Xylol und $AlCl_3$ bei 115—125° (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 174). — Schmilzt gegen 280° unter Bräunung.

Ebenso entsteht, unter Anwendung von o-Xylol, ein oberhalb 280° schmelzendes und mit p-Xylol ein gegen 280° schmelzendes Tetramethylanthracen.

3. Reten



(WAHLFORSS, *Z.* 1869, 73; EKSTRAND, *A.* 185, 75). *Vorkommen.* Im Theer von harzreichem Holze (Nadelhölzern) (FEHLING, *A.* 106, 388; FRITZSCHE, *J.* 1858, 440). Findet sich als Begleiter des Fichtelits in einem Torflager bei Redwitz (Bayern); im Erdharze von Kiefernstämmen in einem Braunkohlenlager bei Uznach (Schweiz) (sogen. Scheererit); im Erdharze von Fichtenstämmen aus Torfmooren bei Holtegaard (Dänemark) (sog. Phylloretin) (FRITZSCHE, *J.* 1860, 476). — *Darstellung.* Der Holztheer wird destillirt und die beim Erkalten erstarrenden Antheile besonders aufgefangen. Man presst sie ab, wäscht mit Aether und krystallisirt sie wiederholt aus Weingeist um (EKSTRAND). — Große, glimmerähnliche Blättchen. Schmelzp.: 98,5°. Siedep.: 390° (BERTHELOT, *Bl.* 8, 389). Spec. Gew. = 1,13 bei 16°, nach dem Schmelzen und Erstarren = 1,08 (E.). Dampfdichte = 8,28 (ber. = 8,10) (KNECHT, *B.* 10, 2074). 100 Thle. Alkohol (von 95 %) lösen bei Siedehitze 69 Thle. und bei gewöhnlicher Temperatur 3 Thle. Reten (E.). Leicht löslich in heißem Aether, CS_2, Ligroïn, Benzol, sehr leicht in kochendem Eisessig. Destillirt unzersetzt über erhitztes Bleioxyd. Wird es mit Wasserstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, so entsteht viel Anthracen (BERTHELOT, *Bl.* 7, 231). Wird von Natriumamalgam und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,68) auf 200° nicht verändert. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$, Essigsäure und Phtalsäure, — mit CrO_3 und Essigsäure entsteht ebenfalls hauptsächlich Retenchinon und daneben 2 Säuren $C_{16}H_{16}O_3$ und $C_{18}H_{18}O_2$. Wird von alkalischer Chamäleonlösung und durch Schmelzen mit Kali nicht verändert. Chlor und Brom wirken leicht substituirend ein. Mit Schwefelsäure entsteht eine Disulfonsäure, mit rauchender Schwefelsäure eine Trisulfonsäure.

Pikrinsaures Reten $C_{18}H_{18}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Kochen einer alkoholischen Retenlösung mit überschüssiger Pikrinsäure (FRITZSCHE, *J.* 1858, 440). Orangegelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 123—124° (EKSTRAND). Wird durch warmes Wasser leicht zersetzt. — Aus der Lösung in Benzol krystallisirt eine Verbindung $C_{18}H_{18}.C_6H_3(NO_2)_3O.C_6H_6$, welche an der Luft bald das Benzol verliert (FRITZSCHE).

Chlorreten $C_{18}H_{17}Cl$. Trockenes Reten absorbirt Chlorgas offenbar unter Bildung eines Chlorides $C_{18}H_{18}Cl_2$, das aber sehr leicht in HCl und Chlorreten zerfällt. Letzteres krystallisirt und löst sich sehr schwer in Weingeist (EKSTRAND).

Dibromreten $C_{18}H_{16}Br_2$. *Darstellung.* Man übergießt Reten mit Wasser und fügt nach und nach (2 Mol.) Brom hinzu. Das Produkt wird mit alkoholischem Kali gekocht und nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether erhitzt (EKSTRAND). Farblose Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 180°. Fast unlöslich in Aether und Alkohol, ziemlich löslich in heißem Ligroïn, sehr leicht in CS_2.

Dibromretentetrabromid $C_{18}H_{16}Br_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Reten mit überschüssigem Brom im Rohr auf 100° (EKSTRAND). — Gelbe, zähe Masse; löslich in Aether. Liefert beim Erhitzen glasiges Tetrabromreten.

Tetrabromreten $C_{18}H_{14}Br_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Reten mit überschüssigem Brom an der Luft auf 100° (EKSTRAND). — Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 210—212°. Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und Eisessig, leichter in siedendem Benzol und CS_2.

Ein isomeres(?) amorphes Tetrabromreten entsteht beim Erhitzen von Dibromretentetrabromid mit alkoholischem Kali.

Retendisulfonsäure $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2 + 10H_2O$. *Darstellung.* Man trägt Reten in ein kaltes Gemisch gleicher Volume gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure ein, so lange es sich noch löst. Nach 2—3 Wochen haben sich Krystalle der Verbindung $C_{18}H_{16}(SO_3H)_2 + 5H_2SO_4$ ausgeschieden, die man durch Wasser und $BaCO_3$ zerlegt (EKSTRAND; vgl. FRITZSCHE, *J.* 1860, 476). — Kleine Nadeln. 1 Thl. der wasserfreien

Säure löst sich in 2—3 Thln. kaltem Wasser, sehr leicht auch in Alkohol, aber nicht in Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch Schwefelsäure gefällt. Schwärzt sich bei 195°.

Verbindung $C_{18}H_{18}S_2O_6.5H_2SO_4$. Lange, äufserst feine, haarähnlich gebogene Nadeln. — $Na_2.C_{18}H_{16}S_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Löslich in 2—3 Thln. Wasser bei 10—15°. $K_2.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Kleine, seideglänzende Nadeln. Löslich in 5—6 Thln. Wasser. — $Mg.\bar{A} + 2H_2O$ (bei 100°). Löslich in 25—26 Thln. Wasser bei 10—15°. $Ca.\bar{A} + 8H_2O$. Hält bei 100° noch $1\frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 20—21 Thln. Wasser. — $Sr.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 24—25 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Prismen. Hält bei 100° noch $1H_2O$. Löst sich sehr langsam in 60—61 Thln. Wasser. — $Pb.\bar{A} + H_2O$ (bei 100°). Krystalle. Löslich in 54—55 Thln. Wasser. — $Cu.\bar{A} + 5H_2O$. Blassgrüne, lange feine Nadeln. Hält bei 100° noch $1\frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 3—4 Thln. Wasser.

Chlorid $C_{18}H_{16}(SO_2Cl)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz mit PCl_5 (EKSTRAND, *A.* 185, 91). — Kleine, sternförmig gruppirte, prismatische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Aether. Wird von Wasser erst bei 160° (im Rohr) in HCl und Retendisulfonsäure zerlegt. Nicht unzersetzt flüchtig.

Retentrisulfonsäure $C_{18}H_{15}(HSO_3)_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Reten mit rauchender Schwefelsäure auf 100° (EKSTRAND). — Kleine prismatische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Wird aus der wässerigen Lösung nicht durch H_2SO_4 gefällt.

$Ba_3(C_{18}H_{15}S_3O_9)_2 + 18H_2O$. Haarfeine Nadeln oder lange Prismen. Die Nadeln lösen sich in 15—16 Thln. Wasser, die Prismen in 11—12 Thln. Wasser von 10—15°. Hält bei 100° noch $3H_2O$. — $Pb_3.\bar{A}_2 + 18H_2O$. Haarfeine Nadeln; etwas löslicher als das Baryumsalz. Hält bei 100° noch $3H_2O$.

6. Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{20}$.

Isoamylanthracen $C_6H_4\langle{C(C_5H_{11}) \atop CH}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Isoamylhydranthranol $C_{19}H_{21}(OH)$ mit Pikrinsäure oder etwas Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 212, 104). — Lange, farblose bis meergrüne Nadeln. Schmelzp.: 59°. Zerfliefst in Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und Ligroïn. Leicht löslich in heifsem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem: die Lösungen fluoresciren bläulich. Löst sich in Vitriolöl mit grüner, beim Erwärmen mit rother Farbe. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Isoamyloxanthranol $C_6H_4\langle{C(C_5H_{11})(OH) \atop CO}\rangle C_6H_4$ oxydirt. Chlor, in eine Chloroformlösung von Isoamylanthracen geleitet, erzeugt ein Monochlorderivat. Beim Chloriren einer Lösung in CS_2 wurde Isoamyloxanthranolchlorid $C_6H_4\langle{C(C_5H_{11})Cl \atop CO}\rangle C_6H_4$ erhalten.

Pikrat $C_{19}H_{20}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schwach braunrothe, aus Nadeln bestehende Kugeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°.

Chlorisoamylanthracen $C_6H_4\langle{C(C_5H_{11}) \atop CCl}\rangle C_6H_4$. *Darstellung.* Man leitet in eine Lösung von Isoamylanthracen in (30 Thln.) $CHCl_3$ etwas mehr als 1 Mol. Chlor (LIEBERMANN). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°. Die Lösungen fluoresciren blau. — Liefert ein in rothen Nadeln krystallisirendes Pikrat, das bei 108° schmilzt.

Bromisoamylanthracen $C_{19}H_{19}Br$. *Darstellung.* Man trägt Brom in eine Lösung von Isoamylanthracen in 20—30 Thln. CS_2 (LIEBERMANN). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 76°. Die alkoholische Lösung fluorescirt. — Das Pikrat bildet bei 110° schmelzende, orangegelbe Nadeln.

G. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20}.

Nach demselben Verfahren wie man die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14} aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darstellen kann, nämlich durch Behandeln eines Gemisches von Kohlenwasserstoff und dessen Haloïdsubstitutionsprodukt mit Zinkstaub, ebenso können die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20} dargestellt werden durch Vereinigung von Naphtalin mit einem Derivat der Reihe C_nH_{2n-6}. — $C_{10}H_8 + C_6H_5.CH_2Cl = C_{10}H_7.CH_2.C_6H_5 + HCl$.

Auch durch Reduktion von Ketonen $C_nH_{2n-22}O$ können Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-20} gebildet werden. $C_6H_5.CO.C_{10}H_7 + H_4 = C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7 + H_2O$. — Die übrigen Glieder dieser Reihe sind meist bei Reaktionen in höherer Temperatur erhalten worden.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{15}H_{10}$.

1. Fluoranthen (Idryl) $\begin{matrix} C_6H_4 - CH \\ C_6H_3 - CH \end{matrix} > CH$ =

```
                CH
          CH  /    \ CH
          CH  \    / C
                C
                C        CH
          CH  /   C  \     CH
          CH  \    / C     CH
                CH
```

Vorkommen. Im Steinkohlentheer (FITTIG, GEBHARD, *A.* 193, 142). Im „Stupp“, einer in Idria bei der Destillation von Quecksilbererzen, unter Luftabschluss, gewonnenen Masse, die sich in den Kondensationskammern absetzt (GOLDSCHMIEDT, *B.* 10, 2022). Der Stupp wird mechanisch vom beigemengten Quecksilber befreit und dann destillirt, wodurch der Rest an Quecksilber gewonnen wird, und daneben das „Stuppfett“ überdestillirt. Dieses enthält 45% Phenanthren, 20% Pyren, 12% Idryl, 3% Naphtalin, 0,5% Diphenyl, 0,3% Diphenylenoxyd, je 0,1% Chrysen und Anthracen, je 0,003% Acenaphten, Methylnaphtalin, Aethylnaphtalin und Chinolin (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 1). — *Darstellung.* Rohphenanthren wird im luftverdünnten Raume fraktionnirt und das unter einem Druck von 60 mm bei 240—250° Siedende besonders aufgefangen (FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 3). Das Destillat wird in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, wodurch das meiste Pyren ausfällt. Den Niederschlag krystallisirt man wiederholt aus Alkohol um. Die alkoholischen Filtrate werden gesammelt und koncentrirt, um möglichst alles Pyren abzuscheiden. Dann versetzt man sie mit NH_3, krystallisirt den freien Kohlenwasserstoff aus Alkohol um und wiederholt nöthigenfalls die Behandlung mit Pikrinsäure (FITTIG, GEBHARD). — Die durch Alkohol aus dem „Stupp“ ausziehbaren Kohlenwasserstoffe behandelt man mit Alkohol, wodurch etwas Anthracen und Chrysen zurück bleiben. Die gelösten Kohlenwasserstoffe liefern bei der Destillation erst Phenanthren und dann ein Gemenge von Pyren und Idryl (GOLDSCHMIEDT). — Lange dünne Nadeln (aus Alkohol); aus stark verdünnten Lösungen werden grofse, monokline Tafeln erhalten (GROTH, *J.* 1881, 373). Schmelzp.: 109—110°. Siedep.: 250—251° bei 60 mm; 217° bei 30 mm (F., L.). Dampfdichte = 6,64 (ber. = 6,57). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Aether, CS_2, Eisessig. Liefert beim Kochen mit Chromsäuregemisch erst ein Chinon $C_{15}H_8O_2$ und dann eine Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$. Löst sich in warmer koncentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Brom und Salpetersäure wirken substituirend ein. Beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Idrylhydrür und beim Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 250° Idryloktohydrür.

Pikrat $C_{15}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Auflösen gleicher Gewichtstheile Idryl und Pikrinsäure in heifsem Alkohol. — Lange röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 182—183° (FITTIG, GEBHARD). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Lässt sich ohne Zersetzung aus Alkohol umkrystallisiren.

Idrylhydrür $C_{15}H_{12}$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln einer alkoholischen Idryllösung mit Natriumamalgam; beim Erhitzen von Idryl mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 180° (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 225). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°.

Pikrat $C_{15}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe oder rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Idryloktohydrür $C_{15}H_{18}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Idryl mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 250° (GOLDSCHMIEDT). — Flüssig. Siedep.: 309—311°. Bildet mit Pikrinsäure eine unbeständige, krystallisirte Verbindung.

Trichloridryl $C_{15}H_7Cl_3$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Idryl (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 222). — Kleine Nadeln. Fast unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol, leicht in siedendem Schwefelkohlenstoff oder Xylol.

Dibromidryl $C_{15}H_8Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer kalten Lösung von Idryl in CS_2 mit Brom (FITTIG, GEBHARD). — Gelblichgrüne, glänzende Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 204—205°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in kaltem Schwefelkohlenstoff, mäfsig löslich in kochendem Schwefelkohlenstoff.

Tribromidryl $C_{15}H_7Br_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eis-

essigsaure Lösung von Idryl (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 223). — Nadeln. Schmilzt nicht bei 345°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln.

Trinitroidryl $C_{15}H_7(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Idryl in rauchende Salpetersäure (FITTIG, GEBHARD). — Glänzende gelbe Nadeln (aus heifser Salpetersäure). Schmilzt nicht bei 300°. Selbst bei Siedehitze sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig; ziemlich leicht löslich in heifser, koncentrirter Salpetersäure.

Idryldisulfonsäure $C_{15}H_8(HSO_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Idryl mit 2 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 227). — Braungelber Syrup; zersetzt sich bei 100°. Das Kaliumsalz liefert, beim Glühen mit Cyankalium, das Nitril $C_{15}H_9.CN$ und beim Erhitzen für sich einen in Kalilauge unlöslichen Körper $C_{30}H_{20}O_3$, der aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 246° schmilzt. — $K_2 \cdot C_{15}H_8S_2O_6 + H_2O$. Löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Krystallinische Krusten, ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Cd.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Gelbes Krystallpulver.

Idrialin $C_{80}H_{54}O_2$. *Vorkommen.* Im Idrialit, dem Quecksilbererz von Idria (DUMAS, *A.* 5, 16; SCHRÖTTER, *A.* 24, 336; LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 143; BÖDEKER, *A.* 52, 100; GOLDSCHMIEDT, *J.* 1879, 366). — *Darstellung.* Man destillirt Idrialit oder kocht ihn mit Xylol aus und krystallisirt das Idrialin aus Xylol um (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 1579). — Glänzende Blättchen. Destillirt unzersetzt in einem Strome eines indifferenten Gases. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in kochendem Terpentinöl, sehr leicht in CS_2. Giebt kein Acetylderivat. Liefert mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure. Giebt mit CrO_3: $C_{80}H_{46}O_{10}$ und daneben Palmitin- und Stearinsäure; einmal entstand auch ein Körper $C_{80}H_{46}O_9$ (G.).

Bromidrialin $C_{80}H_{42}Br_{12}O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Idrialin (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1879, 366). — Rothgelbes Pulver, leicht löslich in heifsem Chloroform oder Benzol.

Bromidrialin $C_{80}H_{36}Br_{18}O_2$. *Darstellung.* Durch Zusammenreiben von Idrialin mit Brom und Wasser (GOLDSCHMIEDT). — Gelb. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Nitroderivate. Durch Kochen von Idrialin mit koncentrirter HNO_3 entsteht $C_{80}H_{43}(NO_2)_{11}O_2$. — Gelbes Pulver, löslich in $CHCl_3$ und Benzol, kaum in Alkohol. Rauchende Salpetersäure erzeugt $C_{80}H_{34}(NO_2)_{16}O_4$ — gelbe Flocken, etwas löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig (GOLDSCHMIEDT).

Oxyidrialin $C_{80}H_{46}O_{10}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Idrialin mit CrO_3 und Eisessig (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 1580). — Roth, undeutlich krystallinisch. Löst sich mit intensiv violetter Farbe in Vitriolöl. Geht beim Glühen mit Zinkstaub in Idrialin über. Liefert bei der Destillation im Wasserstoffstrome Stearinsäure.

2. **Succisteren** $C_{15}H_{10} = (C_3H_2)_x$. *Bildung.* Findet sich in den zuletzt übergehenden Destillationsprodukten des Bernsteins, gemengt mit Chrysen (PELLETIER, WALTER, *A. ch.* [3] 9, 96). Wird von Chrysen durch Behandeln mit Aether und Alkohol, die vorzugsweise Succisteren lösen, getrennt. — Weifse, platte Nadeln. Schmelzp.: 160°. Siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 300°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, sehr wenig in Aether.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$.

1. (β?-)**Phenylnaphtalin** $C_6H_5.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Ueberleiten eines Gemenges von Brombenzol und überschüssigem Naphtalin über glühenden Natronkalk (SMITH, *B.* 12, 2050). Das Destillat hält daneben Diphenyl und Isodinaphtyl. — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch aus gleichen Theilen Brombenzol und Naphtalin in eine mit Bimsstein gefüllte Röhre tropfen, die auf Hellrothgluth erhitzt ist (SMITH, TAKAMATSU, *Soc.* 39, 547). Das Destillat wird fraktionnirt und das Phenylnaphtyl in kochendem, verdünntem Weingeist aufgenommen, wobei Isodinaphtyl zurückbleibt. — Blättchen. Schmelzp.: 101—102° (kor.) (S., T.). Dampfdichte = 7,12 (ber. = 7,05). Besitzt eine blaue Fluorescenz (SMITH, *B.* 12, 1397). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

2. **Phenylnaphtalin** (?) $C_6H_5.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Glühen von Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$ mit Natronkalk (GRAEBE, *B.* 6, 66). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 285). Siedet oberhalb 340°. Giebt mit rauchender Salpetersäure ein Hexanitroderivat $C_{16}H_6(NO_2)_6$. — Die Pikrinsäureverbindung ist sehr leicht löslich in Benzol.

3. **Diphenylbutin** $\begin{matrix} C_6H_5.C : CH \\ \dot{C}H : \dot{C}.C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Phenylglykol $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$ mit verdünnter Schwefelsäure (BREUER, ZINCKE, *B.* 11, 1404). $2C_8H_{10}O_2 = C_{16}H_{12} + 4H_2O$. Beim Behandeln von α-Toluylaldehyd $C_6H_5.CH_2$.

CHO mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist (ZINCKE, BREUER, *B.* 11, 1402; *A.* 226, 48). — *Darstellung.* Man löst je 5 g Phenylglykol in 10 g H_2O, mischt, ohne abzukühlen, 80 g H_2SO_4 mit 33 g H_2O und gießt die heiße Säure in die Lösung des Glykols. Das Gemisch wird einige Minuten lang gekocht, dann in Wasser gegossen und der gebildete Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (ZINCKE, BREUER, *A.* 226, 24). — Feine, glänzende, sehr leichte Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—101,5°. Siedet unzersetzt bei 345—346° (i. D.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Chromsäuregemisch wirkt langsam ein und liefert Benzoësäure; mit Chromsäure und Essigsäure wird aber leicht ein Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ erhalten. Brom wirkt substituirend.
Ist vielleicht identisch mit (β-?)Phenylnaphtalin.

4. **Kohlenwasserstoff aus Carminsäure.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Ruficoccin $C_{16}H_{10}O_6$ und des bei der Darstellung von Ruficoccin als Nebenprodukt entstehenden Körpers $C_{32}H_{20}O_{13}$ mit Zinkstaub (LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 112). Beim Glühen von Carminsäure oder Coccinin mit Zinkstaub (H. FÜRTH, *B.* 16, 2169). — Farblose Blättchen. Sublimirt wie Anthracen. Schmelzp.: 183—188°. In Aether, Alkohol und Benzol viel leichter löslich als Anthracen. Giebt beim Kochen mit CrO_3 und Essigsäure ein Chinon, das in hellgelben Nadeln sublimirt und bei 250° schmilzt. — Die Verbindung des Kohlenwasserstoffes mit Pikrinsäure bildet undeutliche, orangefarbene Krystalle.

5. **Pseudophenanthren.** *Vorkommen.* Im Rohanthracen (ZEIDLER, *A.* 191, 295). — *Darstellung.* Das Rohanthracen wird mit Essigäther erschöpft, die filtrirte Lösung verdunstet und der Rückstand erst mit kaltem Alkohol (von 40°) gewaschen und dann mit kaltem Benzol ausgezogen. Die Benzollösung versetzt man portionenweise mit einer heiſs gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol. Die zuerst ausfallenden Krystallisationen werden mit NH_3 zerlegt, der Kohlenwasserstoff in Alkohol gelöst und kalt mit Pikrinsäure gefällt. Das jetzt sich ausscheidende Pikrat zerlegt man mit NH_3. — Glänzende, groſse, nicht fluorescirende Blätter. Schmelzp.: 115°. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig ein gelbes Chinon, das bei 170° schmilzt, sehr schlecht sublimirt und in Alkohol und besonders in Benzol, schon in der Kälte, sehr löslich ist. — Pseudophenanthren verbindet sich mit Pikrinsäure schon beim Zusammengieſsen der kalt gesättigten alkoholischen Lösungen. Das Pikrat bildet hellrothe Nadeln und schmilzt bei 147°.

6. **Atronylen** s. S. 201.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{14}$.

1. **α-Benzylnaphtalin** $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7$ (MIQUEL, *Bl.* 26, 2). *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Naphtalin mit Zinkstaub (FROTÉ, *J.* 1873, 390). — *Darstellung.* Man übergieſst ein Gemisch von 20 Thln. Zinkstaub und 140 Thln. Naphtalin mit 100 Thln. Benzylchlorid, befördert den Eintritt der Reaktion durch Erwärmen und destillirt das erhaltene Oel. Was über 310° übergeht wird abgepresst, wiederum destillirt, und das bei 340—350° Siedende für sich gesammelt, abgepresst und aus Aetheralkohol umkrystallisirt (MIQUEL). Ein Gemisch aus 160 g Naphtalin und 80 g Benzylchlorid wird allmählich mit 6—8 g $AlCl_3$ versetzt, das Gemenge 10 Minuten lang auf 80—90° erhitzt und dann in Wasser gegossen. Den Niederschlag löst man in siedendem Alkohol und siebt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle, nach dem Trocknen über H_2SO_4, durch ein Drahtnetz durch. Das β-Benzylnaphtalin bleibt auf dem Drahtnetz zurück; das α-Benzylnaphtalin geht durch das Netz hindurch und wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Oder: man erhitzt das Gemisch aus Naphtalin und Benzylchlorid auf 150° und ergiebt allmählich $ZnCl_2$ ($^1/_5$ vom angewandten Naphtalin) hinzu. Man gieſst, nach beendeter Reaktion, von $ZnCl_2$ ab und destillirt (VINCENT, ROUX, *Bl.* 40, 163). — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 58,6°. Siedep.: 330—340°; spec. Gew. = 1,166 bei 17°. Löslich in 30 Thln. kochendem Alkohol, in 2 Thln. kaltem Aether oder CS_2 (M.). Löslich bei 15° in 60 Thln. gewöhnlichem Alkohol (V., R.). Liefert bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 α-Phenylnaphtylketon. Giebt mit Pikrinsäure eine in gelben Nadeln krystallisirende, unter 100° schmelzende Verbindung.

Brombenzylnaphtalin $C_{17}H_{13}Br$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von $C_{17}H_{14}$ in CS_2 (MIQUEL). — Syrupförmig.

Trinitrobenzylnaphtalin $C_{17}H_{11}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von $C_{17}H_{14}$ in kalte, rauchende Salpetersäure (MIQUEL). — Amorph. Löslich in Aether und Eisessig.

Sulfonsäure $C_{17}H_{13}(SO_3H)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von $C_{17}H_{14}$ mit einem Gemisch gleicher Theile gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure auf 140° (MIQUEL). — Nicht krystallisirbar. Die Salze sind amorph und sehr leicht löslich. — $K.C_{17}H_{13}SO_3 + H_2O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Etwas löslich in Alkohol. — Das Bleisalz ist ein durchsichtiges Gummi.

2. **β-Benzylnaphtalin** $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen eines Gemenges von Naphtalin, Benzylchlorid und $AlCl_3$ auf 160° (VINCENT, ROUX, *Bl.* 40, 164). Man fällt mit Wasser, destillirt den Niederschlag und krystallisirt das Destillat aus Alkohol um. — Monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 55—55,5°. Siedep.: 345°; spec. Gew. = 1,176 bei 0°. Löslich bei 15° in 44 Thln. gewöhnlichen Alkohols. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und heifsem Alkohol. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 β-Phenylnaphtylketon und bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoësäure.

4. Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{16}$.

Benzylnaphtylmethan $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylnaphtylketon $C_7H_7.CO.C_{10}H_7$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° (GRAEBE, BUNGENER, *B.* 12, 1078). — Geht beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Chrysen $C_{18}H_{12}$ über.

5. Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{18}$. *Bildung.* Beim Kochen der Verbindung $C_{19}H_{14}O$ (aus Isoamyloxanthranol und H_2SO_4 entstanden, s. Ketone $C_nH_{2n-18}O$) mit Eisessig, der mit Jodwasserstoffgas gesättigt ist (LIEBERMANN, *A.* 212, 99). — Nadeln. Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwerer in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Benzol. Giebt beim Nitriren, in eisessigsaurer Lösung, ein Produkt $C_{19}H_{16}N_2O_5$.

H. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22}.

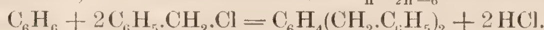
Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} entstehen durch zweimalige Einführung des Radikals C_nH_{2n-7} in das Molekül der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} oder durch dreimalige Einführung dieses Radikals in die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Aufserdem gehört hierher der ungesättigte Kohlenwasserstoff $C_4(C_6H_5)_2$, welcher direkt 8 Atome Brom aufzunehmen im Stande ist.

Die Einführung der Radikale C_nH_{2n-7} in das Molekül des Benzols und seiner Homologen erfolgt ähnlich wie bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}. Behandelt man z. B. ein Gemenge von Dibrombenzol und Brombenzol mit Natrium, so erhält man Diphenylbenzol:



$$C_6H_4Br_2 + 2\,C_6H_5Br + 4\,Na = C_6H_4(C_6H_5)_2 + 4\,NaBr.$$

Oder man lässt Zinkstaub auf ein Gemisch der Haloïdderivate $C_nH_{2n-7}Cl$ (mit dem Haloïd in der Seitenkette) und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} einwirken:



$$C_6H_6 + 2\,C_6H_5.CH_2.Cl = C_6H_4(CH_2.C_6H_5)_2 + 2\,HCl.$$

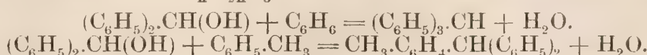
Ebenso wirkt Zinkstaub auf ein Gemenge des Haloïdderivates $C_nH_{2n-7}Cl$ und eines Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}:



$$C_6H_5.C_6H_5 + C_6H_5.CH_2Cl = C_6H_5.C_6H_4.CH_2.C_6H_4 + HCl.$$

Die Kohlenwasserstoffe von der angedeuteten Konstitution sind fest und sieden unzersetzt bei hoher Temperatur. Sie verbinden sich nicht mit Pikrinsäure. Bei der Oxydation (mit CrO_3) werden zunächst die vorhandenen (nicht aromatischen) Seitenketten angegriffen. Aus dem Kohlenwasserstoff $C_6H_5.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$ entsteht also zunächst das Keton $C_6H_5.C_6H_4.CO.C_6H_5$. Aus Dibenzylbenzol $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$ wird erst das Diketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO.C_6H_5$ gebildet, das bei weiterer Oxydation eine Phenylgruppe verliert und in Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$ übergeht. Sind keine nicht aromatische Seitenketten vorhanden, so verbrennt jeder Benzolrest zu Carboxyl. Das p-Diphenylbenzol $C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5$ liefert bei der Oxydation zunächst Phenylbenzoësäure $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$ und dann Terephtalsäure $CO_2H.C_6H_4.CO_2H$.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} mit tertiärem Wasserstoff $CH(C_nH_{2n-7})_3$ erhält man, wenn man P_2O_5 auf das Gemenge eines sekundären Alkohols $(C_nH_{2n-7})_2.CH(OH)$ und eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} einwirken lässt.



$$(C_6H_5)_2.CH(OH) + C_6H_6 = (C_6H_5)_3.CH + H_2O.$$
$$(C_6H_5)_2.CH(OH) + C_6H_5.CH_3 = CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Sie entstehen ferner: 1. bei der Wechselwirkung zwischen aromatischen Quecksilberverbindungen $Hg(C_nH_{2n-7})_2$ und Haloïdderivaten $C_nH_{2n-7}.CHCl_2$:



$$Hg(C_6H_5)_2 + C_6H_5.CHCl_2 = (C_6H_5)_3.CH + HgCl_2$$

2. Beim Behandeln eines Gemenges von Chloroform und eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} mit Chloraluminium. $CHCl_3 + 3\,C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + 3\,HCl$.

3. Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und $ZnCl_2$ auf 250° (GRIEPENTROG, *B.* 19, 1877). $C_6H_5.CHO + 2C_6H_6 = C_6H_5.CH(C_6H_5)_2 + H_2O$. Nitroderivate dieser Kohlenwasserstoffe entstehen durch Behandeln eines Gemisches von Nitrobenzaldehyd und Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} mit Vitriolöl (TSCHACHER, *B.* 19, 2463).

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} mit tertiärem Wasserstoff gleichen im Allgemeinen ganz den übrigen, oben erwähnten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-22}, unterscheiden sich aber von diesen sehr auffallend dadurch, dass bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln sich zunächst ein Sauerstoffatom mit dem tertiären Wasserstoff verbindet und dadurch einen tertiären Alkohol erzeugt. $(C_6H_5)_3.CH + O = (C_6H_5)_3.C(OH)$. So leicht erfolgt diese Sauerstoffanlagerung, dass z. B. Triphenylbenzol nicht blos von Chromsäure, sondern sogar von Bromwasser, in Triphenylcarbinol umgewandelt wird. Es erklärt sich dies aus dem Umstande, dass Chlor und Brom zunächst nicht den Wasserstoff der aromatischen Gruppen verdrängen, sondern tertiären Wasserstoff. $(C_6H_5)_3.CH + Br_2 = (C_6H_5)_3.CBr + HBr$. Die erhaltenen Substitutionsprodukte zeichnen sich nun durch eine grofse Unbeständigkeit aus: sie enthalten eben das Haloïd nicht im aromatischen Kerne. Erhitzt man sie, für sich, zum Kochen, so zerfallen sie in Haloïdwasserstoffsäure und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-24}. Beim Kochen mit Wasser tauschen sie langsam, beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig rasch, das Haloïd gegen Hydroxyl aus. $(C_6H_5)_3.CBr + H_2O = HBr + (C_6H_5)_3.CH(OH)$. — Enthält ein solcher Kohlenwasserstoff (mit tertiärem Wasserstoff) noch andere (nicht aromatische) Seitenketten, so unterliegen diese der normalen, weiteren Oxydation. Daher liefert z. B. Diphenyltolylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$ bei der Oxydation zunächst das tertiäre Carbinol $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4.CH_3$ und dann die Säure $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$.

Gegen koncentrirte Salpetersäure und Vitriolöl verhalten sich die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22} wie Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe überhaupt, d. h. sie geben Nitroderivate und Sulfonsäuren, mit NO_2, resp. SO_3H im Kern.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{10}$.

1. **Diphenyldiacetylen** (Diacetenylphenyl) $C_6H_5.C:C.C:C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Schütteln der Kupferverbindung von Phenylacetylen $C_6H_5.C:CH$ mit alkoholischem Ammoniak und Luft (GLASER, *A.* 154, 159). $2C_8H_6 + O = C_{16}H_{10} + H_2O$. *Darstellung.* Man trägt (1 Mol.) der Kupferverbindung des Phenylacetylens in eine kaltgesättigte, mit (1 Mol.) Kali versetzte, Lösung von (1 Mol.) rothem Blutlaugensalz ein und lässt 24 Stunden stehen, bis ein körniger, grünbrauner Niederschlag entstanden ist. Dieser wird gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt (BAEYER, LANDSBERG, *B.* 15, 57). — Lange Nadeln (aus 50procentigem Alkohol). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Vitriolöl, in gelinder Wärme, verkohlt. Absorbirt direkt 8 Atome Brom. Bewirkt in ammoniakalischer Silber- oder Kupferoxydullösung keine Fällung.

Pikrinsaures Diphenyldiacetylen $C_{16}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Hellgelbe, glasglänzende, rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°.

o-**Nitrodiphenyldiacetylen** $C_{16}H_9NO_2 = C_6H_4(NO_2).C:C.C:C.C_6H_5$. *Darstellung.* Man löst o-Nitrophenylacetylen und (1 Mol.) Phenylacetylen in Alkohol, fällt die Lösung mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung und behandelt den Niederschlag mit Kali und rothem Blutlaugensalz wie bei der Darstellung von Diphenyldiacetylen. Den erhaltenen Niederschlag zieht man mit $CHCl_3$ aus und erhält, beim Verdunsten des Chloroforms, erst etwas Dinitrodiphenyldiacetylen und dann Nitrodiphenyldiacetylen (BAEYER, LANDSBERG, *B.* 15, 58). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei 145° zusammen und schmilzt bei 154—155°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Löst sich in Vitriolöl mit braunrother Farbe; Wasser fällt aus dieser Lösung eine rothe, amorphe Masse (Phenylacetylenisatogen $C_6H_4\langle{}^{C\;\;O-}_{N}\rangle C:C.C_6H_5$?), aus der sich kein Indigo oder eine verwandte Substanz darstellen lässt.

o-**Dinitrodiphenyldiacetylen** $C_{16}H_8N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).C:C.C:C.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Man übergiefst die feuchte Kupferverbindung von 1 Thl. o-Nitrophenylacetylen mit einer Lösung von 2,25 Thln. rothem Blutlaugensalz und 0,38 Thln. KOH in 9 Thln. Wasser, lässt 24 Stunden stehen und extrahirt den getrockneten Niederschlag mit $CHCl_3$ (BAEYER, *B.* 15, 51). — Goldgelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 212°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, löslich in $CHCl_3$ und Nitrobenzol. Wird von Schwefelammonium oder Alkalidisulfiten, selbst beim Kochen, nicht angegriffen. Wird von Vitriolöl in das isomere Diisatogen umgewandelt. Mit Eisenvitriol und Vitriolöl tritt Reduktion zu Indoïn ein.

Diisatogen $C_{16}H_8N_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrodiphenyldiacetylen mit koncentrirter Schwefelsäure (BAEYER). — *Darstellung.* Man rührt fein vertheiltes Dinitrodiphenyldiacetylen mit Vitriolöl an, lässt rauchende Schwefelsäure zutropfen, bis alles gelöst ist, und gießt die Lösung vorsichtig in kalt gehaltenen Alkohol. — Rothe Nädelchen. Unlöslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in $CHCl_3$, leichter in heißem Nitrobenzol. Wird von Schwefelammonium, schon in der Kälte, quantitativ in Indigo $C_{16}H_{10}N_2O_2$ übergeführt. Ebenso wirken Zinkstaub und Alkali oder Essigsäure, Traubenzucker und Natron. Selbst beim Kochen mit Barytwasser entsteht etwas Indigo. Löst sich in kaltem Barytwasser; die Lösung scheidet bald etwas Indigblau ab, während die Lösung o-Azobenzoësäure enthält. Löst sich in Soda unter Bildung von o-Azobenzoësäure. Wird von Eisenvitriol und koncentrirter Schwefelsäure in Indoïn verwandelt. Verbindet sich mit Ammoniumdisulfit; kocht man längere Zeit mit Ammoniumdisulfitlösung, so entsteht ein Körper, der, beim Behandeln mit Zinkstaub und NH_3, Indigblau liefert.

2. **Pyren** (Phenylennaphtalin) $C_{10}H_6:C_6H_4$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Chrysen $C_{18}H_{12}$, in den letzten Antheilen, welche bei der Destillation des Steinkohlentheers bis zur Coaksbildung übergehen (GRAEBE, *A.* 158, 285). Im Stuppfett (s. Idryl $C_{15}H_{10}$). — *Darstellung.* Das feste Rohprodukt wird mit CS_2 behandelt, welches Pyren aufnimmt und das Chrysen zurücklässt. Man verdunstet den Schwefelkohlenstoff, löst den Rückstand in Alkohol und versetzt die kalte Lösung mit einer kalten, alkoholischen Pikrinsäurelösung. Das ausgefällte Pikrat zerlegt man mit NH_3 und krystallisirt den Kohlenwasserstoff wiederholt um. — Monokline Tafeln (HINTZ, *B.* 10, 2143). Schmelzp.: 148—149° (H.). Siedet unzersetzt weit oberhalb 360°. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 1,37 Thle. und bei Siedehitze 3,08 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 18° 16,54 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). Sehr leicht löslich in CS_2 und Aether. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$ und Pyrensäure $C_{15}H_8O_5$. Beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$ bis auf 360° entstehen CCl_4, $C_{15}Cl_{10}$ und $C_{14}Cl_{10}$ (s. u.). Mit Brom und Salpetersäure entstehen Substitutionsprodukte. Jodwasserstoff wirkt reducirend. Vitriolöl liefert leicht eine Sulfonsäure.

Pikrinsaures Pyren (charakteristisch) $C_{16}H_{10}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, glänzende, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222° (HINTZ). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in CS_2 und Aether, sehr leicht in Benzol. Kann ohne Zersetzung mit wässerigem Alkohol gekocht werden.

Pyrenhexahydrür $C_{16}H_{16}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Pyren mit viel Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und etwas Phosphor auf 200° (GRAEBE). — Säulen oder Nadeln. Schmelzp.: 127°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol, etwas weniger in kaltem Alkohol. Verwandelt sich, beim Durchleiten durch eine glühende Röhre, wieder in Pyren. Die alkoholische Lösung wird von Pikrinsäure nicht gefällt.

Chlorpyren $C_{16}H_9Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pyren in $CHCl_3$ (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER, *M.* 4, 238). — Feine, flache, lange, glänzende, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol; leicht in Alkohol und Essigäther, in warmem Ligroïn oder Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit veilchenblauer Fluorescenz. — Pikrat $C_{16}H_9Cl.C_6H_3(NO_2)_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 177—178°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, beim Erkalten krystallisirt aber freies Chlorpyren aus.

Dichlorpyren $C_{16}H_8Cl_2$. Entsteht in zwei Modifikationen beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Pyren in $CHCl_3$ (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER).

1. α-Derivat. Schwefelgelbe, flache, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 154—156°. Sehr löslich in CS_2, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn, Essigäther und heißem Eisessig, schwer in Alkohol. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau, alle anderen grün. Löst sich, bei starkem Erhitzen, in Vitriolöl mit veilchenblauer Fluorescenz. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Pyren. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

2. β-Derivat. Schmelzp.: 194—196°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, etwas leichter in $CHCl_3$.

Trichlorpyren $C_{16}H_7Cl_3$. *Bildung.* Wie Chlorpyren (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER). — Dünne, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 256—257°. Leicht löslich in heißem Xylol, ziemlich leicht in CS_2 und Benzol, ziemlich schwer in $CHCl_3$, Fuselöl und Ligroïn, schwer in Aether, Essigäther und Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Löst sich in viel Vitriolöl, beim Erwärmen, mit veilchenblauer Fluorescenz.

Tetrachlorpyren $C_{16}H_6Cl_4$. *Bildung.* Wie Chlorpyren (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER). — Lange, feine, blassgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmilzt oberhalb 330°. Leicht löslich in heißem Xylol, ziemlich schwer in heißem Fuselöl, schwer in CS_2, heißem Essigäther, Eisessig und $CHCl_3$, in kaltem Benzol, sehr schwer in Ligroïn, heißem Alko-

hol, Aether, kaltem Eisessig und $CHCl_3$, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Essigäther. Liefert, beim Glühen mit Kalk, wenig Pyren.

Verbindung $C_{15}Cl_{10}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyren mit viel $SbCl_5$ zuletzt bis auf 360° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2880). Man behandelt das Produkt mit HCl, um das Antimon zu entfernen, und kocht dann mit Benzol aus, wobei die Verbindung $C_{15}Cl_{10}$ ungelöst bleibt, die Verbindung $C_{14}Cl_{10}$ aber in Lösung geht. Längliche Blättchen oder viereckige Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Aether.

Verbindung $C_{14}Cl_{10}$. *Bildung.* Siehe die Verbindung $C_{15}Cl_{10}$ (MERZ, WEITH). — Viereckige Täfelchen (aus Ligroïn). Schmilzt oberhalb 300°. Ziemlich reichlich löslich in siedendem Benzol.

Dibrompyrenbromid $C_{16}H_8Br_4$. *Darstellung.* Man setzt Pyren, unter einer Glocke, Bromdämpfen aus (GRAEBE). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol). Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol; ziemlich reichlich löslich in Nitrobenzol und Anilin.

Tribrompyren $C_{16}H_7Br_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Pyren in CS_2 (GR.). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Fast unlöslich in Alkohol, Aether und CS_2, wenig löslich in siedendem Benzol, leicht in heifsem Nitrobenzol und Anilin.

Nitropyren $C_{16}H_9(NO_2)$. *Darstellung.* Man erwärmt Pyren mit einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) und Wasser (GRÄBE). — Man übergiefst eine koncentrirte wässerige Lösung von Kaliumnitrit mit einer ätherischen Pyrenlösung und giefst langsam sehr verdünnte Schwefelsäure nach. Nach eintägigem Stehen wird die Aetherschicht abdestillirt und der Rückstand mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Alkohol und Chloroform erwärmt. Hierbei bleibt etwas Dinitropyren ungelöst; das in Lösung gegangene Nitropyren wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 580). — Gelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149,5—150,5° (HINTZ). Wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr in heifsem, leicht in Aether und Benzol.

Dinitropyren $C_{16}H_8(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Pyren mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (GRAEBE). — Feine gelbe Nadeln (aus Eisessig). Bräunt sich bei 200° und zersetzt sich langsam bei weiterem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$, Benzol, reichlicher in Eisessig.

Tetranitropyren $C_{16}H_6(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen von Dinitropyren mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (GRÄBE). — Glänzende gelbe Blättchen oder breite Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt etwas oberhalb 300°. Kaum löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether, Benzol und kaltem Eisessig, wenig in siedendem Eisessig.

Pyrensulfonsäure $C_{16}H_9.SO_3H$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Pyrendisulfonsäure mit Kali (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER, *M.* 4, 249). Die Schmelze färbt sich bald roth; man erhitzt dann noch 5 Minuten lang und trägt hierauf das Produkt in verdünnte H_2SO_4 ein. Hierbei scheidet sich das Kaliumsalz der Pyrensulfonsäure aus.

$K.C_{16}H_9SO_3 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Weingeist). Schwer löslich in absolutem Alkohol. Verliert im Exsiccator $^1/_2 H_2O$.

Pyrendisulfonsäure $C_{16}H_8(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man erwärmt 10 g Pyren mit 5 ccm Vitriolöl auf dem Wasserbade und giebt dann noch zweimal je $2^1/_2$ ccm H_2SO_4 hinzu. Löst sich eine Probe des Gemisches klar in Wasser, so verdünnt man das Ganze mit Wasser, neutralisirt die filtrirte Lösung mit $PbCO_3$ und zerlegt das auskrystallisirte Bleisalz durch H_2S (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER). — Teigige Masse. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, zunächst Pyrenmonosulfonsäure und dann komplicirte Produkte. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit gelbem Blutlaugensalz erhält man die Nitrile der Pyrencarbonsäure $C_{17}H_{10}O_2$ und Pyrendicarbonsäure $C_{18}H_{10}O_4$.

$K_2.C_{16}H_8S_2O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Helgelbes Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Verliert im Exsiccator oder bei 100° $2H_2O$. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Gelbes Pulver. Verliert, über Schwefelsäure, $1H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 3^1/_2 H_2O$. Schwefelgelbe Häute.

2. Chrysofluoren $C_{17}H_{12} = C_{16}H_{10}:CH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chrysoketon $C_{16}H_{10}.CO$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° (BAMBERGER, KRANZFELD, *B.* 18, 1934). — Silberglänzende Tafeln. Schmelzp.: 187—188°. Leicht löslich in Aether, Benzol und $CHCl_3$.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{14}$.

1. **p-Diphenylbenzol** $C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Dibrombenzol für sich, oder besser mit Brombenzol C_6H_5Br gemengt, mit Natrium (RIESE, *A.*

164, 168). Bei der Zersetzung von Benzolkalium C_6H_5K mit Aethylbromid oder mit Wasser (ABELJANZ, *B.* 9, 11). Entsteht, neben Isodiphenylbenzol, beim Durchleiten von Benzol (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 174, 230) oder eines Gemenges von Benzol und Toluol (CARNELLEY, *Soc.* 37, 712) durch eine glühende Röhre. Beim Schmelzen von Phenol mit Kali erhielten BARTH u. SCHREDER (*B.* 11, 1338), neben Diphenol $C_{12}H_{10}O_2$, einen nicht flüchtigen Körper, der beim Glühen mit Zinkstaub Diphenylbenzol lieferte. — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 205°. Siedep.: 383° (CRAFTS); 404—427° (CARNELLEY); 250° bei 45 mm (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 124). Sehr wenig löslich in siedendem Eisessig und siedendem Alkohol, leichter in Aether, CS_2, Ligroïn, leicht in siedendem Benzol; die Lösung in Benzol fluorescirt blau. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig p-Phenylbenzoësäure $C_{13}H_{10}O_2$ und dann Terephtalsäure.

Perchlordiphenylbenzol $C_{18}Cl_{14}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylbenzol mit viel $SbCl_5$, zuletzt auf 360° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2884). — Krystallkörner (aus Nitrobenzol). Sublimirt beim Erhitzen unter Luftabschluss. Wenig löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, etwas leichter in Benzol, leicht in kochendem Nitrobenzol.

Dinitro-p-Diphenylbenzol $C_{18}H_{12}(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Nitriren von p-$C_{18}H_{12}$ in essigsaurer Lösung (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 125). — Lange, monokline Nadeln (aus Nitrobenzol) (FOCK, *J.* 1881, 400). Schmelzp.: 277°. Schwer löslich, in siedendem Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Aether, leicht in Nitrobenzol. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure eine oberhalb 290° schmelzende Säure.

Trinitro-p-Diphenylbenzol $C_{18}H_{11}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von p-$C_{18}H_{12}$ direkt mit rauchender Salpetersäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 127). — Feine, hellgelbe, rhombische Nadeln (aus Eisessig) (FOCK, *J.* 1881, 400). Schmelzp.: 195°. Wird von CrO_3 und Essigsäure nicht angegriffen. Liefert mit Zinn und Salzsäure eine krystallisirte Base, die bei 169,5° schmilzt und sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol löst.

2. **Iso-(o-?)Diphenylbenzol.** *Bildung.* Entsteht, neben Diphenyl und p-Diphenylbenzol, beim Durchleiten von Benzol durch ein glühendes, eisernes Rohr (SCHULTZ, *A.* 174, 233; 203, 129). Das Rohprodukt wird destillirt und das über 360° Siedende mit Aether oder heifsem Alkohol behandelt. Hierdurch geht Isodiphenylbenzol in Lösung. Die Lösungen werden abdestillirt und der Rückstand mit verdünntem, heifsem Alkohol ausgezogen; beim Erkalten krystallisirt Isodiphenylbenzol. — Lange, sternförmig gruppirte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 85°; Siedep.: 363°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Benzoësäure und etwas m-Diphenylcarbonsäure (?).

Trinitroisodiphenylbenzol $C_{18}H_{11}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Isodiphenylbenzol mit rauchender Salpetersäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 130). — Nadeln. Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in heifsem Eisessig. Wird von CrO_3 und Essigsäure nicht angegriffen. Giebt mit Zinn und Salzsäure eine bei 288° schmelzende Base.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{16}$.

1. **Triphenylmethan** $CH(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit Quecksilberphenyl auf 150° (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 907); entsteht, in kleiner Menge, auch beim Behandeln eines Gemenges von Benzylidenchlorid und Benzol mit Zinkstaub (BÖTTINGER, *B.* 12, 976). Beim Kochen von β-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ (s. d.) mit alkoholischer Kalilauge. Beim Erhitzen eines Gemenges von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ und Benzol mit P_2O_5 auf 140° (HEMILIAN, *B.* 7, 1204). Beim Behandeln eines Gemenges von 2 Thln. Chloroform und 11 Thln. Benzol mit 2 Thln. Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 489); ebenso aus Methylenchlorid (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1526) oder aus Benzotrichlorid, Benzol und $AlCl_3$ (MAGATTI, *B.* 12, 1468; H. SCHWARZ). Auch beim Behandeln eines Gemenges von Chlorkohlenstoff CCl_4 und Benzol mit Chloraluminium entsteht wesentlich Triphenylmethan (FISCHER). Entsteht, neben a-Diphenyläthylen, aus Tribromäthylen $C_2H_3Br_3$, Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 337). Entsteht, neben s-Tetraphenyläthan, aus Stilbenbromid, Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 208). Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 250° von 80 g Benzaldehyd mit 114 g Benzol und 80 g $ZnCl_2$ (GRIEPENTROG, *B.* 19, 1877). — *Darstellung.* Man setzt zu einem Gemenge von 200 g Chloroform und 700 g Benzol allmählich Chloraluminium. Hört die Entwickelung von HCl auf, so erwärmt man auf 60° und trägt Chloraluminium ein, bis kein HCl mehr entweicht (nach 30 Stunden). Man giefst das Produkt in Wasser, hebt die Benzolschicht ab und destillirt sie. Zwischen 200—300° geht Diphenylmethan über, oberhalb 300° destillirt Triphenylmethan, das man durch Destillation und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 252; vgl. H. SCHWARZ, *B.* 14, 1516). FRIEDEL und CRAFTS wenden 200 g $CHCl_3$, 1100 g Benzol und 200 g Chloraluminium an, das nicht (durch angezogene Feuchtigkeit etwas) zersetzt sein darf.

Das Chloraluminium wird in 4—5 Antheilen eingetragen und dann das Kochen nur zwei Stunden lang fortgesetzt. Ausbeute: 40 g Diphenylmethan und 150 g Triphenylmethan. Letzteres isolirt man am besten durch Darstellung der Benzolverbindung. ALLEN und KÖLLIKER (*A.* 227, 107) verwenden: 400 g $CHCl_3$, 1400 g Benzol und 500 g $AlCl_3$. — Glänzende, dünne Blättchen (aus Alkohol). Krystallisirt in drei Modifikationen (LEHMANN, *J.* 1880, 376); die stabile und die labile Form krystallisiren rhombisch (GROTH, *J.* 1881, 360). Schmelzp.: 92°; Siedep.: 358—359° bei 754 mm (CRAFTS, *J.* 1878, 67). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und heifsem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und in Eisessig. Krystallisirt unverändert aus Toluol, aber aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6. Vitriolöl wirkt kaum ein; mit rauchender Schwefelsäure wird leicht eine Sulfonsäure erhalten. Beim Behandeln mit Brom und Wasser oder beim Kochen mit Chromsäuregemisch wird Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3.C(OH)$ gebildet. Triphenylmethan verharzt und liefert etwas Benzol, wenn man es 10 Minuten lang mit $^1/_3$ Thl. $AlCl_3$ auf 120° erhitzt. Erwärmt man es 10 Stunden lang mit $7^1/_2$ Thln. Benzol und 1 Thl. $AlCl_3$ auf 70°, so wird (über $^1/_3$ Thl.) Diphenylmethan gebildet (FRIEDEL, CRAFTS). Beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$ auf 150—360° entstehen CCl_4 und C_6Cl_6 (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2876). Mit Brom entsteht Triphenylbrommethan und etwas Dibromanthracen.

Nachweis von Triphenylmethan. Man löst den Kohlenwasserstoff in kalter, rauchender Salpetersäure, fällt mit Wasser, behandelt den Niederschlag mit Zinkstaub und Eisessig und fällt die saure Lösung mit NH_3. Den Niederschlag (p-Leukanilin) erhitzt man mit einigen Tropfen Salzsäure vorsichtig auf einem Platinblech. Es bildet sich Fuchsin (p-Rosanilin). (Bestätigung durch das Absorptionsspektrum) (FISCHER).

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{16}.C_6H_6$. Grofse, wasserhelle, hexagonal-rhomboëdrische (HINTZE, *A.* 235, 209) Krystalle, die an der Luft bald verwittern. Schmelzp.: 76° (KEKULÉ, FRANCHIMONT).

Triphenylchlormethan (Triphenylcarbinolchlorid) $C_{19}H_{15}Cl = (C_6H_5)_3.CCl$. *Bildung.* Aus Triphenylcarbinol und PCl_5 (HEMILIAN, *B.* 7, 1207). Entsteht, neben Triphenylmethan, aus CCl_4, Benzol und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 502). — *Darstellung.* Man behandelt Triphenylcarbinol mit PCl_5, giefst das Produkt in das fünf- bis sechsfache Volumen Ligroïn, verdampft die filtrirte Lösung auf ein möglichst kleines Volumen und bringt sie dann in Eiswasser. Das ausgeschiedene Chlorid wird abgesogen und abgepresst (FISCHER). — Krystalle. Schmelzp.: 105—115° (HEMILIAN). Zerfällt beim Erhitzen oberhalb 250° in HCl, Triphenylmethan und Phenylendiphenylmethan $C_{19}H_{14}$. Wird von kaltem Wasser langsam, von kochendem sofort in HCl und Triphenylcarbinol gespalten. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Triphenylcarbinoläthyläther. Geht beim Behandeln mit Zinkäthyl glatt in Triphenylmethan über.

Triphenylbrommethan $C_{19}H_{15}Br = (C_6H_5)_3CBr$. *Bildung.* Aus Triphenylmethan und Brom, gelöst in CS_2, an der Sonne (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1520). — *Darstellung.* Man tröpfelt 1 Mol. Brom in, auf 130° erhitztes, Triphenylmethan ein, erhitzt zuletzt auf 150°, stellt das Produkt über Natronkalk und krystallisirt es aus CS_2 um (ALLEN, KÖLLIKER, *A.* 227, 110). — Hellgelbe, hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (aus CS_2) (HINTZE, *J.* 1884, 462). Schmelzp.: 152°. Fängt bei 200° an, HBr zu entwickeln; zerfällt bei stärkerem Erhitzen in HBr und Phenylendiphenylmethan $C_{19}H_{14}$. Wird durch Kochen mit Wasser oder Alkalien nur langsam zersetzt. Zerfällt beim Kochen mit Eisessig und darauf folgendes Versetzen mit Wasser quantitativ in HBr und Triphenylcarbinol. Liefert mit Ammoniak Triphenylamidomethan $(C_6H_5)_3.C.NH_2$; mit KCN entsteht das Nitril $(C_6H_5)_3.C.CN$, mit Rhodankalium die Verbindung $(C_6H_5)_3.C.SCN$. Verhalten des Triphenylbrommethans: ELBS, *B.* 17, 700.

Bei einem Versuche, wobei Brom im Dunkeln auf Triphenylmethan einwirkte, erhielt SCHWARZ wenig eines in braunen Täfelchen krystallisirenden Bromids $C_{19}H_{12}Br_4$ oder $C_{19}H_{16}Br_4$ (?).

m-Nitrotriphenylmethan $C_{19}H_{15}NO_2 = C_6H_4(NO_2).CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd, Benzol und Vitriolöl (TSCHACHER, *B.* 19, 2463). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90°.

p-Trinitrotriphenylmethan $C_{19}H_{13}N_3O_6 = CH(C_6H_4.NO_2)_3$ (CH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 4 : 4′ : 4″). *Darstellung.* Durch allmähliches Eintragen von $C_{19}H_{16}$ in gut gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Man fällt mit Wasser und kocht den Niederschlag mit kleinen Mengen Eisessig aus (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 254). — Kleine schuppige Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 203° (HEMILIAN), 206—207° (FISCHER). Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig, Benzol und Aether. Giebt bei der Reduktion p-Leukanilin $C_{16}H_{13}(NH_2)_3$. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Trinitrotriphenylcarbinol oxydirt.

Triphenylmethantrisulfonsäure $C_{19}H_{13}(SO_3H)_3$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Triphenylmethan mit rauchender Schwefelsäure (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 908).

— Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit KOH wird ein krystallisirtes Phenol gebildet (HEMILIAN, *B.* 7, 1205). — $Ba_3(C_{19}H_{13}S_3O_9)_2 + 8H_2O$. Feine Nadeln; löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.).

2. **Benzyldiphenyl** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.C_6H_5$. a. p-Benzyldiphenyl. *Bildung.* Entsteht, neben Isobenzyldiphenyl, beim Behandeln eines Gemenges von Diphenyl und Benzylchlorid mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 433). — *Darstellung.* Man versetzt eine auf 100° erwärmte Lösung von 5 Thln. Diphenyl in 4 Thln. Benzylchlorid mit Zinkstaub und destillirt, sobald die Entwickelung von HCl nachgelassen hat. Was unter 310° übergeht, dient zu neuen Operationen; vom Rückstande destillirt man die Hälfte ab. Aus dem Destillate scheidet sich beim Stehen p-Benzyldiphenyl ab, das man abpresst und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das vom p-Benzyldiphenyl abfiltrirte Oel wird im luftverdünnten Raume destillirt und ebenso die im Destillate, nach einigem Stehen, ausgeschiedenen Krystalle. — Blättchen. Schmelzp.: 85°. Siedep.: 285—286° (bei 100 mm). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig Phenylbenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_6H_5$. (Chromsäuregemisch wirkt nicht ein.) Mit Brom und Salpetersäure entstehen harzige Produkte. Löst sich nicht in kaltem Vitriolöl; beim Erwärmen entweicht SO_2, und das Vitriolöl färbt sich intensiv blauroth. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

b. Isobenzyldiphenyl (o-Benzyldiphenyl?). *Bildung.* Siehe p-Benzyldiphenyl (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 440). — Scheidet sich aus heifsen Lösungen ölig aus; bei langsamem Verdunsten entstehen monokline Nadeln. Schmelzp.: 54°; Siedep.: 283—287° (bei 110 mm). In Lösungsmitteln leichter löslich als p-Benzyldiphenyl. Wird von gewöhnlichem Chromsäuregemisch nicht angegriffen; mit CrO_3 und Eisessig tritt totale Verbrennung ein. Giebt mit Brom ein öliges Substitutionsprodukt, aus dem sich beim Stehen Krystalle ausscheiden. Verhält sich gegen Pikrinsäure und Vitriolöl wie das p-Derivat, nur ist die Lösung in Vitriolöl braunroth.

5. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{18}$.

1. **o-Diphenyltolylmethan** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Leukanilin mit salpetriger Säure und Alkohol (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 282). — *Darstellung.* 100 g Leukanilin werden in 500 g Vitriolöl gelöst und die Lösung in Portionen von je 40 g, nach Zusatz von 5 ccm Wasser, in der Kälte mit salpetriger Säure gesättigt. Die überschüssige salpetrige Säure wird durch Luft abgeblasen und die Lösung dann in je 250 g siedenden Alkohols allmählich eingetragen. Alle Flüssigkeiten werden hierauf durch höchst koncentrirte Kalilauge genau neutralisirt, die Lösungen auf $^1/_4$ des Volumens eingedampft, mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether, destillirt den Rückstand und krystallisirt das Destillat aus Holzgeist um. — Prismen, zu kugeligen Aggregaten vereinigt. Schmelzp.: 59—59,5°. Siedep.: 353—354,7° bei 774 mm (Luftthermometer) (ROSENSTIEHL, GERBER, *A. ch.* [6] 2, 342). Leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol und Holzgeist. Geht beim Behandeln mit CrO_3 und Eisessig in Diphenyltolylcarbinol $C_{20}H_{17}(OH)$ über. Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure, neben anderen Produkten, ein Trinitroderivat, aus dem, durch Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, Leukanilin und aus diesem gewöhnliches Rosanilin dargestellt werden kann.

2. **m-Methyltriphenylmethan** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Glühen von m-Methyltriphenylmethancarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit Barythydrat (HEMILIAN, *B.* 16, 2368). — Lange, Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Destillirt unzersetzt über 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Die verdünnten Lösungen fluoresciren stark bläulich. Strahlt, beim Zerreiben im Dunkeln, ein intensives blaues Licht aus. Verbindet sich nicht mit Pirinsäure. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Triphenylcarbinolcarbonsäure $C_{20}H_{16}O_3$.

3. **p-Diphenyltolylmethan** $(C_6H_5)_2.CH(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ und Toluol (HEMILIAN, *B.* 7, 1209) oder von p-Phenyltolylcarbinol $C_6H_5.CH(C_6H_4.CH_3).OH$ und Benzol (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 263) mit P_2O_5. — Feine Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 71° (F.); destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwieriger in Ligroïn. Giebt bei der Oxydation erst ein Carbinol $C_{20}H_{18}O$ und dann eine Säure $C_{20}H_{16}O_3$.

4. **Dibenzylbenzol** $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Benzol entstehen, neben Diphenylmethan, zwei isomere Dibenzylbenzole, und zwar die α-Modifikation in gröfserer Menge (ZINCKE, *B.* 6, 119). Beim Behandeln eines Gemenges von Methylal und Benzol mit Vitriolöl entstehen

dieselben Produkte: Diphenylmethan, β- und viel α-Dibenzylbenzol (BAEYER, *B.* 6, 221; ZINCKE, *B.* 9, 31).

α-Dibenzylbenzol. *Darstellung.* Man behandelt das Gemenge der beiden Kohlenwasserstoffe mit Aether, worin sich β-$C_{20}H_{18}$ leichter löst, und dann mit Alkohol, worin α-$C_{20}H_{18}$ weniger löslich ist (ZINCKE). — Flache, starkglänzende Blättchen. Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und in heifsem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol, wenig löslich in Aether. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 α-Dibenzoylbenzol $(C_6H_5.CO)_2.C_6H_4$ und etwas α-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Tetrachlordibenzylbenzol $C_{20}H_{14}Cl_4 = (C_6H_5.CCl_2)_2.C_6H_4$. Siehe Dibenzoylbenzol (Diketone $C_nH_{2n-26}O_2$).

β-Dibenzylbenzol. Lange, schmale, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Viel leichter löslich als α-$C_{20}H_{18}$. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 β-Dibenzoylbenzol und etwas β-Benzoylbenzoësäure. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Ein Gemenge von α- und β-Dibenzylbenzol krystallisirt aus heifsem Alkohol in langen, glänzenden Spiefsen, die konstant bei 83—84° schmelzen.

m-**Dinitrodibenzylbenzol** $C_{20}H_{16}N_2O_4 = C_6H_4(CH_2.C_6H_4.NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von m-Nitrodiphenylmethan und m-Nitrobenzylalkohol mit Vitriolöl (BECKER, *B.* 15, 2091). $C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6H_5 + C_6H_4(NO_2).CH_2.OH = C_6H_4[CH_2.C_6H_4(NO_2)]_2 + H_2O$. — Krystalle. Schmelzp.: 165°.

p-**Dinitrodibenzylbenzol** $[C_6H_4(NO_2).CH_2]_2.C_6H_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitrodiphenylmethan, beim Schütteln von 1 Thl. p-Nitrobenzylalkohol mit 20 Thln. reinem Benzol und 10 Thln. H_2SO_4 (BASLER, *B.* 16, 2716). $2C_6H_4(NO_2).CH_2.OH + C_6H_6 = C_{20}H_{16}N_2O_4 + 2H_2O$. *Darstellung.* Siehe p-Nitrodiphenylmethan $C_{13}H_{11}(NO_2)$. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leichter in heifsem Eisessig, ziemlich leicht in Benzol.

5. s-**Triphenyläthan** $CH_2(C_6H_5).CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemenges von Dichloräther $C_4H_8Cl_2O$ [oder Chlordiphenyläthan $CH_2Cl.CH(C_6H_5)_2$] und Benzol mit $AlCl_3$ (WAAS, *B.* 15, 1128). — Flüssig. Siedet oberhalb 360°. Fluorescirt violett. Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

6. Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{20}$.

1. **Dibenzyltoluol** $CH_3.C_6H_3(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, wahrscheinlich in zwei oder mehr isomeren Modifikationen, als Nebenprodukt bei der Darstellung von Benzyltoluol aus Benzylchlorid, Toluol und Zinkstaub (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1154). — Schwach aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 392—396°; 280—285° bei 30—40 mm; spec. Gew. = 1,049. Fluorescirt. Spaltet sich beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Toluol, Wasserstoff, Anthracen und Isoanthracen. Liefert bei der Oxydation Diketone $C_{21}H_{16}O_2$, zwei isomere Säuren $C_{21}H_{14}O_4$, eine Säure $C_{15}H_{10}O_5$, CO_2, Essigsäure und Benzoësäure. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

2. **Phenylditolylmethan** $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Phenyltolylpinakolin $(CH_3.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ mit Natronkalk auf 300° (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 70). $C_{28}H_{24}O + NaOH = C_{21}H_{20} + C_7H_5O_2.Na$ (Benzoësäure). — Kleine Prismen oder warzenförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 55—56°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, weniger leicht in Ligroïn, kaltem Alkohol und Eisessig.

m-**Nitrophenylditolylmethan** $C_{21}H_{19}NO_2 = C_6H_4(NO_2).CH(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd, Toluol und Vitriolöl (TSCHACHER, *B.* 19, 2464). — Krystalle.

3. **Triphenylpropan** $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrin (oder Tribromhydrin), Benzol und $AlCl_3$ (CLAUS, MERCKLIN, *B.* 18, 2935). — Gelbes Oel. Siedet oberhalb 340° nicht unzersetzt.

4. **Diphenyl-p-Xylylmethan** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei 4stündigem Kochen eines Gemenges von Benzhydrol, überschüssigem p-Xylol und P_2O_5 (HEMILIAN, *B.* 16, 2360). Man wäscht das Produkt mit Wasser und Natronlauge und destillirt es. Das übergegangene Oel erstarrt bald und wird aus Alkoholäther umkrystallisirt. Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 92°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von alkalischer Chamäleonlösung nicht angegriffen. Mit Chromsäuregemisch entstehen das Anhydrid der Methyltriphenylcarbinol-o-Carbonsäure $C_{21}H_{18}O_3$, Methyltriphenyl-m-Carbonsäure und das Anhydrid der Säure $C_{21}H_{16}O_5$.

7. Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{22}$.

1. **Dixylylbenzol** $C_6H_4(CH_2.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln eines Gemenges von p-Xylylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Benzol

mit $AlCl_3$ (SENFF, *A.* 220, 234). — Flüssig. Siedep.: 392—396°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

2. **Tritolylmethan** $CH(C_6H_4.CH_3)_3$. *Bildung.* Aus Triamidotritolylcarbinol (dargestellt durch Oxydation eines Gemisches von 1 Mol. (a-)m-Xylidin und 2 Mol. o-Toluidin) wie Triphenylmethan aus Pararosanilin (ROSENSTIEHL, GERBER, *A. ch.* [6] 2, 353). — Krystalle. Schmelzp.: 73°. Siedep.: 376—377,3° bei 767 mm (Luftthermometer).

Dasselbe Tritolylmethan (?) entsteht, neben Ditolylmethan und Dimethylanthracen, beim Behandeln eines Gemisches aus Chloroform, CS_2 und Toluol mit $AlCl_3$ (ELBS, WITTICH, *B.* 18, 347).

8. Kohlenwasserstoff $C_{23}H_{24}$.

Dibenzylmesitylen $(CH_3)_3.C_6H(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 0,5 bis 0,7 g $AlCl_3$ in ein, auf 155° erhitztes, Gemisch von 20 g Benzylmesitylen und 60 g Benzylchlorid (LOUÏSE, *A. ch.* [6] 6, 197). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Siedep.: 355° bei 12 mm. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Scheidet sich aus der Lösung in Alkohol und Benzol in benzolhaltigen Krystallen aus.

9. Kohlenwasserstoff $C_{25}H_{28}$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Ditolyläthan, beim Behandeln eines Gemenges von Paraldehyd und Toluol mit Vitriolöl (O. FISCHER, *B.* 7, 1194). — Flüssig. Siedep.: 350—360°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine Säure.

I. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-24}.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{12}$.

1. **Chrysen** $\begin{matrix} C_6H_4.CH \\ C_{10}H_6.CH \end{matrix}$ (LIEBERMANN, *A.* 158, 299; E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 270). *Vorkommen.* In den am höchsten siedenden Antheilen des Steinkohlentheers und des Theers aus Fetten und Oelen (LAURENT, *A. ch.* [2] 66, 136; WILLIAMS, *J.* 1855, 633); im Braunkohlentheer (ADLER, *B.* 12, 1891). — *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation des Bernsteins (PELLETIER, WALTER, *A.* 48, 345). Beim Durchleiten der Dämpfe von Benzylnaphtylmethan $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_{10}H_7$ durch eine glühende Röhre (BUNGENER, GRAEBE, *B.* 12, 1079). — *Darstellung.* Die zuletzt übergehenden Antheile des Steinkohlentheers bestehen aus Pyren und Chrysen, die man durch Waschen mit kaltem Schwefelkohlenstoff trennt. Das Chrysen bleibt ungelöst und wird durch Umkrystallisiren aus Xylol gereinigt. Um den hartnäckig anhängenden gelben Farbstoff zu entfernen, kocht man das Chrysen mit Alkohol und etwas Salpetersäure, wodurch der Farbstoff zerstört wird (LIEBERMANN). — SCHMIDT stellte durch Erhitzen von chrysenhaltigem Anthracen mit Alkohol und Salpetersäure das schwer lösliche Dinitroanthrachinonchrysen dar und zerlegte dann dieses mit Zinn und Salzsäure. Das Chrysen wurde, nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, sofort farblos erhalten. — Schuppen oder rhombische, flache Oktaëder (aus Benzol oder Eisessig). Besitzt eine intensiv rothviolette Fluorescenz. Schmelzp.: 250°. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 16° 0,097 Thle. und bei Siedehitze 0,17 Thle.; 100 Thle. Toluol lösen bei 18° 0,24 Thle. und bei 100° 5,39 Thle. (BECHI, *B.* 12, 1978). Sehr wenig löslich in kaltem Aether, CS_2, Eisessig; ziemlich löslich in kochendem Benzol oder Eisessig. Dampfdichte = 7,95 (ber. = 7,89) (KNECHT, *B.* 10, 2075). Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$ oxydirt. Chlor, Brom und Salpetersäure wirken substituirend. Bei der Einwirkung von überschüssigem $SbCl_5$, zuletzt bis auf 360°, entstehen CCl_4, C_2Cl_6 und Perchlorbenzol (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2881). Mit Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure. Natriumamalgam ist ohne Wirkung: auch beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° findet keine Reduktion statt. Charakteristisch für Chrysen sind seine Verbindungen mit Pikrinsäure und besonders mit Dinitroanthrachinon (s. d.).

Pikrat $C_{18}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Benzollösungen von Chrysen und Pikrinsäure (S.). — Lange, rothe Nadeln (GALLETLY, *J.* 1864, 532). Wird durch Alkohol in seine Komponenten zerlegt, ist aber bei Gegenwart von alkoholischer Pikrinsäure beständig (L.).

Dichlorchrysen $C_{18}H_{10}Cl_2$. *Darstellung.* Beim Ueberleiten von Chlor über Chrysen bei 100° (SCHMIDT). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 267°. Kaum löslich in kochendem Alkohol, CS_2, Aether. Sublimirt in Nadeln. Wird von alkoholischer Kalilauge nur beim Erhitzen im Rohr angegriffen.

Trichlorchrysen $C_{18}H_9Cl_3$. *Darstellung.* Durch Ueberleiten von Chlor über Chrysen bei 160—170° (SCHMIDT). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 300°. Löst sich nur in siedendem Benzol in erheblicher Menge.

Dekachlorchrysen $C_{18}H_2Cl_{10}$. *Bildung.* Entsteht, neben Dichlorchrysochinon, beim Erhitzen von Chrysochinon mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 200° (LIEBERMANN, *A.* 158, 313). — Gelbrothes Harz; sehr schwer löslich.

Dibromchrysen $C_{18}H_{10}Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Chrysen in CS_2 mit Brom (SCHMIDT). — Glänzende Nadeln (aus (Benzol). Schmelzp.: 273°. Sehr schwer lölich in Lösungsmitteln. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Chrysochinon. Sublimirt unzersetzt. Alkoholisches Kali scheidet erst bei 170 bis 180° Bromkalium ab und erzeugt zugleich Chrysen. Auch beim Glühen mit Kalk wird Chrysen regenerirt.

Bei der direkten Einwirkung von Brom auf Chrysen scheinen Tetra- und Pentabromchrysen zu entstehen (S.).

Nitrochrysen $C_{18}H_{11}.NO_2$. *Darstellung.* Man erwärmt möglichst fein vertheiltes Chrysen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) im Wasserbade (S.). Das gelbe Chrysen lässt sich auch durch Kochen mit absolutem Alkohol und etwas Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) nitriren, das farblose nicht (L.). Das Produkt wird sublimirt und das Sublimat aus Benzol umkrystallisirt. — Dicke, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 209° (L.). Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2, leichter in Benzol und Eisessig.

Dinitrochrysen $C_{18}H_{10}(NO_2)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt fein zertheiltes Chrysen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), sublimirt das Produkt und krystallisirt das Sublimat aus Benzol um (S.). — Feine gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Kaum löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig löslich in siedendem Eisessig.

Tetranitrochrysen $C_{18}H_8(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Chrysen in rauchender Salpetersäure (L.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; wenig löslich in siedendem Eisessig. Nicht sublimirbar; verpufft heftig bei starkem Erhitzen.

Tribromdinitrochrysen $C_{18}H_7Br_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Durch Uebergiefsen von Tetranitrochrysen mit Brom (ADLER, *B.* 12, 1894). — Gelbrothe Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, schwerer in Benzol und Aether.

2. **Isochrysen** (Triphenylen). *Bildung.* Entsteht, als Nebenprodukt, bei der Darstellung von Diphenyl durch Behandeln von Brombenzol mit Natrium (SCHULTZ, *A.* 174, 229). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Aus den Nebenprodukten von der Darstellung des Diphenyls, durch Zerlegen von Benzoldampf in der Hitze, isolirten SCHMIDT und SCHULTZ (*A.* 203, 135) bei 196° schmelzendes Triphenylen. Dasselbe gab mit Pikrinsäure eine orangegelbe Verbindung.

3. **Naphtanthracen** $C_{10}H_6\langle{CH \atop CH}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Naphtanthrachinon $C_{10}H_6\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_4$ mit Zinkstaub und Ammoniak (ELBS, *B.* 19, 2211). Ist die Lösung farblos geworden, so giefst man sie ab, kocht den Rückstand mit Alkohol aus und versetzt die alkoholische Lösung mit Eisessig. — Sägenartig ausgezackte Blätter (aus Alkohol und Eisessig). Schmelzp.: 141°. Fluoreszirt intensiv gelbgrün. Sublimirt in Blättchen.

Pikrat $C_{18}H_{12}.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 133° (ELBS). Unzersetzt löslich in Benzol. Wird durch Alkohol zersetzt.

4. **Kohlenwasserstoff** $C_{18}H_{12}$ **im Braunkohlentheer.** *Darstellung.* Die hochsiedenden Oele des Braunkohlentheers werden mit Benzol und Pikrinsäure versetzt und das ausgefällte Pikrat durch NH_3 zerlegt. Es resultirt ein Oel, das, in CS_2 gelöst und anhaltend mit Chlor oder Brom behandelt, krystallisirte Verbindungen $C_{18}H_8Cl_4$, resp. $C_{18}H_8Br_4$ liefert. Diese erhitzt man mit Zinkstaub und erhält dadurch die Stammsubstanz (?) $C_{18}H_{12}$ (BURG, *B.* 9, 1207). — Blätter, grüngelb fluorescirend. Schmelzp.: 122°. Löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, $CHCl_3$, CS_2. Beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure entsteht ein rothbrauner, amorpher Körper $C_{10}H_6O_2$ (?), der sich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig löst. Brom, in die Chloroformlösung des Kohlenwasserstoffes eingetragen, erzeugt ein (aus kochendem Benzol) in kleinen Nadeln krystallisirendes Tribromderivat $C_{18}H_9Br_3$. Beim Bromiren des direkten Produktes aus Theeröl entsteht aber ein Tetrabromderivat, und es ist daher zweifelhaft, ob der aus dem Produkt $C_{18}H_8Br_4$ erhaltene Kohlenwasserstoff im Braunkohlentheer enthalten ist. — Die Deri-

vate $C_{18}H_8Cl_4$ und $C_{18}H_8Br_4$ lösen sich nur in siedendem Xylol und krystallisiren daraus in kleinen Nadeln.

5. **Kohlenwasserstoff** $C_{18}H_{12}$ (?). *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Behandeln eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Naphtalin mit Chloraluminium (ADOR, CRAFTS, *Bl.* 34, 532). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 181—186°. Nicht sublimirbar und nicht destillirbar. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Giebt ein harziges Nitroderivat und ein krystallisirtes, bei 112° schmelzendes Bromderivat.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{19}H_{14}$.

Diphenylenphenylmethan $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\rangle CH.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Triphenylmethan, beim Erhitzen von Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3.CCl$ über 200° (HEMILIAN, *B.* 7, 1208; E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 256). Beim Erhitzen von 10 Thln. Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2.CH(OH)$ mit 12 Thln. P_2O_5 und Benzol auf 140—150° (HEMILIAN, *B.* 11, 202, 837). Entsteht auch in sehr kleiner Menge bei der Destillation von benzoësaurem Kalk (KEKULÉ, FRANCHIMONT, *B.* 5, 910) oder phtalsaurem Kalk (MILLER, *Ж.* 11, 259); etwas mehr wird bei der Destillation von Baryumbenzoat erhalten (BEHR, *B.* 5, 971). — *Darstellung.* Man destillirt Bromtriphenylmethan $(C_6H_5)_3CBr$ (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1522). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145,5°. Siedet unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in siedendem Eisessig und Benzol. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Liefert beim Behandeln mit Chromsäuremischung o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$. Wird von Natriumamalgam, und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 220°, nicht angegriffen.

Dibromdiphenylenphenylmethan $C_{19}H_{12}Br_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine heifse, eisessigsaure Lösung von $C_{19}H_{14}$ (BEHR). — Federförmige Krystalle. Schmelzp.: 181—182°.

Tribromdiphenylenphenylmethan $C_{19}H_{11}Br_3$. *Darstellung.* Durch direktes Bromiren von $C_{19}H_{14}$ (BEHR). — Glänzende Körner. Schmelzp.: 167—171°.

3. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{16}$.

1. **Diphenylentolylmethan** $\begin{matrix}C_6H_4\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}\rangle CH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fluorenalkohol $(C_{12}H_8)CH(OH)$ mit Toluol und P_2O_5 auf 140° (HEMILIAN, *B.* 11, 203). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 128°. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch eine Säure.

2. **Benzylfluoren** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3\langle\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ C_6H_4\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Fluoren und Benzylchlorid mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 443). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°.

3. **Phenylanthracenhydrür** — siehe Phenylanthracen $C_{20}H_{14}$.

K. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-26}.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{14}$.

1. **Phenylanthracen** $C_6H_5.C_{14}H_9$. *Bildung.* Beim Glühen von Phenylanthrol $C_{20}H_{13}(OH)$ mit Zinkstaub (BAEYER, *A.* 202, 61). Entsteht auch in sehr geringer Menge beim Glühen von Diphenylphtalid und von Triphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{16}O_2$ mit Zinkstaub (BAEYER). Entsteht, neben Anthracen und anderen Kohlenwasserstoffen, bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Chloroform und Benzol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 495). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153° (B.). Siedep.: 417° (F., CR.). Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösungen besitzen eine blaue Fluorescenz. Giebt beim Kochen mit CrO_3 und Eisessig Phenyloxanthranol $CO\langle\begin{matrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{matrix}\rangle C(C_6H_5).OH$. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Giebt mit Pikrinsäure eine rothe, krystallisirte Verbindung.

Dihydrür $C_{20}H_{16}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylanthracen oder von Triphenylmethancarbonsäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 150—170° (BAEYER). — Krystalle. Schmelzp.: 120—120,5°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Aether, Eisessig, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösungen haben eine blaue Fluorescenz. Wird von CrO_3 und Eisessig zu Phenyloxanthranol oxydirt.

Giebt mit Pikrinsäure eine bräunlichrothe, krystallisirte Verbindung. Liefert, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, einen krystallisirten Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ oder $C_{20}H_{20}$, der bei 86—88° schmilzt.

2. **Dinaphtyl** $(C_{10}H_7)_2$. a. αα-Dinaphtyl. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen einer Benzollösung von Bromnaphtalin mit Natrium; entsteht, neben Phtalsäure, einer Säure $C_{20}H_{14}O_4$ u. a. Körpern, beim Kochen von Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure (F. Lossen, *A.* 144, 77). Entsteht, neben zwei isomeren Dinaphtylen, beim Durchleiten der Dämpfe von Naphtalin und $SbCl_3$ (oder $SnCl_4$) durch ein glühendes Rohr (Smith, *B.* 10, 1272, 1603; *Soc.* 35, 225). Beim Glühen von Dinaphtyldichinon $C_{20}H_{10}O_4$ mit Zinkstaub (Korn, *B.* 17, 3020). — *Darstellung.* Man kocht Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure, die mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, verdünnt dann mit Wasser und kocht den filtrirten Niederschlag wiederholt mit Alkohol aus. Der Alkohol wird verdunstet und der Rückstand destillirt. Was über 360° übergeht, wird gesondert aufgefangen und wiederholt aus Alkohol und Ligroïn (unter Zusatz von Thierkohle) umkrystallisirt (Smith, *Soc.* 35, 225). — Rhomboidale Tafeln. Schmelzp.: 154°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether, leicht in CS_2 und Benzol.

Pikrat $C_{20}H_{14}.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Rothbraune Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 145° (Walder, *B.* 15, 2171). Zersetzt sich an der Luft.

Hexachlordinaphtyl $C_{20}H_8Cl_6$. *Darstellung.* Durch anhaltendes Durchleiten von Chlor durch eine Lösung von Dinaphtyl in CS_2 (Lossen). — Gelbes Harzpulver. Wird von Natriumamalgam in Dinaphtyl zurückverwandelt.

Dibromdinaphtyl $C_{20}H_{12}Br_2$. Lange, dünne, monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 215° (Lossen). Unzersetzt flüchtig. Fast unlöslich in Alkohol, etwas leichter in Aether, leicht in Benzol, äufserst leicht in CS_2. Sehr beständig.

Hexabromdinaphtyl $C_{20}H_8Br_6$. Gelbes Harz. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol (Lossen).

Tetranitrodinaphtyl $C_{20}H_{10}(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Dinaphtyl in rauchende Salpetersäure (Lossen). — Orangegelbes, amorphes Pulver. Löslich in Alkohol.

b. αβ-Dinaphtyl. *Bildung.* Entsteht, neben ββ-Dinaphtyl, beim Durchleiten der Dämpfe von Naphtalin und $SnCl_4$ durch eine rothglühende Röhre (Smith, *J.* 1877, 392). Das Produkt wird mit kaltem Ligroïn ausgezogen und die beiden in Lösung gegangenen Modifikationen des Dinaphtyls durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Ligroïn getrennt. — Kleine, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 76° (Smith, *Soc.* 35, 227). In Alkohol, Aether und Benzol leichter löslich als ββ-Dinaphtyl. Leicht löslich in Ligroïn.

c. ββ-Dinaphtyl (Isodinaphtyl). *Bildung.* Beim Durchleiten von Naphtalindämpfen durch ein rothglühendes Rohr (Smith, *J.* 1870, 568); entsteht, neben αα- und αβ-Dinaphtyl, beim Durchleiten der Dämpfe von Naphtalin und $SbCl_3$ oder $SnCl_4$ durch ein glühendes Rohr (Smith, *B.* 10, 1272, 1603). Beim Eintropfen einer Lösung von Naphtalin in $CHCl_3$ oder CCl_4 in eine glühende Röhre; beim Ueberleiten eines Gemisches von Naphtalin und Bromnaphtalin über glühenden Natronkalk (Smith, *Soc.* 35, 229). — Schwach blau fluorescirende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 187°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in kochendem Benzol, leicht in CS_2. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit verdünnter Salpetersäure (bei 160°) Phtalsäure; mit CrO_3 und Eisessig entsteht Isodinaphtylchinon $C_{20}H_{10}O_4$ (Staub, Smith, *Soc.* 47, 104).

Tetrachlordinaphtyl $C_{20}H_{10}Cl_4$. Amorph, leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol (Smith, Poynting, *J.* 1874, 446).

Durch anhaltendes Erhitzen mit $SbCl_5$, zuletzt bis auf 350°, zerfällt Isodinaphtyl in Perchlorbenzol C_6Cl_6 und Perchloräthan C_2Cl_6, ohne dabei Perchlordiphenyl zu liefern (Smith, *B.* 12, 2131).

Heptabromdinaphtyl $C_{20}H_7Br_7$. Gleicht dem Tetrachlordinaphtyl (Smith, Poynting).

Tetranitrodinaphtyl $C_{20}H_{10}N_4O_8 = C_{20}H_{10}(NO_2)_4$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. Isodinaphtyl in 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (Staub, Smith, *Soc.* 47, 105). Man erwärmt schliefslich, giefst dann die Lösung in viel Wasser und löst den Niederschlag in absolutem Alkohol. — Braungelbes, amorphes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 150°. Wenig löslich in Lösungsmitteln.

Isodinaphtylsulfonsäuren. 1. α-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben der β-Säure, beim Erhitzen von Isodinaphtyl mit überschüssigem Vitriolöl auf 140—150°. Man bindet das Säuregemenge an Baryt und erhält, beim Eindampfen, zunächst Krystalle des β-Salzes (Smith, J. 1877, 391). — Kleine, gelbliche Schuppen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether, wenig in Alkohol.

2. β-Säure. *Darstellung.* Man erhitzt 4 Thle. Isodinaphtyl mit 2 Thln. Vitriolöl auf 180—190° (SMITH). — Gleicht der α-Säure, ist aber weniger löslich, ebenso ihre Salze.

Dieselbe (?) Säure entsteht bei 5—6stündigem Erhitzen von 15 g Isodinaphtyl mit 3 g Vitriolöl auf 200° (SMITH, TAKAMATSU, *Soc.* 39, 551). — $Ca(C_{20}H_{13}SO_3)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und nicht leicht in heifsem. Unlöslich in Alkohol, Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (?). Gleicht im Ansehen und Löslichkeit dem Calciumsalz.

Isodinaphtyldisulfonsäuren $C_{20}H_{12}(SO_3H)_2$. Bei 5—6stündigem Erhitzen von 10 g Isodinaphtyl mit 7 g Vitriolöl auf 180—200° entstehen 2 Disulfonsäuren, die sich durch die ungleiche Löslichkeit der Baryum- (und Blei-)Salze trennen lassen (SMITH, TAKAMATSU, *Soc.* 39, 553).

1. α-Säure. $Ba.C_{20}H_{12}S_2O_6 + xH_2O$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + xH_2O$. Hellgelbes Krystallpulver.

2. β-Säure. Das Baryumsalz ist ein feines Krystallpulver; schwer löslich in Wasser.

Isodinaphtyltetrasulfonsäure $C_{20}H_{10}(SO_3H)_4$. *Darstellung.* Wie die Disulfonsäure aber mit Anwendung von rauchender Schwefelsäure (SMITH, TAKAMATSU). — $Pb_2.C_{20}H_{10}S_4O_{12} + 6H_2O$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{16}$.

1. **α-Dinaphtylmethan** $(C_{10}H_7)_2.CH_2$. *Darstellung.* In eine kaltgehaltene Lösung von 5 Thln. Naphtalin und 1 Thl. Methylal in 20 Thln. Chloroform giefst man allmählich 10 Thle. Vitriolöl. Man lässt, unter häufigem Schütteln, 12 Stunden lang stehen, giebt dann 30 Thle. Wasser hinzu und destillirt das Chloroform ab. Den Rückstand filtrirt man, kocht den Niederschlag mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand. Das über 300° Siedende wird für sich aufgefangen und aus Alkohol umkrystallisirt (GRABOWSKI, *B.* 7, 1605). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Löslich in 15 Thln. siedendem und in 120 Thln. kaltem Alkohol; sehr löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Chromsäuregemisch sehr schwer angegriffen.

Pikrat $C_{21}H_{16}.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird durch Vermischen der heifsen Lösungen beider Komponenten, in Chloroform, in rothgelben Prismen erhalten. — Schmelzp.: 142—143°.

Dibromdinaphtylmethan $C_{21}H_{14}Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Kohlenwasserstoffes mit Brom (GR.). — Kurze Nadeln (aus Alkohol-Benzol). Schmelzp.: 193°. Siedet unter geringer Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, viel leichter in $CHCl_3$, Aether, Benzol. Wird von alkoholischem Kali nicht verändert.

Tetranitrodinaphtylmethan $[C_{10}H_5(NO_2)_2]_2.CH_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von 1 Thl. Dinaphtylmethan in 10 Thln. rauchender Salpetersäure (GR.). — Scheidet sich, aus der salpetersauren Lösung, in rhombischen Blättchen ab. Zersetzt sich bei 260—270°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig; ziemlich leicht löslich in Anilin.

2. **β-Dinaphtylmethan** $(C_{10}H_7)_2.CH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Ketons der β-Naphtoësäure $(C_{10}H_7)_2.CO$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° (M. RICHTER, *B.* 13, 1728). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Dibromdinaphtylmethan $C_{21}H_{14}Br_2$. Schmelzp.: 164° (R.).

Tetranitrodinaphtylmethan $C_{21}H_{12}(NO_2)_4$. Schmelzp.: 150—160° (R.).

3. **Benzylphenanthren** $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2.C_6H_3.CH\\ C_6H_4.CH\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenanthren und Benzylchlorid mit Zinkstaub (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 444). Das Produkt wird destillirt, das Destillat abgepresst, mit Alkohol extrahirt und dann aus Benzol umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 155—156°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, Phenanthrenchinon und Benzoësäure.

4. **Methylphenylanthracen** $CH_3.C_6H_3{<}\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ CH\end{matrix}{>}C_6H_4$. *Bildung.* Beim Glühen von Methylphenylanthranol $CH_3.C_6H_3{<}\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ C(OH)\end{matrix}{>}C_6H_4$ mit Zinkstaub (HEMILIAN, *B.* 16, 2367). Man löst das Destillat in heifsem Eisessig, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um. — Gelbe, spiefsartige, stark glänzende Krystalldrusen. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt stark grünblau. Wird von CrO_3 + Eisessig glatt in Methylphenyloxanthranol umgewandelt.

5. **Phtalacen.** *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phtalacencarbonsäureester mit 7 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 Thl. rothem Phosphor auf 170—175° (GABRIEL, *B.* 17, 1390). $C_{22}H_{11}O_4.C_2H_5 + 9HJ = C_{21}H_{16} + C_2H_5.J + CO_2 + 2H_2O + J_8$. — Lange Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 173°. Mäfsig löslich in heifsem Eisessig und noch schwieriger in heifsem Alkohol. Wird von CrO_3 + Eisessig zu Phtalacenoxyd $C_{21}H_{14}O$ oxydirt, das durch Erhitzen mit Natronkalk in die Säure $C_{21}H_{16}O_2$ übergeht.

Bromphtalacen $C_{21}H_{15}Br$. *Bildung.* Beim Vermischen der eisessigsauren Lösungen gleicher Gewichtstheile Phtalacen und Brom (GABRIEL, *B.* 17, 1397). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 184—184,5°. Wird von CrO_3 zu Bromphtalacenoxyd oxydirt.

Dinitrophtalacen $C_{21}H_{14}N_2O_4 = C_{21}H_{14}(NO_2)_2$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 1 Thl. Phtalacen in ein kalt gehaltenes Gemisch aus 20 Thln. rauchender Salpetersäure und 20 Thln. Eisessig ein, lässt einige Stunden stehen, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Nitrobenzol um (GABRIEL, *B.* 17, 1398). — Kleine, bräunlichgelbe Nadeln. Sintert unter Bräunung gegen 270—280° zusammen und verkohlt bei stärkerem Erhitzen.

Phtalacenoxyd $C_{21}H_{14}O$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung von 2 Thln. Phtalacen mit 1,5 Thln. $K_2Cr_2O_7$ (GABRIEL, *B.* 17, 1397). — Citronengelbe Krystalle. Schmelzp.: 211—214°. Liefert mit Hydroxylamin Oximidophtalacen. Geht beim Erhitzen mit Natronkalk in Phtalacensäure $C_{21}H_{16}O_2$ über.

Bromphtalacenoxyd $C_{21}H_{13}BrO$. *Bildung.* Beim Eintragen von 0,85 g $K_2Cr_2O_7$ in eine heifse Lösung von 1,2 g Bromphtalacen in 60—80 ccm Eisessig (GABRIEL, *B.* 17, 1398). — Gelbe, platte Nadeln. Schmilzt gegen 200°.

Oximidophtalacen $C_{21}H_{15}NO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phtalacenoxyd mit salzsaurem Hydroxylamin, Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure auf 150—160° (GABRIEL, *B.* 17, 1398). — Glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 265—266°.

3. Dinaphtyläthan $C_{22}H_{18} = (C_{10}H_7)_2.CH.CH_3$.

Dinaphtyltrichloräthan $C_{22}H_{15}Cl_3 = (C_{10}H_7)_2.CH.CCl_3$ entsteht in 2 isomeren Modifikationen beim Zusammenmischen von 3 Thln. Chloral mit 6 Thln. Chloroform, 8 Thln. Naphtalin und 6 Thln. Schwefelsäure. Man setzt später noch 6 Thle. rauchende Schwefelsäure hinzu, giefst dann in 15—20 Thln. Wasser, destillirt das Chloroform ab und kocht den unlöslichen Niederschlag mit 10—15 Thln. Alkohol aus. Den Rückstand kocht man mit dem gleichen Gewicht Benzol und erhält beim Erkalten Krystalle von β-Dinaphtyltrichloräthan (GRABOWSKI, *B.* 11, 298).

α-Dinaphtyltrichloräthan konnte bis jetzt nicht frei von der β-Form erhalten werden. Es ist in Alkohol bedeutend löslicher als Letzteres. Zerfällt bei der Destillation in HCl und Dinaphtyldichloräthylen.

β-Dinaphtyltrichloräthan. Krystalle. Schmelzp.: 156°. Unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in siedendem und in Aether, sehr leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Anilin. Zerfällt, bei der Destillation oder beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, in HCl und Dinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{14}Cl_2$. Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen. Brom und Salpetersäure wirken substituirend. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Naphtalin, Dinaphtylacetylen $C_{22}H_{14}$ und Dinaphtylanthrylen $C_{22}H_{12}$.

Tetranitrodinaphtyltrichloräthan $C_{22}H_{11}(NO_2)_4Cl_3$. *Darstellung.* Durch Auflösen von 1 Thl. β-$C_{22}H_{15}Cl_3$ in 10 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure (GRABOWSKI). — Krystallpulver. Schmelzp.: 258°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

L. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-28}.

1. Dinaphtyläthylen $C_{22}H_{16} = (C_{10}H_7)_2C:CH_2$.

a. **α-Dinaphtyldichloräthylen** $C_{22}H_{14}Cl_2 = (C_{10}H_7)_2.C:CCl_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von α-Dinaphtyltrichloräthan mit $^1/_5$ Thln. CaO (GRABOWSKI, *B.* 11, 299). Das Rohprodukt wird in möglichst wenig heifsem Benzol gelöst, das beim Erkalten auskrystallisirende β-$C_{22}H_{14}Cl_2$ abfiltrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 149—150°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem, sehr leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$.

Tetranitrodinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{10}Cl_2(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Auflösen von α-$C_{22}H_{14}Cl_2$ in rauchender Salpetersäure (GR.). — Schmelzp.: 213—214°.

b. **β-Dinaphtyldichloräthylen** $C_{22}H_{14}Cl_2$. *Darstellung.* Durch Destillation von

β-Dinaphtyltrichloräthan (GRABOWSKI). — Kurze prismatische Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 219°. Siedet oberhalb 360°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und $CHCl_3$, sehr leicht in Benzol. Liefert, in $CHCl_3$ gelöst, mit Brom ein Substitutionsprodukt.

Tetranitrodinaphtyldichloräthylen $C_{22}H_{10}Cl_2(NO_2)_4$. *Darstellung.* Durch Nitriren von β-$C_{22}H_{14}Cl_2$ (GR.). — Schmelzp.: 292—293°.

2. Diphenylnaphtylmethan $C_{23}H_{18} = (C_6H_5)_2.CH.C_{10}H_7$. *Darstellung.* Durch 4—5 stündiges Erhitzen von 10 Thln. Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit 15 Thln. Naphtalin und 15 Thln. P_2O_5 auf 140—145° (LEHNE, *B.* 13, 358). — Krystallisirt, je nach dem Lösungsmittel, in 2 Modifikationen, die bei 134 und bei 149° schmelzen und sich in einander überführen lassen. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol und Ligroïn, leichter in Aether und Eisessig, sehr leicht in Benzol. Sublimirt unzersetzt. Giebt beim Behandeln mit Chromsäuregemisch eine kleine Menge einer bei 205—206° schmelzenden Säure.

M. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-30}.

1. Kohlenwasserstoffe $C_{22}H_{14}$.

1. **Dinaphtylacetylen** $C_{10}H_7.C \vdots C.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dinaphtyltrichloräthan mit Zinkstaub oder besser mit (10 Thln.) Natronkalk (GRABOWSKI, *B.* 11, 301). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°. Destillirt (unzersetzt ?) oberhalb 360°. Löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit kalter, rauchender Salpetersäure eine noch nicht bei 360° schmelzende Nitroverbindung.

2. **Picen.** *Vorkommen.* In den pechartigen Rückständen von der Destillation des Braunkohlentheers und des Petroleums. Geht als letztes Produkt über bei der Destillation dieser Rückstände bis zur Trockne und wird aus dem Destillat, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Cumol, dargestellt (BURG, *B.* 13, 1834; GRAEBE, WALTER, *B.* 14, 175. Siehe Benzerythren (s. unten). — Grofse, farblose, blau fluorescirende Blätter. Schmelzp.: 337—339° (kor.: 345°) (B.); Siedep.: 518—520° (G., W.). Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w.; wenig löslich in kochendem Benzol, $CHCl_3$, Eisessig, leichter in kochendem Cumol. Löslich in Vitriolöl mit grüner Farbe. Liefert, beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure, ein Chinon $C_{22}H_{12}O_2$.

Dibrompicen $C_{22}H_{12}Br$. *Darstellung.* Durch Eintragen von, in $CHCl_3$ gelöstem, Brom in, mit $CHCl_3$ übergossenes, Picen (BURG). — Feine Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 294—296°. Unlöslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig; leicht löslich in kochendem Xylol. Wird von rauchender Salpetersäure sehr schwer angegriffen. Liefert beim Erhitzen mit Kalk Picen.

2. Kohlenwasserstoffe $C_{24}H_{18}$.

1. **s-Triphenylbenzol** $C_6H_3(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Acetophenon (BERTHOLD, ENGLER, *B.* 7, 1123). $3CH_3.CO.C_6H_5 = C_{24}H_{18} + 3H_2O$. — Rhombische Tafeln (aus Aether; vgl. ARZRUNI, *J.* 1877, 393). Schmelzp.: 169—170°. Spec. Gew. = 1,2055 (SCHRÖDER, *B.* 14, 2516). Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in wässerigem Alkohol, Aether und CS_2, leicht in Benzol.

Perchlortriphenylbenzol $C_{24}Cl_{18}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Triphenylbenzol mit viel $SbCl_5$, zuletzt auf 360° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2883). — Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen unter Luftabschlufs. Wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, reichlich in siedendem Nitrobenzol.

Bromtriphenylbenzol $C_{24}H_{17}Br$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von $C_{24}H_{18}$ in CS_2 (B., E.). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°.

Trinitrotriphenylbenzol $C_{24}H_{15}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von $C_{24}H_{12}$ mit rauchender Salpetersäure (B., E.). — Sublimirt in gelben Blättchen.

2. **Benzerythren** $C_{24}H_{18}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Diphenyl u. s. w., beim Durchleiten von Benzoldampf durch ein glühendes Rohr (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 134). — Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 307—308°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in kochendem Eisessig und in kaltem Benzol. Löst sich mit grüner Farbe in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure.

Vielleicht identisch mit Picen $C_{22}H_{14}$ (S. oben).

3. Diphenylphenylenmethan $C_{25}H_{20} = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CH_2$. *Darstellung.* Man löst 15 g Diphenyl in 250 g Eisessig, giebt 5 g Methylal und dann wenig einer Mischung aus gleichen Raumtheilen Eisessig und Schwefelsäure hinzu. Nach 24 stündigem Stehen,

wird, innerhalb eines Tages, ein Gemisch aus 100 g Eisessig und 100 g Vitriolöl zugesetzt und nach 12 Stunden noch 200 g Vitriolöl (WEILER, *B.* 7, 1188). $2(C_6H_5.C_6H_5) + CH_2O = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CH_2 + H_2O$. — Kleine, monokline Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aceton, schwerer in Eisessig, sehr schwer in absolutem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Prikrinsäure. Löst sich mit blauer Farbe in Vitriolöl. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Diphenylphenylketon $C_{25}H_{10}O$.

4. Kohlenwasserstoffe $C_{26}H_{22}$.

1. (α-)**Tetraphenyläthan** $(C_6H_5)_2.CH.CH(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzophenon $(C_6H_5)_2.CO$ mit Zinkstaub (STAEDEL, *A.* 194, 310). Bei 6—8stündigem Erhitzen von Benzpinakon $(C_6H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° (GRAEBE, *B.* 8, 1055). Beim Kochen einer essigsauren Lösung von Diphenylcarbinol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ oder dessen Aether $(C_{13}H_{11})_2O$ (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 431) mit Zink und Salzsäure (ZAGUMENNY, *A.* 184, 176). Bei wiederholtem Destilliren von Diphenylcarbinol mit Bernsteinsäure (LINNEMANN, *A.* 133, 24; ZAGUMENNY). Beim Behandeln von β-Benzpinakolin $(C_6H_5)_3.C.CO.C_6H_5$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 67). Beim Kochen von Dithiobenzpinakon $C_{26}H_{22}S_2$ (aus Benzophenon und alkoholischem Schwefelammonium) mit Alkohol und Kupferpulver (ENGLER, *B.* 11, 926). Beim Behandeln von Diphenylchlormethan $(C_6H_5)_2.CHCl$ mit Natrium (ENGLER) oder beim Destilliren desselben für sich (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 220). Aus a-Tetrabromäthan $CH_2Br.CBr_3$ mit Benzol und Aluminiumchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 196). Beim Versetzen einer Benzollösung von Stilbenbromid oder Bromstyrolbromid $C_6H_5.CHBr.CHBr_2$, Acetylentetrabromid, Tolandibromid $C_6H_5.CBr:CBr.C_6H_5$, Tribromäthylbenzol $C_6H_5.CHBr.CHBr_2$ (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 201) mit $AlCl_3$. Beim Behandeln einer Benzollösung von Tetraphenyläthylen $C_2(C_6H_5)_4$ mit Alkohol und Natrium (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 223). — *Darstellung.* Aus Stilbenbromid mit Benzol und $AlCl_3$. Aus $C_{26}H_{22}S_2$ (siehe Benzophenon) und Kupfer (ENGLER). — Grofse Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 209° (ZAGUMENNY). Spec. Gew. = 1,182 (SCHRÖDER, *B.* 14, 2516). Löslich in 7 Thln. siedendem Benzol, in 21 Thln. siedender Essigsäure und in 128 Thln. kochendem Weingeist (von 95%) (Z.). Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch zwei Mol. Benzophenon.

Verbindung mit Benzol $C_{26}H_{22} + C_6H_6$. Krystallisirt aus der Lösung von Tetraphenyläthan in Benzol in monoklinen Tafeln (HINTZE, *A.* 235, 212), die an der Luft verwittern (ZAGUMENNY).

Tetranitrotetraphenyläthan $C_{26}H_{18}(NO_2)_4$. *Darstellung.* Beim Nitriren von $C_{26}H_{22}$ in der Kälte (ENGLER). — Kleine Nädelchen (aus Anilin). Giebt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure ein Amidoderivat, dessen Salze krystallisiren.

Tetrasulfonsäure $C_{26}H_{18}(HSO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Tetraphenyläthan mit 8 Thln. Vitriolöl (ENGLER). — Krystallisirt aus Alkohol. Zerfliefst an der Luft. Giebt beim Schmelzen mit Kali ein Phenol $C_{26}H_{18}(OH)_4$. — $Ba_2.C_{26}H_{18}S_4O_{12}$ (bei 110°). Krystallinisch, in Wasser leicht löslich.

2. **Dibenzyldiphenyl** $C_{12}H_8(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Diketons $C_{12}H_8(CO.C_6H_5)_2$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 160—180° (WOLF, *B.* 14, 2032). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°.

5. Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{26} = CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).CH(C_6H_5).C_6H_4.CH_3$ (?). *Bildung.* Bei der Reduktion des β-Pinakolins $C_{28}H_{24}O$ (aus p-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_7H_7$ dargestellt) durch Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor bei 210—220° (THÖRNER, *A.* 189, 118). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 213 bis —213,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Toluol, sehr wenig in kaltem Alkohol und Aether; ziemlich schwer in kochendem Alkohol und Eisessig.

N. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-32}.

1. Dinaphtylanthrylen $C_{22}H_{12}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. β-Dinaphtyltrichloräthan $C_{22}H_{15}Cl_3$ mit 15 Thln. Zinkoxyd bis zur dunkeln Rothgluth (GRABOWSKI, *B.* 11, 302). Man reinigt das Produkt durch Umkrystallisiren aus Benzol und Sublimation. — Krystallblätter. Schmelzp.: 270°. Liefert mit rauchender Salpetersäure ein Nitroderivat, das bei 360° nicht schmilzt.

Pikrat $C_{22}H_{12}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird durch Auflösen beider Komponenten (in Chloroform) in Krystallen erhalten.

2. Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20} = (C_6H_5)_2.C:C(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ mit fein zertheiltem Silber (BEHR, *B.* 3, 752; 5, 277). Entsteht, neben viel Triphenylmethan, beim Behandeln eines Gemenges von Chloroform und Benzol mit $AlCl_3$ (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1526). $2CHCl_3 + 4C_6H_6 = C_{26}H_{20} + 6HCl$. Entsteht, neben Tetraphenyläthan, beim Erhitzen von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Zinkstaub (STAEDEL, *A.* 194, 310). Der Kohlenwasserstoff $C_{13}H_{10}$ (S. 252) ist vielleicht Tetraphenyläthylen. — Spiefsige Krystalle (aus Benzol). Trikline Krystalle (HINTZE, *A.* 235, 222). Schmelzp.: 221° (B.; ST.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Benzol. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure erst α-Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$ und dann Benzophenon. Mit Brom entsteht $C_{26}H_{15}Br_5$ (?).

Tetrasulfonsäure. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{26}H_{20}$ mit Vitriolöl (BEHR, *B.* 5, 278). — Giebt beim Schmelzen mit Kali das Phenol $C_{26}H_{16}(OH)_4$. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nicht.

3. Tetratolyläthylen $C_{30}H_{28} = (CH_3.C_6H_4)_2.C:C(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Toluol, Chloroform und $AlCl_3$ (H. SCHWARZ, *B.* 14, 1528). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 215°.

Ist Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ (?).

4. Tetraxylyläthylen $C_{34}H_{36} = [(CH_3)_2.C_6H_3]_2.C:C[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Xylol, $CHCl_3$ und $AlCl_3$ (SCHWARZ). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 244—245°.

O. Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-34}.

Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{18}$ siehe Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$.

P. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-36}.

1. Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_{26}H_{14}$, beim Ueberleiten von Fluoren $C_{13}H_{10}$ über mäfsig erhitztes Bleioxyd (HARPE, VAN DORP, *B.* 8, 1049). Man behandelt das Gemenge mit Benzol + Alkohol, wobei zunächst $C_{26}H_{14}$ auskrystallisirt. Der gelöst bleibende Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{16}$ wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Grofse, rothe, rhombische Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 383). Schmelzp.: 182—183°. Siedet oberhalb 360°. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Fluoren.

Pikrat $C_{26}H_{16}.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braunrothe Nadeln (aus Alkohol). Leicht zersetzbar.

Hydrür $C_{26}H_{18}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer siedenden alkoholischen Lösung von $C_{26}H_{16}$ mit Natriumamalgam (HARPE, DORP). — Farblose Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 241—242°.

2. Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{28}$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Diphenylbenzol u. s. w., beim Durchleiten eines äquivalenten Gemenges von Benzol und Toluol durch eine rothglühende, eiserne Röhre (CARNELLEY, *Soc.* 37, 713). — Wurde nicht völlig rein erhalten. In Alkohol leichter löslich als p-Diphenylbenzol. Siedep.: 404—427°. Giebt mit CrO_3 ein Chinon $C_{32}H_{26}O_2$.

Q. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-38}.

1. Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{14}$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_{26}H_{16}$ (s. d.), beim Ueberleiten von Fluoren über erhitztes Bleioxyd (HARPE, DORP, *B.* 8, 1049). — Lange, gelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 270°.

2. Dianthranyl $C_{28}H_{18} = C_6H_4\left\langle{C \atop CH}\right\rangle C_6H_4\ C_6H_4\left\langle{C \atop CH}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anthrapinakon mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (K. SCHULZE, *B.* 18, 3035) $CH_2\left\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\right\rangle C(OH).C(OH)\left\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\right\rangle CH_2 = C_{28}H_{18} + 2H_2O$. — Blättchen. Schmelzp.: 300°.

3. Pentaphenyläthan $C_{32}H_{26} = (C_6H_5)_3.C.CH(C_6H_5)_2$.

Pentaphenylchloräthan $C_{32}H_{25}Cl = (C_6H_5)_5.C_2Cl$. *Bildung.* Beim Behandeln eines

in Aether gelösten Gemisches von Benzol und CCl_4 mit Natrium (GUARESCHI, *J.* 1877, 403). — Schmelzp.: 120—125°. Siedet oberhalb 340°. Giebt mit Salpetersäure ein Nitroderivat.

R. Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-40}.

Carbopetrocen $C_{24}H_8$ (?). *Vorkommen.* Findet sich in den zuletzt überdestillirenden Antheilen des amerikanischen Petroleums, wenn die Destillation bis zur Coaksbildung fortgesetzt wird. Das hierbei übergehende grünliche, feste Produkt — Petrocen genannt — ist ein komplexes Gemenge (PRUNIER, *A. ch.* [5] 17, 28).

Untersuchung des Petrocens (PRUNIER). Das Petrocen wird mit Alkohol (von 94 %) ausgekocht und die Lösungen heifs filtrirt. Hierdurch werden Paraffine und etwas Anthracen ausgezogen. Das in heifsem Alkohol Unlösliche bildet $^2/_3$ des Rohproduktes; kalter Aether entzieht ihm Pyren, Fluoranthen und Anthracen. Wird das Ungelöste nun mit CS_2 (oder $CHCl_3$) behandelt, und zwar erst in der Kälte und dann in der Wärme, so werden Chrysen, Chrysochinon u. a. Körper ausgezogen. Was nun ungelöst zurück bleibt, wird mit Benzol ausgekocht, worin es sich fast vollständig löst. Aus der Benzollösung krystallisiren, beim Erkalten und Koncentriren, gelbe, hochschmelzende Kohlenwasserstoffe, die man entfernt. Die Benzollösung hinterlässt, bei weiterem Eindampfen, eine dickliche Flüssigkeit, welche man mit dem 5—6fachen Volumen Alkohol schüttelt. Es entsteht hierdurch ein fester Niederschlag, den man in sehr viel kochendem Ligroïn (Siedep.: 100°) löst. Was beim Erkalten auskrystallisirt, ist ein Gemenge von Petrocin $C_{12}H_8$ (?) und dem Kohlenwasserstoffe C_7H_4 (?). Kochender Eisessig löst aus diesem Gemenge den kleineren Antheil, das Petrocin (S. 176), und hinterlässt den Kohlenwasserstoff C_7H_4.

Bestandtheile des Petrocens: SADTLER, CARTER, *Am.* 1, 30.

Kohlenwasserstoff C_7H_4 (?). Krystallkörner oder Pulver. Schmelzp.: 119°; spec. Gew. = 1,096 bei 15°. Unlöslich in kochendem Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Aether und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und CS_2 und in heifsem Ligroïn. Wird von Chromsäure äufserst schwer angegriffen. Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

Carbopetrocen $C_{24}H_8$. *Darstellung.* Das Rohpetrocen wird destillirt und die am höchsten siedenden Antheile mit Lösungsmitteln behandelt. Die Antheile mit dem höchsten Schmelzpunkt (200—240°) bilden das rohe Carbopetrocen (PRUNIER). Das Produkt wird zunächst durch Auskochen mit Alkohol von Anthracen befreit, dann mit kaltem Ligroïn und hierauf mit Aether gewaschen, bis letzterer sich nur blassgelb färbt. Nun wird wieder mit Alkohol (von 95 %) und dann mit Chloroform ausgekocht. Das Unlösliche giebt jetzt an kochenden Alkohol Carbopetrocen ab. — Blättchen oder sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 268°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich löslich in CS_2 und in heifsem Ligroïn oder Benzol, schwer löslich in heifsem Chloroform, leichter in Eisessig. Besitzt eine blauviolette Fluorescenz, welche verschwindet, wenn die Lösungen dem Lichte ausgesetzt werden. Chromsäure wirkt leicht ein und erzeugt einen ziegelrothen, in Benzol löslichen Körper. Verbindet sich leicht und in mehreren Verhältnissen mit Pikrinsäure.

Pikrate. $C_{24}H_8.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Darstellung.* Durch Auflösen der Komponenten in Chloroform. — Kleine, orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 185°. — $C_{24}H_8.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 135°. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

Bestandtheile der bei der Destillation von amerikanischem Petroleum hinterbleibenden Coaks: PRUNIER, VARENNE, *Bl.* 33, 567. Durch CS_2 haben P. und V. aus diesen Coaks einen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_2$ (?) isolirt (*J.* 1880, 435).

S. Kohlenwasserstoffe von unbekannter Zusammensetzung.

1. Chrysogen. *Vorkommen.* Im Rohanthracen (FRITZSCHE, *Z.* 1866, 139). — *Darstellung.* Das Rohanthracen wird wiederholt aus Benzol umkrystallisirt, dann mit Aether gewaschen und wieder aus Benzol umkrystallisirt. — Verwachsene, orangefarbene Tafeln (aus Benzol oder Essigsäure). Schmelzp.: 280—290°. Löslich in 2500 Thln. kaltem und in 500 Thln. kochendem Benzol; in 2000 Thln. kochendem Eisessig und in 10000 Thln. kalter Essigsäure, noch weniger löslich in Aether und Alkohol. — Hält, nach Abzug von 2,3 % Asche, C = 94,3—95,0; H = 4,7—5,7 %. Chrysogen, in kleinen Mengen farblosen Kohlenwasserstoffen zugesetzt, färbt diese stark gelb. Die Lösungen des Chrysogens werden

an der Sonne gebleicht. Das entfärbte Chrysogen wird beim Schmelzen wieder orangegelb. — Giebt mit Dinitroanthrachinon (FRITZSCHE's Reagenz) eine in feinen, olivenfarbenen, goldglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung.

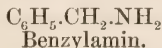
2. Ein **Kohlenwasserstoff** $(C_4H_3)_x$ findet sich in den letzten Antheilen der Destillationsprodukte des Petroleums von Sagara (Japan) (DIVERS, NAKAMURA, *Soc.* 47, 925). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 280—285°. Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, Alkohol, Ligroïn. Mit CrO_3 (und Eisessig) entsteht zunächst ein orangerothes Chinon. Brom entwickelt HBr. — Das Pikrat ist rothbraun, krystallinisch und zersetzt sich beim Waschen mit Wasser oder Alkohol.

V. Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe.

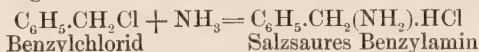
A. Derivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Der Eintritt der NH_2-Gruppe an die Stelle von Wasserstoff in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} bewirkt die Bildung von basischen Körpern. Weil der Eintritt der NH_2-Gruppe sowohl in den aromatischen Kern wie in die Seitenkette erfolgen kann, so ergiebt sich daraus die Existenz zweier Reihen isomerer Basen, welche sich in vielen Reaktionen sehr scharf von einander unterscheiden.

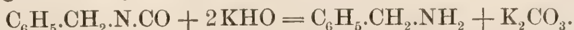

$NH_2.C_6H_4.CH_3$
Toluidin


$C_6H_5.CH_2.NH_2$
Benzylamin.

Befindet sich die NH_2-Gruppe in der Seitenkette, so haben wir es mit Derivaten der aromatischen Alkohole zu thun, mit Basen, welche ganz dem Aethylamin und seinen Homologen in der Fettreihe entsprechen. Dem Aethylamin analog entsteht das Benzylamin bei der Einwirkung von Ammoniak auf den Salzsäureester des Benzylalkohols:


$$C_6H_5.CH_2Cl + NH_3 = C_6H_5.CH_2(NH_2).HCl$$
Benzylchlorid — Salzsaures Benzylamin

bei der Zersetzung von Benzylcarbimid mit Kali u. s. w.:


$$C_6H_5.CH_2.N.CO + 2KHO = C_6H_5.CH_2.NH_2 + K_2CO_3.$$

Das Benzylamin ist ein stark kaustischer Körper, der rothe Lackmustinktur bläut und aus der Luft Kohlensäure anzieht. Seine Derivate entsprechen ganz jenen des Aethylamins. Mit dem Benzylamin isomer ist das Toluidin, welches als Diderivat des Benzols in drei isomeren Formen vorkommt. Das Amidoderivat des Benzols $C_6H_5.NH_2$ heifst Anilin und kann natürlich keine isomeren Formen haben.

Das Anilin und seine Homologen, welche die NH_2-Gruppe im Kern enthalten, bläuen nicht die geröthete Lackmustinktur, ziehen keine Kohlensäure aus der Luft an und lösen sich sehr wenig in Wasser (Benzylamin ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar). Noch auffallender ist das Verhalten beider Reihen von Basen gegen salpetrige Säure. Nur das Anilin und seine (primären) Homologen (mit NH_2 im aromatischen Kern) liefern hierbei Azo- und Diazoderivate (s. d.). Auf die Homologen des Anilins mit Amid in der Seitenkette, z. B. Benzylamin $C_6H_5.CH_2.NH_2$, wirkt salpetrige Säure, bei starker Abkühlung, überhaupt nicht ein (Trennung dieser Basen von jenen mit NH_2 im aromatischen Kerne) (E. FISCHER, *B.* 19, 1929). Bei der grofsen Beständigkeit der aromatischen Haloïdderivate kann das Anilin nicht erhalten werden durch Behandeln von Chlorbenzol C_6H_5Cl u. s. w. mit Ammoniak. Dafür bietet die Reduktion der Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} ein bequemes Mittel zur Darstellung des Anilins und seiner Homologen. Diese Reaktion wurde von ZININ (*A.* 44, 283) entdeckt, welcher sie mittelst alkoholischen Schwefelammoniums ausführte: $C_6H_5(NO_2) + 3H_2S = C_6H_5(NH_2) + 3H_2O + S_3$. Später sind eine Reihe anderer Reagenzien aufgefunden worden, welche die gleiche Reduktion bewirken und billiger und bequemer in der Anwendung sind. So vor allem das von BÉCHAMP (*A. ch.* [3] 42, 401) vorgeschlagene Gemenge von Eisenfeilspänen und Essigsäure. Noch glatter wirkt das Gemenge von Zinn und koncentrirter Salzsäure oder namentlich eine salzsaure Lösung von Zinnchlorür. $C_6H_5NO_2 + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_5(NH_2) + 3SnCl_4 + 2H_2O$. Endlich verdient noch der Jodwasserstoff eine Erwähnung. Man wendet ihn für sich oder mit

Phosphor gemengt an. $C_6H_5.NO_2 + 6HJ = C_6H_5.NH_2 + 3H_2O + J_6$. Für Versuche im Kleinen bleibt die Zinnchlorürlösung stets das ausgiebigste Reagenz.

Während die Halogenderivate des Benzols und seiner Homologen durch Ammoniak nicht angegriffen werden, gelingt eine solche Reaktion aber häufig bei den Halogennitroderivaten. Aus verschiedenen isomeren Dibromnitrobenzolen können, durch Erhitzen mit Ammoniak, Bromnitraniline gebildet werden. $C_6H_3Br_2(NO_2) + 2NH_3 = C_6H_3Br(NO_2).NH_2 + NH_3.HBr$.

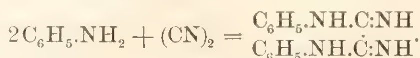
Das Anilin und seine Homologen können aus den Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} gebildet werden, indem man die Kaliumsalze dieser Säuren mit Natriumamid erhitzt (JACKSON, WING, *B.* 19, 902). $C_6H_5.SO_3K + Na.NH_2 = C_6H_5.NH_2 + NaKSO_3$. Sie entstehen ferner, in gleicher Weise wie die Basen $C_nH_{2n+3}N$, durch Behandeln der alkoholischen Lösungen der Phenylhydrazinderivate der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ und Ketone $C_nH_{2n-8}O$ mit Natriumamalgam und Eisessig (TAFEL, *B.* 19, 1929). $C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_5 + H_4 = C_6H_5.CH_2.NH_2 + NH_2.C_6H_5$.

Anilin und seine Homologen können auch durch Behandeln von Phenolen mit Ammoniak erhalten werden. $C_nH_{2n-7}.OH + NH_3 = C_nH_{2n-7}.NH_2 + H_2O$. Die Reaktion erfolgt, bei Anwendung blos von NH_3, erst bei hoher Temperatur und ist dann nicht vollständig. Durch Zusatz eines wasserentziehenden Mittels ($CaCl_2$, besonders $ZnCl_2$, P_2O_5) geht die Reaktion erheblich leichter vor sich. Auch unter Anwendung von organischen Basen, an die Stelle von NH_3, gelingt dieselbe. So bildet sich z. B. beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzinkanilin auf 260° Diphenylamin. $C_6H_5.OH + C_6H_5.NH_2 = (C_6H_5)_2.NH + H_2O$. Verwendet man Alkohole an der Stelle von Phenolen, so erfolgt der Eintritt des Alkyls in den Kern und nicht in die Amidogruppe. So entsteht beim Erhitzen eines Gemenges aus Anilin, Aethylalkohol und $ZnCl_2$ nicht Aethylanilin, sondern p-Amidoäthylbenzol. $C_6H_5.NH_2 + C_2H_5.OH = C_2H_4.C_6H_4.NH_2 + H_2O$. Der Eintritt des Alkyls scheint stets an der p-Stelle (zur Amidogruppe) stattzufinden.

Die Bildung des Anilins, durch Erhitzen von p-Amidobenzoësäure mit Kali, entspricht den analogen Bildungen der Basen $C_nH_{2n+5}N$ aus den Amidosäuren der Fettreihe. $NH_2.C_6H_4.CO_2H = NH_2.C_6H_5 + CO_2$.

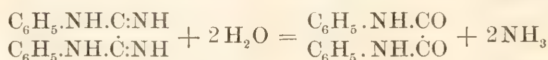
Die Homologen des Anilins können auch aus den Alkylderivaten des Anilins dargestellt werden. So kann aus Trimethylphenyliumjodid $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ Dimethyltoluidin $CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2$ erhalten werden u. s. w. (s. Alkylderivate des Anilins).

Obgleich das Anilin nicht Lackmus bläut, trägt es doch einen ausgesprochen basischen Charakter. Es verbindet sich direkt mit Säuren zu sauer reagirenden, aber beständigen, Salzen. Doch werden das Anilin und die analogen Basen aus ihren Salzen durch Alkalien, schon in der Kälte, völlig ausgetrieben. Es lässt sich dies sowohl thermochemisch (BERTHELOT; THOMSEN) nachweisen, als auch durch Titriren mit Alkalien, in Gegenwart von Phenolphtaleïn, das mit den Basen keine Färbung erzeugt (MENSCHUTKIN, *B.* 16, 316). Anilin liefert Additionsprodukte mit Chloriden schwerer Metalle. Der Wasserstoff in der NH_2-Gruppe kann, genau wie beim Aethylamin, durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden (s. Alkyl-, resp. Säurederivate des Anilins; Anilin und Aldehyde). Dabei verleugnet das Anilin aber seine Zugehörigkeit zur aromatischen Reihe nicht. Es liefert mit grofser Leichtigkeit Substitutionsprodukte, d. h. Derivate, in welchen der Wasserstoff des Kerns durch Cl, Br, NO_2 u. s. w. vertreten ist. Ferner zeigen das Anilin und seine Derivate einen hohen Siedepunkt und geringe Löslichkeit in Wasser. Für das Anilin und seine Homologen ist charakteristisch, dass sie sich an der Luft bräunen. Das Anilin und seine Homologen absorbiren, in alkoholischer Lösung, leicht Cyan und liefern Additionsprodukte, welche als Oxalylimidoderivate aufzufassen sind.



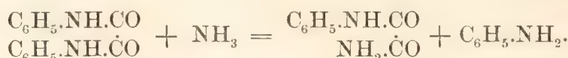
$$2C_6H_5.NH_2 + (CN)_2 = \begin{array}{l} C_6H_5.NH.C:NH \\ C_6H_5.NH.\dot{C}:NH \end{array}.$$

Kocht man diese Additionsprodukte mit Eisessig, so entstehen Oxamidderivate.



$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.C:NH \\ C_6H_5.NH.\dot{C}:NH \end{array} + 2H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5.NH.CO \\ C_6H_5.NH.\dot{C}O \end{array} + 2NH_3$$

und



$$\begin{array}{l} C_6H_5.NH.CO \\ C_6H_5.NH.\dot{C}O \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} C_6H_5.NH.CO \\ NH_2.\dot{C}O \end{array} + C_6H_5.NH_2.$$

Beim Erhitzen von Anilin oder dessen Homologen mit Glycerin (oder Glykol), Vitriolöl und Nitrobenzol (als Oxydationsmittel) entstehen Chinolinbasen $C_nH_{2n-11}N$. Die Reaktion beruht unzweifelhaft auf der Einwirkung vorher gebildeter Aldehyde und gelingt auch direkt bei Anwendung von Paraldehyd (anstatt von Glykol). $C_6H_5.NH_2 + C_3H_4O$ (Akroleïn) $+ O = C_9H_7N + 2H_2O$.

Bei anhaltendem Einleiten von NO in alkoholische Lösungen der dialkylirten (tertiären) Basen entstehen Azyline. $2C_6H_5.NR_2 + 2NO = C_{12}H_8N_4.R_4 + H_2O + O$ (s. Diamidoazobenzol).

Primäre Basen und Acetessigester s. Bd. I, S. 539. — Verhalten der Basen gegen Benzotrichlorid: s. Bd. II, S. 36.

Abgesehen von der Reihe des Anilins und des Benzylamins giebt es noch eine andere Reihe isomerer Basen von der Formel $C_nH_{2n-5}N$, nämlich die Pyridinbasen.

1. Anilin (Amidobenzol) $C_6H_7N = C_6H_5.NH_2$. *Bildung.* Bei der Destillation des Indigo (Anil ist eine spanische Bezeichnung des Indigos) für sich (UNVERDORBEN, *P.* 8, 397) oder besser mit Kali (FRITZSCHE, *A.* 36, 84; 39, 76). Findet sich im Steinkohlentheer (RUNGE, *P.* 31, 65; 32, 331) und im thierischen Oele (ANDERSON, *A.* 70, 32). Die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin kann bewirkt werden [aufser durch $(NH_4)_2S$ (ZININ), $SnCl_2$ u. s. w. — s. S. 225] durch Zink und Salzsäure (HOFMANN, *A.* 55, 200), durch Zinkstaub und Wasser (KREMER, *J.* 1863, 410), arsenige Säure und Natron (WÖHLER, *A.* 102, 127), Traubenzucker und koncentrirte Kalilauge (VOHL, *J.* 1863, 410). Anilin entsteht ferner bei der Destillation von Isatin (HOFMANN, *A.* 53, 11) oder o-Amidobenzoësäure o-$C_6H_4(NH_2).CO_2H$ mit Kali. Beim Erhitzen von benzolsulfonsaurem Kalium mit Natriumamid (JACKSON, WING, *B.* 19, 903). — *Darstellung.* Die Darstellung des Anilins im Grofsen geschieht durch Reduktion von Nitrobenzol mit Eisendrehspänen und Salzsäure (oder Essigsäure). Man giebt zuletzt Kalk hinzu und destillirt das Anilin ab. Wirken Essigsäure und Eisen unter Druck (von z. B. 8½ Atmosphären) auf Nitrobenzol ein, so zerfällt das gebildete Anilin gröfstentheils gleich weiter in NH_3 und in Benzol (SCHEURER, *Bl.* 1862, 43). $C_6H_5.NH_2 + H_2 = C_6H_6 + NH_3$. Diente zur Darstellung ein aus reinem Benzol bereitetes Nitrobenzol, so ist natürlich auch das erhaltene Anilin rein. Für die Zwecke der Farbenindustrie wird aber ein toluolhaltiges Benzol in Arbeit genommen, und das rohe, käufliche Anilin hält daher Toluidin beigemengt. Durch fraktionnirtes Destilliren lässt sich wohl das meiste, aber nicht alles Toluidin wegschaffen. Die Scheidung des Anilins, namentlich vom o-Toluidin, ist bei den Toluidinen beschrieben. Bei Versuchen in kleinem Mafsstabe führt man das rektificirte Anilin in Acetanilid $C_6H_5.NH(C_2H_3O)$ über, reinigt dieses durch Destilliren, Waschen mit CS_2 und Umkrystallisiren aus Wasser (oder 50procentiger Essigsäure). Das reine (bei 112° schmelzende) Acetanilid wird durch Kochen mit Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure zerlegt (vgl. STÄDELER, ARNDT, *J.* 1864, 425).

Anilin ist ein schwach aromatisch riechendes Oel. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei —8° (LUCIUS, *B.* 5, 154). Siedep.: 182,5—182,6° bei 738,4 mm (BRÜHL, *A.* 200, 187); 183,7° (kor.) (THORPE, *Soc.* 37, 221). Spec. Gew. = 1,0361 bei 0° (KOPP); 1,03790 bei 0° und 1,02763 bei 11,63°/4°; Ausdehnungskoëfficient: THORPE. Siedep.: 71° bei 9 mm; 86° bei 23,4 mm; 92,4° bei 32,98 mm; 103,8° bei 58,8 mm; 110,1° bei 87,02 mm; 182° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp u. Druck* 84). Anilin löst sich in 31 Thln. Wasser von 12,5°. Beim Schütteln von Anilin mit Wasser löst sich Anilin im Wasser, das ungelöste Anilin hat aber ebenfalls Wasser aufgenommen. 100 Thle. einer wässerigen Anilinlösung halten bei 16° 3,11, bei 56° 3,58 und bei 82° 5,18 Thle. Anilin. 100 Thle. einer Lösung von Wasser in Anilin halten bei 8° 4,58 Thle., bei 39° 5,43 und bei 68,6° 6,04 Thle. Wasser (W. ALEXEJEW, *B.* 10, 709). In der wässerigen Lösung von salzsaurem Anilin löst sich Anilin um so leichter, je koncentrirter die Salzlösung ist. Eine 50procentige Lösung von salzsaurem Anilin mischt sich in jedem Verhältniss mit Anilin (LIDOW, *Ж.* 15, 424). Anilin mischt sich in jedem Vezhältnisse mit Alkohol, Aether u. s. w. Verbrennungswärme [als Dampf bei 18° 838,470 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 144). Die wässerige Anilinlösung bläut zwar nicht die geröthete Lackmustinktur, aber der violette Farbstoff der Dahlien wird von Anilin in grün umgewandelt. Trotz dieser schwachen alkalischen Reaktion fällt das Anilin Eisenoxydul und -oxyd, Zinkoxyd und Thonerde aus ihren Salzen. Kali und Natron treiben das Anilin aus seinen Salzen aus, nicht aber Ammoniak; in der Wärme werden sogar Ammoniaksalze durch Anilin zerlegt.

Anwendung des Anilins in der qualitativen Analyse: LAAR, *B.* 15, 2086.

Beim Durchleiten von Anilin durch eine glühende Glasröhre treten NH_3, CHN, C_6H_6, Benzonitril $C_6H_5.CN$ (HOFMANN, *J.* 1862, 335), Carbazol $C_{12}H_9N$ und Isobenzidin $C_{12}H_{12}N_2$ auf. Schleimsaures Anilin liefert bei der trocknen Destillation Phenylpyrrol (löslich in Benzol) und Tetroldianil $C_{16}H_{14}N_2$ (unlöslich in Benzol) (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933). Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch flüssiges Anilin entweicht ein Gas, das 26 % Acetylen, 65 % Wasserstoff, 5 % Stickstoff und 9 % Blausäure enthält (DESTREM, *Bl.* 42, 267). Beim Behandeln von Anilin mit Braunstein und Schwefelsäure tritt, neben Ammoniak, wenig Chinon $C_6H_4O_2$ auf (HOFMANN, *J.* 1863, 415). Mit Chromsäuregemisch

liefert Anilin: Hydrochinon und Chinon. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelt, liefert Anilin Chloranil $C_6Cl_4O_2$ und Trichlorphenol $C_6H_2Cl_3.OH$ (HOFMANN, *A.* 47, 67; 53, 28). Kaliumpermanganat oxydirt, in alkalischer Lösung, zu Azobenzol (GLASER, *A.* 142, 364), NH_3 und Oxalsäure (HOOGEWERFF, DORP, *B.* 10, 1936; 11, 1202). Auch von anderen Oxydationsmitteln [Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd (LEEDS, *B.* 14, 1384), glühendes Bleioxyd] wird Anilin in Azobenzol umgewandelt. Bei der Oxydation einer sauren Lösung von Anilin durch $KMnO_4$ entsteht Anilinschwarz. Dies wird auch gebildet bei der Elektrolyse von Anilinsalzen, sowie bei der Einwirkung verschiedener Metallsalze auf Anilin (s. Anilinschwarz). Kalium erzeugt mit Anilin NH_3 und Azobenzol; mit Aethylanilin entsteht, unter diesen Verhältnissen, $C_2H_5.NH_2$ und Azobenzol (GIRARD, CAVENTOU, *Bl.* 28, 530). — Schwefel bildet beim Erhitzen mit Anilin Amidophenylsulfid (Thioanilin) $(C_6H_4.NH_2)_2.S$. Anilin verbindet sich direkt mit Chloriden schwerer Metalle. Ebenso mit Alkyljodiden, indem hierbei Alkylderivate des Anilins entstehen. Sehr lebhaft wirken Säurechloride ein und bilden Anilide der Säuren. Beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht wesentlich p-Anilinsulfonsäure $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$. Das Verhalten des Anilins (und seiner Homologen) gegen salpetrige Säure ist eingehend bei den Azokörpern abgehandelt. — Mit Cyangas verbindet sich das Anilin direkt. Chlorcyan erzeugt Diphenylguanidin und, bei Gegenwart von Aether, Cyananilid. CS_2 verbindet sich mit Anilin zu Thiocarbanilid. Mit CCl_4S entsteht das Anilid $CCl_3S.NH(C_6H_5)$. Beim Erhitzen von Chlorzinkanilin mit Isoamylalkohol entsteht Amidoisoamylbenzol $NH_2.C_6H_4.C_5H_{11}$. Knallquecksilber wird von Anilin sehr heftig zerlegt unter Bildung von Phenylharnstoff, Diphenylguanidin und freiem Quecksilber. Beim Erhitzen von Anilin mit Glycerin und $ZnCl_2$ wird Skatol C_9H_9N gebildet. Beim Kochen von Anilin mit Chloressigsäureäthylester entsteht zunächst Phenylglycerinester $NH(C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$ und dann in höherer Temperatur Dihydrooxindol C_8H_9NO (C. BISCHOFF, *B.* 16, 1041). Acetessigester verbindet sich, in der Kälte, mit Anilin zu Anilacetessigester $N(C_6H_5):C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$, der durch Säuren leicht wieder in Anilin und Acetessigester gespalten wird. Erhitzt man das Gemenge von Anilin und Acetessigester, im Rohr, auf 120°, so entsteht freie Anilacetessigsäure, aus welcher durch Vitriolöl γ-Oxy-α-Methylchinolin $C_{10}H_8N.OH$ abgespalten wird (KNORR, *B.* 16, 2593). Erhitzt man ein Gemisch von Anilin und Acetessigester stärker, so resultiren Alkohol, Aceton und Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$ (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1098). Aus Aceton und salzsaurem Anilin entsteht bei 180° ein Dimethylchinolin $C_{11}H_{11}N$. Aus Anilin und $PNCl_2$ entsteht der Körper $PN(NH.C_6H_5)_2$. Beim Erhitzen eines Gemenges von salzsaurem Anilin und Benzylchlorid mit $ZnCl_2$ entsteht Dibenzylamidodiphenylmethan $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(C_7H_7)_2$. Mit Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ liefert Anilin Benzenyldiphenylamidin $C_{19}H_{16}N_2$. Dieselbe Base resultirt aus salzsaurem Anilin und Mesityloxyd bei 130°. Die Anilinfarben entstehen nur in vereinzelten Fällen aus reinem Anilin. Zu ihrer Darstellung (z. B. von Fuchsin) dient für gewöhnlich ein Gemenge von Anilin und Toluidin. Beim Erhitzen von reinem Anilin auf 230° mit CCl_4 entstehen Triphenylguanidin und Rosanilin; — mit $SnCl_4$: Violanilin, Mauvanilin (und Rosanilin?); — mit $SiCl_4$: Violanilin und Triphenylendiaminblau (GIRARD, PABST, *Bl.* 34, 38).

Verhalten von Anilin gegen Epichlorhydrin: HÖRMANN, *B.* 15, 1541. — Anilin und PCl_3 s. Phosphorigsäureanilid.

Reaktionen auf Anilin. 1. Anilinsalze färben Fichtenholz intensiv gelb. 2. Mit Hypochloriten entsteht — in wässerigen Lösungen — eine purpurviolette Färbung (RUNGE). 3. Versetzt man eine sehr verdünnte wässerige Anilinlösung mit Chlorkalk und dann mit einigen Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Schwefelammonium, so entsteht eine rosenrothe Färbung (noch bei 1 Thl. Anilin in 250000 Thln. Wasser) (JACQUEMIN, *B.* 9, 1433). Fügt man zur Lösung des Anilins in koncentrirter Schwefelsäure einen Tropfen einer wässerigen Kaliumdichromatlösung, so entsteht eine blaue, bald verschwindende Färbung (BEISSENHIRZ, *A.* 87, 376).

Verbindungen des Anilins mit Säuren. $C_6H_7N.HFl$ (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1067). — $C_6H_7.N.HCl$. Nadeln. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt bei langsamem Verdunsten in großen Blättern. Schmelzp.: 192° (PINNER, *B.* 14, 1083). Spec. Gew. = 1,2215 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). — $2(C_6H_7N.HCl).SnCl_4$. Monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 513). — $(C_6H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verdünnten oder warmen Lösungen) (HOFMANN, *A.* 47, 60). — $2(C_6H_7N.HCl).CuCl_2$ (DESTREM). — $C_6H_7N.HClO_3$. Explodirt bei 75—76° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1066). — $C_6H_7N.HClO_4$ (B., C.). — $C_6H_7N.HBr$ (H.). Trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 512). — $C_6H_7N.HBr.CdBr_2$. Trimetrische Krystalle (HJÖRLDAHL). — $C_6H_7N.HJ$ (HOFMANN). — $C_6H_7N.HJ + BiJ_3$. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Weingeist; wird durch Wasser zersetzt (KRAUT, *A.* 210, 323). — $C_6H_7N.HJO_3$.

Spec. Gew. = 1,48 bei 13° (BEAMER, CLARKE). — $C_6H_7N.HNO_3$. Entwickelt beim Erhitzen auf 190° Nitranilin (BÉCHAMP, *J.* 1861, 495). Spec. Gew. = 1,358 bei 4° (SCHRÖDER). — $2C_6H_7N.SO_2$ (?) (SCHIFF, *A.* 140, 125). — $(C_6H_7N)_2.H_2S_2O_6$ (MALCZEWSKY, *Ж.* 11, 364). — $(C_6H_7N)_2.H_2SO_4$. Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Spec. Gew. = 1,377 bei 4° (SCHRÖDER). — $C_6H_7N.H_2SO_4$ (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* 18, 3313). — $(C_6H_7N)_6.3H_2SO_4.HJ.J_4$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 384). — Phosphate (NICHOLSON, *A.* 59, 213). $(C_6H_7N)_2.H_3PO_4$. Blätter. Leicht löslich in Wasser, Aether und heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. — $C_6H_7N.H_3PO_4$ (?). — Anilin bildet mit Phosphorsäure nur die beiden Salze: $(C_6H_7N)_2.H_3PO_4$ und $(C_6H_7N)_3.H_3PO_4$ (LEWY, *B.* 19, 1717). — $C_6H_7.N.HPO_3$. Amorph. — $(C_6H_7N)_2.H_4P_2O_7$. Nadeln, löst sich in Wasser, aber nicht in Alkohol oder Aether.

Festes ameisensaures Anilin geht, schon beim Aufbewahren in der Kälte, in Formanilid über (TOBIAS, *B.* 15, 2867). — Monochloressigsaures Anilin. Nadeln. Schmelzp.: 88° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1067). — Dichloressigsaures Anilin $C_6H_7N.C_2H_2Cl_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 125°. Zerfällt beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge zum Theil in HCl, Ameisensäure und Isocyanphenyl $C_6H_5.NC$ (CECH, SCHWEBEL, *B.* 10, 288; BEAMER, CLARKE). — Trichloressigsaures Anilin. Schmelzp.: 145° (BEAMER, CLARKE).

Oxalsaures Anilin $(C_6H_7N)_2.C_2H_2O_4$. Trikline Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 497). Leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen gröfstentheils in Wasser und Oxalanilid $(C_6H_5.NH)_2.C_2O_2$ (GERHARDT; PIRIA, *J.* 1855, 540). — Bei der Destillation von 1 Mol. Anilin mit 1 Mol. Oxalsäure (saures Anilinoxalat) entsteht wesentlich Formanilid $C_6H_5.NH(CHO)$, neben CO_2 und wenig CO, Diphenylcarbamid $(C_6H_5.NH)_2CO$, HCN, Diphenylamin und Benzonitril (HOFMANN, *A.* 142, 121). — Fumarsaures Anilin verändert sich nicht beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung im Wasserbade. Aus einer Lösung von maleïnsaurem Anilin scheiden sich aber, beim Stehen, Krystalle aus. Beim Verdunsten von maleïnsaurem Anilin im Wasserbade entsteht ein in Wasser unlösliches, bei 210—211° schmelzendes Imid (?), das aus Alkohol in schmalen Nadeln krystallisirt (PERKIN, *B.* 14, 2547). Ebenso bleibt mesakonsaures Anilin unzersetzt beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung, während citrakonsaures Anilin hierbei in Citrakonanil übergeht (PERKIN). — Saures chlorfumarsaures Anilin. Prismen. Schmelzp.: 178° (MICHAEL, *B.* 19, 1374). Schwer löslich in Wasser. — Saures bromfumarsaures Anilin. Schmelzp.: 153—154° (MICHAEL). — Saures brommaleïnsaures Anilin. Tafeln. Schmelzp.: 128 bis 128,5° (MICHAEL). — Saures bromcitrakonsaures Anilin. Kleine Tafeln. Schmelzp.: 120° (MICHAEL). — Krokonsaures Anilin $C_5H_2O_5.2C_6H_7N$. Hellgelbe Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 772). — Anilinbrechweinstein $C_4H_4O_6(Sb.OH).C_6H_7N$. Prismen. Spec. Gew. = 1,890 bei 11° (CLARKE, *B.* 15, 1540). — Citronensaures Anilin $C_6H_7N.C_6H_8O_7$. Nadeln (PEBAL, *A.* 82, 91). Geht bei 140—150° inCitranilsäure $C_6H_5N.C_6H_6O_5$ über. — Schleimsaures Anilin $(C_6H_7N)_2.C_6H_{10}O_8$. Gelbliche Krystalldrusen; löslich in siedendem Wasser, unlöslich in siedendem Alkohol (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 138). Spaltet sich beim Erhitzen in Wasser und Schleimsäureanilid und liefert bei der trocknen Destillation Phenylpyrrol, CO_2, H_2O und Anilin. — Der wässerigen Lösung von blausaurem Anilin entzieht Aether alles Anilin (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2737). — $C_6H_7N.HCN + Hg(CN)_2$. Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 88° (CLAUS, MERCK). Hinterlässt an der Luft freies Anilin und $HgCy_2$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $(C_6H_7N)_2.H_4Cy_4.FeCy_2$. — $(C_6H_7N)_4.H_4Cy_4.FeCy_2$ Kleine Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (EISENBERG, *A.* 205, 269). — $(C_6H_7N)_3.3HCy.CoCy_3$. Grofse Krystalle (WESELSKY, *J.* 1869, 314). — $(C_6H_7N)_3.3HCy.CoCy_3 + C_6H_7N + H_2O$ (W., *J.* 1869, 316). — $(C_6H_7N.HCy)_2.PtCy_2$. Trikline Blättchen (SCHOLTZ, *M.* 1, 904). — Benzolsulfonsaures Anilin $C_6H_7N.C_6H_5(SO_3H)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 201° (GERICKE, *A.* 100, 217).

Verbindungen des Anilins mit Metalloxyden und Metallsalzen. Zinkanilid $(C_6H_5.NH)_2Zn$. *Bildung.* Aus Anilin und Zinkäthyl (FRANKLAND, *J.* 1857, 419). $2C_6H_5.NH_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_6H_5.NH)_2Zn + 2C_2H_6$. — Zerfällt mit Wasser in Anilin und Zinkoxyd. — Die nachfolgenden Salze sind von SCHIFF (*J.* 1863, 413) dargestellt worden. $2C_6H_7N.ZnSO_4$. Kleine Tafeln. Giebt beim Versetzen mit KCl, KBr, KJ die weniger löslichen Verbindungen $2C_6H_7N.ZnCl_2$, $2C_6H_7N.ZnBr_2$, $2C_6H_7N.ZnJ_2$. — $2C_6H_7N.HgCl_2$. *Bildung.* Beim Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von Anilin und Sublimat (GERHARDT). Krystallisirt aus siedendem Alkohol in Nadeln (FOSTER, *A.* 175, 30). Werden die alkoholischen Lösungen siedend heifs gemischt, so scheidet sich ein feinpulveriger Niederschlag $C_6H_5.NH.HgCl$ ab (FOSTER). — $2C_6H_7N.3HgCl_2$ (?) (HOFMANN). — $2C_6H_7N.HgBr_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol).

Schmelzp.: 110—112°. Wird von siedendem Wasser zersetzt (KLEIN, *B.* 13, 835). — $2C_6H_7N.HgJ_2$. Schmelzp.: 60° (KLEIN). — $2C_6H_7N.Hg(NO_3)_2$. Weifser Niederschlag. Geht beim Erhitzen mit Wasser in $C_6H_5.NH.HgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ und zuletzt in $(C_6H_5.N)_2.Hg_3(NO_3)_2 + 2H_2O$ über. — $2C_6H_7N.HgCy_2$. — $2C_6H_7N.Hg_2(NO_3)_2$. — $2C_6H_7N.SnCl_2$. — $2C_6H_7N.SnCl_4$. — $3C_6H_7N.AsCl_3$. Schmilzt gegen 90° und siedet unzersetzt bei 205—210°. — $3C_6H_7N.SbCl_3$. Schmelzp.: 80°. — $3C_6H_7N.BiCl_3$. — $C_6H_7N.BiOCl$. — — $2C_6H_7N.CoCl_2 + 2C_2H_5(OH)$. Blassrothe, blätterige Krystalle. Verliert an der Luft Alkohol und wird dann blau. Zersetzt sich mit Wasser in seine Bestandtheile. Auch beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit alkoholischem $PtCl_4$ fällt reines Anilinplatindoppelsalz nieder (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 79). — $2C_6H_7N.NiCl_2.2C_2H_5(OH)$. Apfelgrüner Niederschlag. Verliert bei 100° Alkohol und wird gelbgrün (LIPPMANN, STRECKER). — $2C_6H_7N.CuCl_2$. Wird als brauner, krystallinischer Niederschlag erhalten beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Anilin und $CuCl_2$ (DESTREM, *Bl.* 30, 482). — $2C_6H_7N.CuSO_4$ (GERHARDT). — $4C_6H_7N + Ag_2SO_4 + 2H_2O$. Haarfeine Krystalle. Verliert über H_2SO_4 Wasser und einen Theil (die Hälfte) des Anilins (MIXTER, *Am.* 1, 239).

LEEDS (*J.* 1882, 500) stellte folgende Salze dar: $2C_6H_7N.CaCl_2$. — $2C_6H_7N.ZnBr_2$. — $2C_6H_7N.ZnJ_2$. — $2C_6H_7N.CdCl_2$. — $2C_6H_7N.CdBr_2$. — $2C_6H_7N.CdJ_2$. — $2C_6H_7N.Cd(NO_3)_2$. — $2C_6H_7N.HgCl_2$. — $6C_6H_7N.TiCl_4$. — $2C_6H_7N.SnJ_2$. — $3C_6H_7N.AsCl_3$. — $3C_6H_7N.SbCl_3$. — $3C_6H_7N.SbCl_5$. — $2C_6H_7N.UrO_2Cl_2$. — $2C_6H_7N.MnCl_2$. — $2C_6H_7N.MnBr_2$. — $2C_6H_7N.MnJ_2$. — $2C_6H_7N.FeCl_2$. — $2C_6H_7N.CoCl_2$. — $2C_6H_7N.NiCl_2$.

$2(C_6H_5.NH_2).PtCl_2$. *Bildung.* Entsteht direkt aus Anilin und $PtCl_2$ (GORDON, *B.* 3, 176); aus $P(OC_2H_5)_3.2PtCl_2$ und Anilin (COCHIN, *Bl.* 31, 499). — Violettes oder rosafarbenes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löst sich unzersetzt in kochendem Anilin und krystallisirt daraus in gelben Nadeln. Wird von HCl und verdünnter Salpetersäure nicht verändert. Zerfällt beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr auf 100°, in salzsaures Anilin und REISET'sches Chlorid $4NH_3.PtCl_2$. — $NH_2(C_6H_5).HCl.C_2H_4.PtCl_2$; — $NH_2(C_6H_5).C_2H_4.PtCl_2$ (GRIESS, MARTIUS, *A.* 120, 326). — $P(N.C_6H_5.H)_3.PtCl_2.C_6H_7N.HCl$; — $P(N.C_6H_5.H)_3.PtCl(OH)$ (QUESNEVILLE, *J.* 1876, 298). — $2P(OCH_3)_3.2C_6H_7N.PtCl_2$; — $P(OC_2H_5)_3.2C_6H_7N.PtCl_2$; — $2P(OC_2H_5)_3.2C_6H_7N.PtCl_2$ (COCHIN, *J.* 1878, 315). — $P(OC_2H_5)_3.PtCl_2.C_6H_7N$; — $P(OC_2H_5)_3.Pt(OH)_2.C_6H_7N$; — $P_2O(N.H.C_6H_5)_4.PtCl.OH$ (QUESNEVILLE, *J.* 1876, 298).

Additionsprodukte des Anilins. **s-Trinitrobenzolanilin** $C_6H_7N.C_6H_3(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Anilin und s-Trinitrobenzol (HEPP, *A.* 215, 356). — Glänzende, rothe Blättchen (aus Benzol); feine, lange, orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Ziemlich löslich in warmem Benzol; fast unlöslich in kaltem Alkohol (Abscheidung und Reindarstellung von Trinitrobenzol). Verliert an der Luft und beim Waschen mit Alkohol Anilin.

α-Trinitrotoluolanilin $C_6H_7N.C_7H_5(NO_2)_3$. Lange, glänzende, rothe Nadeln. Schmelzp.: 83—84° (HEPP, *A.* 215, 365).

Substitutionsprodukte des Anilins entstanden durch Vertretung von Wasserstoff im aromatischen Kern. Chlor, Brom und Jod wirken direkt substituirend auf Anilin ein. Da aber die Einwirkung eine heftige ist und zu grofsen Mengen von Nebenprodukten Veranlassung giebt, so führt man zunächst ein Säureradikal in das Anilin ein und behandelt das entstandene Anilid (am besten Acetanilid $C_6H_5.NH.C_2H_3O$) mit Chlor, Brom oder rauchender Salpetersäure. Das entstandene substituirte Anilid wird dann durch ein Alkali zerlegt. Oder zweckmäfsiger: man erhitzt das substituirte Anilid mit koncentrirter Schwefelsäure, versetzt mit Wasser und überschüssigem Alkali und zieht das substituirte Anilin durch Schütteln mit Aether aus. Durch direktes Chloriren oder Bromiren von Acetanilid können nur bis zu drei Atomen Chlor oder Brom in das Anilin eingeführt werden, geht man aber vom m-Chloranilin aus, so kann auch Tetrachloranilin erhalten werden. Ueber die Art, wie der Eintritt des substituirenden Elementes u. s. w. erfolgt, vergleiche man das Bd. II, S. 10 Gesagte.

Das zweite Verfahren der Bildung substituirter Aniline besteht in der Reduktion von substituirten Nitrobenzolen durch Zinnchlorür (Zinn und Salzsäure). $C_6H_4Cl(NO_2) + 6H = C_6H_4Cl.NH_2 + 2H_2O$. Um auf diese Weise aus Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ Nitranilin darzustellen, muss man eine Lösung von nur 3 Mol. $SnCl_2$ in mit Salzsäuregas gesättigtem Alkohol in die gekühlte, alkoholische Lösung von Dinitrobenzol eintröpfeln oder man behandelt $C_6H_4(NO_2)_2$ mit Schwefelammonium.

Endlich können substituirte Aniline auch durch Erhitzen von substituirten Nitrobenzolen mit Ammoniak gebildet werden. $C_6H_4Cl(NO_2) + NH_3 = C_6H_4(NO_2).NH_2 + HCl$. Diese Reaktion gelingt nur, wenn wenigstens eine Nitrogruppe im Benzolderivat vorhanden ist. Je mehr negative Elemente (Cl, NO_2 ..) vorhanden sind, um so leichter wirkt das Ammoniak ein. Während z. B. $C_6H_4Cl(NO_2)$ nur langsam mit NH_3 reagirt, erfolgt die

Umwandlung bei $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ sehr leicht. Dabei kommt es aber sehr darauf an, wie die NO_2-Gruppe zum Cl, Br, J gelagert ist. Liegen NO_2 und Cl neben einander, so erfolgt der Austausch von Cl gegen NH_2 viel leichter. o-$C_6H_4Cl.NO_2$ wird von NH_3 viel leichter angegriffen als p-$C_6H_4Cl.NO_2$. In diesen und ähnlichen Fällen wird fast stets das Chlor (resp. Br, J) gegen NH_2 ausgetauscht. Nur ganz ausnahmsweise tritt die NO_2-Gruppe mit dem Ammoniak in Wechselwirkung.

Durch den Eintritt von 1 Atom Cl, Br oder J an die Stelle von Wasserstoff wird der basische Charakter des Anilins nur wenig abgeschwächt. Die Monochloraniline $C_6H_4Cl.NH_2$ sind kräftige Basen, die mit Säuren beständige Salze liefern. Die Dichloraniline verbinden sich zwar noch mit Säuren, die Salze mit flüchtigen Mineralsäuren zersetzen sich aber zum gröfsten Theile beim Abdampfen. Das Trichloranilin endlich ist ein völlig neutraler Körper. Die Gegenwart der NH_2-Gruppe kann aber in demselben noch immer leicht durch Behandeln mit Acetylchlorid nachgewiesen werden. Es entsteht dann Trichloracetanilid $C_6H_2Cl_3.NH(C_2H_3O)$. Viel stärker werden die basischen Eigenschaften des Anilins abgeschwächt durch den Eintritt der NO_2-Gruppe. Das Dinitranilin $C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$ verbindet sich bereits nicht mehr mit Säuren, und das Trinitranilin trägt den ausgesprochenen Charakter eines Säureamides. Wie Diese zerfällt es beim Kochen mit Alkalien in NH_3 und eine Säure (Trinitrophenol). $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2 + H_2O = NH_3 + C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Aber auch schon in den Mononitroderivaten beeinflufst die Stellung der Nitrogruppe den basischen Charakter der Basen. Befindet sich die Nitrogruppe in o-Stellung zum Amid, so schwächt es die basischen Eigenschaften der Basen am meisten, befindet es sich in m-Stellung, so geschieht dies am wenigsten (LELLMANN), *B.* 17, 2719). o-Nitracetanilid löst sich bereits in kalter koncentrirter Kalilauge sehr leicht und zerfällt dabei rasch in Essigsäure und o-Nitranilin. p-Nitracetanilid löst sich ebenfalls in der koncentrirten Kalilauge und ist nach 12 Stunden zum gröfsten Theil zersetzt, während m-Nitracetanilid sich in Kali gar nicht löst und erst nach wochenlanger Einwirkung theilweise zersetzt wird (KLEEMANN, *B.* 19, 336).

Die Konstitution der Substitutionsprodukte des Anilins (und seiner Homologen) ergiebt sich entweder aus der Bildungsweise derselben (z. B. durch Reduktion von Chlornitrobenzolen) oder durch Austausch der Amidogruppe gegen Wasserstoff, wobei Benzolderivate entstehen. So entsteht aus m-Dichloranilin m-Dichlorbenzol u. s. w. Die Nitroderivate (z. B. Nitranilin) reducirt man und erhält dadurch häufig Diamidoderivate von bekannter Konstitution.

Fluoranilin $C_6H_6FlN = C_6H_4Fl.NH_2$. 1. m-Fluoranilin. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Acetamidobenzoldiazopiperidid mit konc. Flusssäure (WALLACH, *A.* 235, 266). $NH(C_2H_3O).C_6H_4.N_2.NC_5H_{10} + 3HFl + H_2O = C_6H_6FlN.HFl + C_5H_{11}N.HFl + C_2H_4O_2 + N_2$. — Flüssig. Schwer löslich in Wasser. — $(C_6H_6FlN.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

2. p-Fluoranilin. *Bildung.* Aus p-Fluornitrobenzol mit $SnCl_2$ und HCl (WALLACH, *A.* 235, 267). — Flüssig. Siedep.: 185—189°; spec. Gew. = 1,153 bei 25°. Riecht wie Anilin. Etwas löslich in Wasser. — $C_6H_6FlN.HCl$. Krystallinisch. — $(C_6H_6FlN.HCl)_2.PtCl_4$. Feine Nädelchen. Sehr löslich in Wasser.

Monochloranilin $C_6H_6ClN = C_6H_4Cl.NH_2$. Das p-Chloranilin ist eine stärkere Base als das m- oder o-Chloranilin. Beim Neutralisiren von wässerigen Lösungen dieser Basen mit Salzsäure werden folgende Wärmemengen entbunden (LUGININ, *B.* 10, 974): Anilin — 7,436 Cal.; p-Chloranilin — 7,198 Cal.; m-Chloranilin — 6,604 Cal.; o-Chloranilin — 6,274 Cal.; p-Nitranilin — 1,811 Cal.

Chloraniline: BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 27.

1. o-Chloranilin. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Chlornitrobenzol. Weil o-$C_6H_4Cl(NO_2)$ nur sehr schwer frei von p-$C_6H_4Cl(NO_2)$ zu erhalten ist, so enthält das o-Chloranilin stets p-Chloranilin beigemengt. Man versetzt es daher mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure und destillirt mit Wasser. Das p-Chloranilin bleibt gröfstentheils im Rückstande. Oder: man giefst 1 Thl. des rohen o-Chloranilins in eine heifse Lösung von 2 Thln. Pikrinsäure in 5 Thln. Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt zunächst das Pikrat des o-Chloranilins (BEILSTEIN, KURBATOW). Oder: man bereitet Chloracetanilid $C_6H_4Cl.NH(C_2H_3O)$ und krystallisirt das Rohprodukt aus Benzol (C_6H_6) um. Zunächst krystallisirt das sehr viel schwerer lösliche Anilid des p-Chloranilins. Das o-Chloracetanilid zerlegt man durch Destillation mit Natronlauge.

o-Chloranilin ist flüssig und erstarrt nicht bei — 14°. Siedep.: 207° (i. D.). Spec. Gew. = 1,2338 bei 0°. — $C_6H_6ClN.HCl$. Grofse rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 15,2° lösen 11,96 Thle. Salz. — $C_6H_6ClN.HNO_3$. 100 Thle. Wasser von 13,5° lösen 10,2 Thle. Salz. — Das Pikrat ist in heifsem Wasser etwas löslich, fast gar nicht in kaltem. In Alkohol und Benzol ist es viel weniger löslich als das Pikrat des p-Chloranilins.

2. m-Chloranilin. *Bildung.* Aus m-$C_6H_4Cl.NO_2$ und $SnCl_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW). — Flüssig. Siedep.: 230° (i. D.) bei 767,3 mm; spec. Gew. = 1,2432 bei 0°. Ziemlich

starke Base; die Salze werden beim Kochen mit Wasser nur theilweise zerlegt. — $C_6H_6ClN.HCl$. — $C_6H_6ClN.HBr$. Grofse Tafeln (STÄDEL, *B.* 16, 28). — $C_6H_6ClN.HNO_3$. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $(C_6H_6ClN)_2.H_2SO_4$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

3. p-Chloranilin. *Bildung.* Ist das erste Einwirkungsprodukt von Chlor auf Anilin (MILLS, *J.* 1860, 349). Entsteht auch bei der Destillation von Chlorisatin mit Kali (HOFMANN, *A.* 53, 1). — *Darstellung.* Man reducirt p-Chlornitrobenzol mit Zinnchlorürlösung. — Rhombische Prismen (GROTH, *B.* 3, 453). Schmelzp.: 69,69° (MILLS, *A.* 176, 355); Siedep.: 230—231° (i. D.). Sublimirtes p-Chloranilin schmilzt bei 70—71°. Kräftige Base, doch reagiren die Salze sauer; Thonerde- und Zinklösungen werden von p-Chloranilin nicht gefällt.

Salze: HOFMANN. — $C_6H_6ClN.HCl$. Sehr schöne, grofse Krystalle. — $(C_6H_6ClN.HCl).PtCl_4$. — $C_6H_6ClN.HNO_3$. Grofse Blätter. 100 Thle. Wasser von 12,5° lösen 6,74 Thle. Salz (B., K.). — $(C_6H_6ClN)_2.H_2SO_4$. Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. — Dioxalat $C_6H_6ClN.C_2H_2O_4 + {}^1/_2H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol.

Dichloranilin $C_6H_5Cl_2N = C_6H_3Cl_2.NH_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 215).

1. o-Dichloraniline. a. Benachbartes Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Durch Reduktion des benachbarten o-Dichlornitrobenzols, welches beim Chloriren von Nitrobenzol in Gegenwart von $SbCl_3$ entsteht, aber nicht isolirt werden konnte. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 23—24°; Siedep.: 252°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Beim Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht benachbartes Trichlorbenzol.

b. Unsymmetrisches ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Aus (a-)o-Dichlornitrobenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzp.: 43°); beim Chloriren von m-Chloranilin. — Lange breite Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71,5°; Siedep.: 272°. Schwer löslich in Ligroïn. Ziemlich starke Base; das Sulfat wird beim Kochen mit Wasser nur allmählich zerlegt. Ersetzt man im (a-)o-Dichloranilin die NH_2-Gruppe durch Chlor, so resultirt gewöhnliches (a-)Trichlorbenzol.

2. m-Dichloraniline. a. Benachbartes m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 6$). *Bildung.* Aus benachbartem m-Dichlornitrobenzol (Schmelzp.: 71°), HCl und $SnCl_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 39°.

b. Unsymmetrisches (gewöhnliches) m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei der Einwirkung von 2 Mol. Chlor auf 1 Mol. Acetanilid (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 95; WITT, *B.* 7, 1602). — Lange Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 63°; Siedep.: 245° (i. D.). Liefert beim Behandeln mit Aethylnitrit m-Dichlorbenzol. — $C_6H_5Cl_2N.HCl$. Nadeln. — $(C_6H_5Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$ (GRIESS, *A.* 121, 268).

c. Symmetrisches m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Reduciren von symmetrischem m-Dichlornitrobenzol (WITT, *B.* 8, 145). — Nadeln. Schmelzp.: 50,5°; Siedep.: 259—260° (B., K.).

3. p-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Dichlornitrobenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$ (Schmelzp.: 55°) (JUNGFLEISCH, *A. ch.* [4] 15, 252). Beim Chloriren von m-Chloranilin (BEILSTEIN, KURBATOW; Darstellung von p-Dichloranilin). Aus Nitrobenzol und rauchender Salzsäure bei 240—250° (BAUMHAUER, *A. Spl.* 7, 209). — Lange, dicke Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 50°; Siedep.: 251°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch a-Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$.

Trichloranilin $C_6H_4Cl_3N = C_6H_2Cl_3.NH_2$: BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 230.

1. Benachbartes (v-)Trichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Chloriren von m-Chloranilin oder (a-)o-Dichloranilin; aus v-Trichlor-v-Nitrobenzol mit HCl und $SnCl_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 192, 235). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 67,5°; Siedep.: 292° (i. D.) bei 774,0 mm. Liefert beim Behandeln mit Aethylnitrit v-$C_6H_3Cl_3$ und beim Austausch von NH_2 gegen Chlor v-$C_6H_2Cl_4$.

2. Unsymmetrisches (a-)Trichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Reduciren von (a-)Trichlornitrobenzol ($NO_2 : Cl_3 = 1 : 2 : 4 : 5$) (Schmelzp.: 58°) (LESIMPLE, *A.* 137, 125). Beim Chloriren von m-Chloranilin, p-Dichloranilin und (a-)o-Dichloranilin. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95—96°. Siedet gegen 270° (LESIMPLE). Beim Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht s-Tetrachlorbenzol.

3. Symmetrisches (gewöhnliches) (s-)Trichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Chloriren von Anilin (HOFMANN, *A.* 53, 35); aus Anilin und $SO_2.Cl_2$ (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 449). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77,5°; Siedep.: 262° (i. D.) bei 746,0 mm von 0°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn. Giebt beim Behandeln mit Aethylnitrit s-Trichlorbenzol und beim Austausch von NH_2 gegen Chlor unsymmetrisches Tetrachlorbenzol. Zerfällt beim Erhitzen mit Chlorjod auf 350° in N und in C_6Cl_6 (RUOFF).

Tetrachloranilin $C_6H_3Cl_4N = C_6HCl_4.NH_2$. 1. Benachbartes ($NH_2:Cl_4 = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Durch Reduktion von (v-)Tetrachlornitrobenzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 237). — Schmelzp.: 118°.

2. Unsymmetrisches ($NH_2:Cl_4 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Chloriren von m-Chloranilin (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 236). — Schmelzp.: 88°. Geht durch Salpetrigäther in a-Tetrachlorbenzol über.

3. Symmetrisches ($NH_2:Cl_4 = 1:2:3:5:6$). *Bildung.* Durch Reduktion von (s-)Tetrachlornitrobenzol (LESIMPLE, *Z.* 1868, 227). — Schmelzp.: 90°.

Pentachloranilin $C_6Cl_5.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Pentachlornitrobenzol (JUNGFLEISCH). Beim Einleiten von Chlor in eine ätherische Lösung von (s-)m-Dichloranilin (LANGER, *A.* 215, 120). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 232° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in Ligroïn. Leitet man Chlor in, mit Eisessig angerührtes, Pentachloranilin, so wird Hexachlorphenol C_6Cl_6O gebildet.

Monobromanilin $C_6H_6BrN = C_6H_4Br.NH_2$. 1. o-Bromanilin. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Bromnitrobenzol. — Krystalle. Schmelzp.. 31—31,5°; siedet unzersetzt bei 250—251° (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1179).

2. m-Bromanilin. *Bildung.* Aus m-Bromnitrobenzol. — Krystalle. Schmelzp.: 18—18,5°; Siedep.: 251° (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 364).

3. p-Bromanilin. *Bildung.* Bei der Destillation von Bromisatin mit Kali (HOFMANN, *A.* 53, 42). Aus p-Bromnitrobenzol durch Reduktion; beim Bromiren von Anilin (KEKULÉ, *Z.* 1866, 687) oder besser von Acetanilid u. s. w. (MILLS, *J.* 1860, 349). — Rhombische Krystalle (ARZRUNI, *A.* 188, 23). Schmelzp.: 63° (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1176); 66,4° (KÖRNER, *J.* 1875, 342); 61,81° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether (HÜBNER, *A.* 209, 356). Siedet nicht unzersetzt. Zerfällt bei mehrfacher Destillation in Anilin, gewöhnliches Di- und in Tribromanilin. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150 bis 160° erfolgt Spaltung in Anilin und Dibromanilin (FITTIG, BÜCHNER, *A.* 188, 23). Natrium, in eine ätherische Lösung von p-Bromanilin eingetragen, erzeugt Azobenzol, aber kein Benzidin (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *B.* 9, 1398), neben Anilin (CLAUS, ROQUES, *B.* 16, 909). $4C_6H_6BrN + 4Na = C_{12}H_{10}N_2 + 2C_6H_5.NH_2 + 4NaBr$. Ganz ebenso verhalten sich o-Brom- und m-Chloranilin zu Natrium (A., S., *B.* 10, 1802). Bei der Einwirkung von Natrium auf ein, in Aether gelöstes, Gemisch von p-Bromanilin und Propylbromid entsteht Propylanilin, neben Anilin und Azobenzol (CLAUS, ROQUES). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) erzeugt sofort Trinitranilin (HAGER, *B.* 18, 2578).

Salze: HOFMANN, *A.* 53, 43. — $C_6H_6BrN.HCl$. Grofse, monokline Krystalle. — $(C_6H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_6BrN.HBr + \frac{1}{2}H_2O$. Grofse, monokline (?) Säulen (STÄDEL, *B.* 16, 28). — $(C_6H_6BrN)_2.H_2SO_4$. Blättchen; leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem (HÜBNER). — $(C_6H_6BrN)_2.C_2H_2O_4$. Undeutliche Krystalle, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Dibromanilin $C_6H_5Br_2N = C_6H_3Br_2.NH_2$. 1. o-Dibromanilin (unsymmetrisches) ($NH_2:Br:Br = 1:3:4$). *Bildung.* Aus o-Dibromnitrobenzol (KÖRNER, *J.* 1875, 305). — Schmelzp.: 80,4°. Besitzt basische Eigenschaften.

2. m-Dibromaniline. a. Unsymmetrisches (gewöhnliches) ($NH_2:Br:Br = 1:2:4$). *Bildung.* Bei der Destillation von Dibromisatin (HOFMANN, *A.* 53, 47) oder Dibromacetanilid (GRIESS, *A.* 121, 266), dargestellt aus p- oder o-Bromacetanilid, mit Kali. Durch Reduktion von m-Dibromnitrobenzol (KÖRNER, *J.* 1875, 343; WURSTER, *B.* 6, 1491). Beim Erhitzen von Azoxybenzol mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,38) im Rohr (SENDZIUK, *Z.* 1870, 266). Aus Nitrobenzol und HBr wird bei 185—190° Di- und Tribromanilin erhalten (BAUMHAUER, *B.* 2, 122). — Nadeln oder lange Blättchen. Schmelzp.: 79,5°; 78,82° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Giebt mit Salpetrigäther m-Dibrombenzol (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 169; WURSTER, *B.* 6, 1486) und beim Austausch von NH_2 gegen Brom a-Tribrombenzol (Schmelzp.: 43°). Führt man das Dibromanilin in das salpetersaure Diazosalz $C_6H_3Br_2N_2.NO_3$ über und erhitzt Letzteres mit Wasser, so entsteht kein Dibromphenol, sondern m-Dibrombenzol (WROBLEVSKY, *B.* 7, 1061). — $C_6H_3Br_2.NH_2.HCl$. Palmzweigartige Krystalle (H.). — $(C_6H_5Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$ (GRIESS). — $(C_6H_5Br_2N)_2.H_2SO_4$ (SENDZIUK).

b. Symmetrisches m-Dibromanilin ($NH_2:Br:Br = 1:3:5$). *Bildung.* Bei der Reduktion von symmetrischem m-Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 104,5°) (KÖRNER, *J.* 1875, 344). — Nadeln. Schmelzp.: 56,5°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dibrombenzol und beim Austausch von NH_2 gegen Br s-Tribrombenzol. Liefert beim Chloriren Trichlordibromanilin und dann Tetrachlorbromanilin (LANGER, *B.* 15, 1329).

3. p-Dibromanilin ($NH_2:Br:Br = 1:2:5$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Dibromnitrobenzol (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 180). — Schmelzp.: 51—52°.

Tribromanilin $C_6H_4Br_3N = C_6H_2Br_3.NH_2$. 1. (a-)Benachbartes Tribrom-

anilin ($NH_2 : Br_3 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Bei der Reduktion von (v-)Tribrom-(a-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 112°) (KÖRNER, *J.* 1875, 311). — Krystalle. Schmilzt nicht bei 130°, zersetzt sich in höherer Temperatur. Verbindet sich leicht mit Säuren (Unterschied von s-Tribromanilin).

2. Symmetrisches (gewöhnliches) Tribromanilin ($NH_2 : Br_3 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von Anilin (FRITZSCHE, *A.* 44, 291; HOFMANN, *A.* 53, 50), p- oder o-Bromanilin (KÖRNER, *J.* 1875, 342). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit HBr auf 190°, neben (a-)m-Dibromanilin (BAUMHAUER). — *Darstellung.* Man tröpfelt Brom in eine eisessigsaure Anilinlösung (SILBERSTEIN, *J. pr.* [2] 27, 101). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 118° (KÖRNER); 119—120° (FITTIG, BÜCHNER, *A.* 188, 26); 116,25° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Siedet unzersetzt bei 300° (FRITZSCHE). Giebt mit Salpetrigäther s-Tribrombenzol und beim Austausch von NH_2 gegen Br a-Tetrabrombenzol. Liefert beim Erhitzen mit konc. Salpetersäure viel Dibromdinitromethan und daneben Bromanil, a-Tetrabrombenzol, Pikrinsäure und Oxalsäure. Lässt man die Salpetersäure auf eine eisessigsaure Lösung von Tribromanilin einwirken, so entstehen dieselben Produkte, anfangs aber erst Dibromnitranilin (Schmelzp.: 206°) (LOSANITSCH, *B.* 15, 472). Liefert mit salpetriger Säure, in Gegenwart von Alkohol, Tribromdiazobenzolnitrat und Hexabromdiazoamidobenzol. — $C_6H_4Br_3N.HCl$. Fällt in kleinen Nadeln aus beim Einleiten von HCl in eine Benzollösung von Tribromanilin (GATTERMANN, *B.* 16, 636). Verliert schon an der Luft die meiste Säure. — $C_6H_4Br_3N.HBr$. Kleine Nadeln (BÖTTCHER). Schmilzt bei 190° unter theilweisem Zerfall in seine Komponenten. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Giebt an Wasser sofort alle Säure ab.

a-Tetrabromanilin $C_6H_3Br_4N = C_6HBr_4.NH_2$ ($NH_2 : Br_4 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Bromanilin oder von p-Dibromanilin (KÖRNER, *J.* 1875, 343; WURSTER, NÖLTING, *B.* 7, 1564). Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom und Eisenbromid auf 140° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 160). $6C_6H_5.NO_2 + 12Br = 2C_6H_3Br_4N + 4C_6H_4Br(NO_2) + 4H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 115,3° (K.), 116—117° (W., N.). Giebt mit Salpetrigäther a-Tetrabrombenzol.

Pentabromanilin $C_6H_2Br_5N = C_6Br_5.NH_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von (s-)m-Dibromanilin (Schmelzp.: 56,5°) (KÖRNER, *J.* 1875, 344). — Nadeln. Schmelzp.: 222°. Wird von Salpetrigäther unter gewöhnlichem Druck nicht angegriffen.

o-Chlor-p-Bromanilin $C_6H_5ClBrN = C_6H_3ClBr.NH_2$ ($NH_2 : Cl : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Bromanilin, bei heftiger Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf p-Bromnitrobenzol (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 312; FITTIG, BÜCHNER, *A.* 188, 14); beim Chloriren von p-Bromanilin (F., B.). — Zolllange Prismen. Schmelzp.: 69—69,5°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. — $C_6H_5ClBrN.HCl$.

Dichlor-p-Bromanilin $C_6H_4Cl_2BrN = C_6H_2Cl_2Br.NH_2$ ($NH_2 : Cl : Br : Cl = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Chloriren von p-Bromanilin (FITTIG, BÜCHNER, *A.* 188, 22). — Krystalle. Schmelzp.: 93,5°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Chlordibromanilin $C_6H_4ClBr_2N = C_6H_2ClBr_2.NH_2$. 1. o-Chlor-m-Dibromanilin ($NH_2 : Cl : Br : Br = 1:2:4:6$). *Darstellung.* Durch Versetzen von salzsaurem o-Chloranilin mit Bromwasser (LANGER, *A.* 215, 115). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, Ligroïn und Aether.

2. p-Chlor-m-Dibromanilin ($NH_2 : Br : Cl : Br = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Chloranilin (HOFMANN, *A.* 53, 38). — Indifferente Krystalle.

Trichlordibromanilin $C_6H_2Cl_3Br_2N = C_6Cl_3Br_2.NH_2$ (= $NH_2 : Cl : Br : Cl : Br : Cl$). *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von (s-)m-Dibromanilin (LANGER, *A.* 215, 119). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 238,5°.

m-Chlortribromanilin $C_6H_3ClBr_3N = C_6HClBr_3.NH_2$ ($NH_2 : Cl : Br_3 = 1:3:2:4:6$). *Darstellung.* Durch Versetzen von salzsaurem m-Chloranilin mit Bromwasser (LANGER, *A.* 215, 112). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123,5°. Leicht löslich in kochendem Alkohol und Ligroïn.

Dichlortribromanilin $C_6H_2Cl_2Br_3N = C_6Cl_2Br_3.NH_2$ (= $NH_2 : Br : Cl : Br : Cl : Br$). *Darstellung.* Durch Versetzen einer salzsauren Lösung von (s-)m-Dichloranilin mit Bromwasser (LANGER, *A.* 215, 122). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 219,5°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem.

Jodanilin $C_6H_6JN = C_6H_4J.NH_2$. 1. m-Jodanilin. *Bildung.* Durch Reduktion von m-Jodnitrobenzol (GRIESS, *Z.* 1866, 218). — Blättchen. Schmelzp.: 25°.

2. p-Jodanilin. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf Anilin (HOFMANN, *A.* 67, 61). Durch Reduktion von p-Jodnitrobenzol (GRIESS, *Z.* 1866, 218; KEKULÉ, *Z.* 1866, 687). — *Darstellung.* Man kocht p-Jodacetanilid mit koncentrirter Salzsäure (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 108). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 60°. Fällt Thon-

erdelösung, aber nicht Zink- oder Eisenoxydlösung. Beim Erhitzen mit Aethyljodid entstehen Aethyl- und Diäthylanilin, neben freiem Jod (HOFMANN, *J.* 1864, 421). Mit Chlor oder Brom entsteht Trichlor-, resp. Tribromanilin.

Salze: HOFMANN. — $C_6H_6JN.HCl$. — $(C_6H_6JN.HCl)_2PtCl_4$. — $(C_6H_6JN)_2.H_2SO_4$. — $(C_6H_6JN)_2.C_2H_2O_4$.

Dasselbe Jodanilin soll aus Anilin und Jodcyan entstehen, nur wird dafür der Schmelzpunkt 83° angegeben (RABE, *B.* 10, 1717).

m-Dijodanilin $C_6H_5J_2N = C_6H_3J_2.NH_2$ ($NH_2 : J : J = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln der Verbindung $C_6H_5NH.HgCl$ mit alkoholischem Jod (RUDOLPH, *B.* 11, 78). Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlorjod in eine essigsaure Lösung von Anilin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 109). — Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Verbindet sich mit Säuren; die Salze werden aber schon durch kaltes Wasser zerlegt. Giebt mit Salpetrigäther m-Dijodbenzol. — Salze: RUDOLPH. — $C_6H_5J_2N.HCl$. — $(C_6H_5J_2N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_6H_5J_2N.HNO_3$. — $(C_6H_5J_2N)_3.2H_2SO_4$.

s-Trijodanilin $C_6H_4J_3N = C_6H_2J_3.NH_2$ ($NH_2 : J : J : J = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* 3 Mol. Chlorjod werden in eine salzsaure Anilinlösung geleitet (STENHOUSE, *A.* 134, 213; MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 111). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 185,5°. Ziemlich löslich in kochendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem.

Nitranilin $C_6H_6N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).NH_2$. 1. o-Nitranilin. *Bildung.* Entsteht, neben p-Nitranilin, beim Nitriren von Acetanilid; aus o-$C_6H_4Br(NO_2)$ und alkoholischem Ammoniak bei 180° (WALKER, ZINCKE, *B.* 5, 114). Aus o-Nitranisol $C_6H_4(NO_2).OCH_3$ und Ammoniak bei 190—200° (SALKOWSKI, *A.* 174, 278). Bei 16stündigem Erhitzen von je 12 g o-Nitrophenol mit 20 ccm wässerigem NH_3 auf 160—170° (MERZ, RIS, *B.* 19, 1751). Durch Reduktion von o-Dinitrobenzol (RINNE, ZINCKE, *B.* 7, 1374). Beim Erhitzen von 1 Thl. o-Nitranilinsulfonsäure mit 10 Thln. koncentrirter Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) auf 170—180° (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 295). — *Darstellung.* Man destillirt o-Benznitranilid mit der theoretischen Menge Kalilauge (LELLMANN, *A.* 221, 6). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 71,5° (KÖRNER). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heiſsem, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und sehr leicht in Aether. — $C_6H_6N_2O_2.HCl$. Blättchen. Giebt an Wasser oder Alkohol alle Säure ab; ebenso beim Erhitzen für sich auf 155° (LELLMANN, *A.* 221, 16). Unlöslich in Benzol und Ligroïn.

2. m-Nitranilin. *Bildung.* Bei partieller Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Schwefelammonium (MUSPRATT, HOFMANN, *A.* 57, 215) oder mit (3 Mol.) $SnCl_2$ (mit Salzsäuregas gesättigt) (ANSCHÜTZ, HEUSLER, *B.* 19, 2161). Entsteht, neben p-Nitranilin, beim Versetzen einer Lösung von Anilin in viel Vitriolöl mit (1 Mol.) rauchender Salpetersäure, vermischt mit Vitriolöl (HÜBNER, *A.* 208, 299). — *Darstellung.* Siehe p-Nitranilin. Man übergieſst 10 Thle. m-Dinitrobenzol mit 30 Thln. Alkohol (von 90°), giebt 5 g koncentrirtes Ammoniak hinzu und leitet unter zeitweisem Erwärmen Schwefelwasserstoff ein, bis eine Gewichtszunahme um 6 Thle. erfolgt. Dann fällt man mit Wasser und entzieht dem Niederschlage, durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, das m-Nitranilin. Die salzsaure Lösung wird mit NH_3 gefällt und der Niederschlag aus kochendem Wasser umkrystallisirt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 44). — Lange, gelbe Nadeln. Rhombische Krystalle (CALDERON, *J.* 1880, 370). Schmelzp.: 109,9° (KÖRNER); 114° (HÜBNER, *A.* 208, 298). Siedep.: 285° (M., H.). Spec. Gew. = 1,430 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Schmeckt brennend süſs. Löslich bei 18,5° in 600 Thln. Wasser. Wird durch Kochen mit Natron nicht zerlegt (WAGNER, *B.* 7, 77). Fällt keine Metallsalze.

$C_6H_6N_2O_2 . HCl$. — $(C_6H_6N_2O_2 . HCl)_2 . PtCl_4$. — $C_6H_6N_2O_2 . HBr$. Gelbe Tafeln (STÄDEL, *B.* 16, 28). Leicht löslich in Wasser (STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1940). — $4C_6H_6N_2O_2 + AgNO_3$. Haarfeine, gelbe Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 124—125°. Giebt an kaltes Wasser alles Silbernitrat ab (MIXTER, *Am.* 1, 241). — $(C_6H_6N_2O_2)_2.C_2H_2O_4$.

3. p-Nitranilin. *Bildung.* Beim Nitriren von Aniliden (ARPPE, *A.* 93, 357: HOFMANN, *J.* 1860, 349). Aus p-Nitrophenolmethyläther (p-Nitranisol) $C_6H_4(NO_2).OCH_3$ und Ammoniak bei 190—200° (SALKOWSKY, *A.* 174, 281). Beim Erhitzen von p-Nitrophenol mit koncentrirtem, wässerigem NH_3 auf 160° (MERZ, RIS, *B.* 19, 1753). Durch Reduktion von p-Dinitrobenzol (ZINCKE, RINNE, *B.* 7, 871). Aus p-$C_6H_4Cl(NO_2)$ und Ammoniak (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 232). — *Darstellung.* Man kocht Acet-p-Nitranilid mit starker Salzsäure (WITT, *B.* 8, 144) oder mit Natronlauge (MELDOLA, *Soc.* 43, 428). — Anilinsulfat wird in viel kalter, koncentrirter Schwefelsäure gelöst und tropfenweise, bei starker Abkühlung, mit der berechneten Menge rauchender, ebenfalls mit H_2SO_4 stark verdünnter Salpetersäure zusammengebracht. Man fällt mit Eiswasser, neutralisirt mit Soda und destillirt: o- und m-Nitranilin gehen mit den Wasserdämpfen

über, p-Nitranilin bleibt zurück. Man krystallisirt die Basen aus Benzol (oder Wasser) um (HÜBNER, *A.* 208, 299). — Lange gelbe Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt monoklin (BODEWIG, *J.* 1879, 416). Schmelzp.: 147° (HÜBNER). Spec. Gew. = 1,424 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Löslich in 45 Thln. kochendem und in 1250 Thln. Wasser von 18,5° (ARPPE). Leicht löslich in Alkohol. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von o- und m-Nitranilin). Fast geschmacklos. Sehr schwache Base. Das salzsaure Salz wird durch Wasser völlig zerlegt. p- und o-Nitranilin verbinden sich nicht mit Aethyljodid (HOFMANN, *J.* 1863, 421). Beim Kochen von p-Nitracetanilid mit koncentrirter Natronlauge wird p-Nitrophenol gebildet (WAGNER, *B.* 7, 76).

Salze: ARPPE. — $C_6H_6N_2O_2.HCl$. Grofse Tafeln. — $C_6H_6N_2O_2.PtCl_4$. — $(C_6H_6N_2O_2)_2.HCl.PtCl_4$. — $(C_6H_6N_2O_2.HCl)_2.H_2SO_4$.

Dinitranilin $C_6H_5N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH_2$. 1. Benachbartes m-Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6$). *Bildung.* Aus dem Dinitroanisol (Schmelzp.: 116°) ($OCH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6$) und Ammoniak bei 130° (SALKOWSKY, *A.* 174, 273). Aus (v-)m-Dijodnitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 170—180° (KÖRNER, *J.* 1875, 345). — Lange gelbe Nadeln. Schmelzp.: 138°. 1 Thl. löst sich in 192 Thln. Alkohol von 95 % bei 21°. Giebt mit Salpetrigäther, bei 130° im Rohr, m-Dinitrobenzol (S.).

2. Unsymmetrisches op-(m-)Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Zerlegen von Dinitrosuccinanil (GOTTLIEB, *A.* 85, 24) oder besser Dinitracetanilid $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$ mit Kali (RUDNEW, *Z.* 1871, 202). Aus (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 233) oder besser (a-)Brom-m-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak (CLEMM, *J. pr.* [2] 1, 145). Aus Dinitroanisol $C_6H_3(NO_2)_2.OCH_3$ (Schmelzp.: 86—87°) und alkoholischem Ammoniak bei 120° (SALKOWSKY, *A.* 174, 263). — Gelbe, bläulich schimmernde, monokline Krystalle. Schmelzp.: 175° (R.); 182° (SCHAUMANN, *B.* 12, 1345). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem. 1000 Thle. Weingeist (von 88 %) lösen bei 18° 5,8 Thle. (RUDNEW); 1 Thl. löst sich in 132,6 Thln. Alkohol (von 95 %) bei 21° (SALKOWSKY, *A.* 174, 274). Verbindet sich nicht mit Säuren. Giebt mit Salpetrigäther m-Dinitrobenzol. Beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge tritt Spaltung in NH_3 und m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 114°) ein (WILLGERODT, *B.* 9, 979). Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht eine rothe Färbung (empfindliche Reaktion) (WILLGERODT, *B.* 10, 1686). Liefert mit alkoholischer Cyankaliumlösung Dinitroamidophenol ($OH : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$).

Trinitranilin (Pikramid) $C_6H_4N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$ ($NH_2 : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlortrinitrobenzol $C_6H_2Cl(NO_2)_3$ (PISANI, *A.* 92, 326) und auf Pikrinsäureäthyläther. — Dunkelgelbe, bläulich schimmernde, monokline Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 188°. Wird von Zinn und Salzsäure zu Triamidophenol reducirt (HEPP, *A.* 215, 350; vgl. SALKOWSKY, *A.* 174, 261). Salpetrigäther wirkt selbst bei 160° nicht ein (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 187). Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Pikrinsäure. Trinitranilin verbindet sich direkt mit (1 Mol.) Kohlenwasserstoffen (PALM, LIEBERMANN, *B.* 8, 378) und mit Basen (MERTENS, *B.* 11, 843).

Benzol-Trinitranilin $C_6H_6.C_6H_4N_4O_6$. Hellgelbe Prismen, die rasch an der Luft verwittern (M.).

Toluol-Trinitranilin $C_7H_8.C_6H_4N_4O_6$.

Anthracen-Trinitranilin $C_{14}H_{10}.C_6H_4N_4O_6$. Rothe Nadeln. Schmelzp.: 165—170° (LIEBERMANN, PALM, *B.* 8, 378).

Anilin-Trinitranilin $C_6H_5.NH_2 + C_6H_4N_4O_6$. Glänzende, dunkelrothe Prismen. Zersetzt sich theilweise beim Kochen mit Alkohol (M.). Schmelzp.: 123—125° (HEPP, *A.* 215, 359). Sehr unbeständig.

Chlornitranilin $C_6H_5ClN_2O_2 = C_6H_3Cl(NO_2).NH_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 98). 1. Derivate des o-Chloranilins. Beim Nitriren des o-Chloracetanilids (10 Thle. desselben werden in ein abgekühltes Gemisch von 15 Thln. Salpetersäure [spec. Gew. = 1,52] und 30 Thln. Schwefelsäure allmählich eingetragen; man fällt mit Schnee) bilden sich zwei Chlornitracetanilide, die man durch Destillation mit Natron zerlegt. Die überdestillirten Basen trennt man durch Ligroïn. Erst krystallisirt o-Chlor-m-Nitranilin.

a. o-Chlor-m-Nitranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 5$). Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 117—118° (B., K.). Giebt mit Salpetrigäther p-Chlornitrobenzol.

b. o-Chlor-p-Nitranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4$). Entsteht nur in kleiner Menge. — Giebt mit Salpetrigäther m-Chlornitrobenzol. Dieses Chlornitranilin wurde nicht rein dargestellt. Es ist daher möglich, dafs es identisch ist mit dem Produkte der Einwirkung von (alkoholischem) Ammoniak auf o-Dichlornitrobenzol ($Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4$) bei 210°. Das auf diese Art dargestellte Chlornitranilin bildet hellgelbe Nadeln,

die bei 104—105° schmelzen; beim Behandeln mit Salpetrigäther liefert es m-Chlornitrobenzol.

2. Derivate des m-Chloranilins. Beim Nitriren von m-Chloracetanilid (in der beim o-Chloracetanilid angegebenen Weise) entstehen ebenfalls zwei Chlornitraniline. Man spaltet die Acetylderivate durch Erhitzen mit Ammoniak auf 160° und trennt die Basen durch Destillation mit Wasserdampf. Das m-Chlor-o-Nitranilin verflüchtigt sich allein.

a. m-Chlor-o-Nitranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 = 1:3:6$). Entsteht auch aus m-Dichlornitrobenzol ($Cl : Cl : NO_2 = 1:3:6$) (Schmelzp.: 33°) mit alkoholischem Ammoniak bei 160° (KÖRNER, *J.* 1875, 351) und aus Chlor-o-Dinitrobenzol ($NO_2 : NO_2 : Cl = 1:2:4$) (Schmelzp.: 39°) und Ammoniak (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 1826). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Giebt mit Salpetrigäther p-Chlornitrobenzol. Durch Reduktion kann daraus o-Phenylendiamin erhalten werden.

b. m-Chlor-p-Nitranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 = 1:3:4$). Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 156—157° (BL., K.). Giebt mit Salpetrigäther o-Chlornitrobenzol.

3. Derivat des p-Chloranilins. p-Chlor-o-Nitranilin ($NH_2 : NO_2 : Cl = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Chloracetanilid; aus p-Dichlornitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 100° (KÖRNER, *J.* 1875, 351). — Orangerothe, flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 115°. Giebt mit Salpetrigäther m-Chlornitrobenzol und durch Reduktion und Behandlung mit Natriumamalgam o-Phenylendiamin.

Chlordinitranilin $C_6H_4ClN_3O_4 = C_6H_2Cl(NO_2)_2.NH_2$ ($NH_2 : NO_2 : Cl : NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus p-Dichlor-α-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 104°) und alkoholischem Ammoniak (KÖRNER, *J.* 1875, 352). Beim Chloriren von (v-)m-Dinitranilin (Schmelzp.: 138°); aus β-Chlordinitrophenolmethyläther ($OCH_3 : NO_2 : Cl : NO_2 = 1:2:4:6$) (Schmelzp.: 65,4°) und Ammoniak (KÖRNER). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 144,7°. Geht beim Erwärmen mit Kalilauge rasch in Chlordinitrophenol über.

Dichlornitranilin $C_6H_4Cl_2N_2O_2 = C_6H_2Cl_2(NO_2).NH_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 221). 1. Derivate des o-Dichloranilins. a. Symmetrisches o-Dichlornitranilin ($NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Aus a-Trichlor-(s-)Nitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 200°. Beim Nitriren von (a-)o-Dichloracetanilid, neben einer isomeren Verbindung. Man trennt beide Acetylderivate durch Alkohol; jenes des o-Dichlor-(s-)Nitroanilins ist darin weniger löslich. Die Acetylderivate werden durch Erwärmen mit konc. Schwefelsäure gespalten (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 225). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 175°. Beim Austausch von NH_2 gegen Cl entsteht a-Trichlor-(s-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 58°). Liefert mit Äthylnitrit (a-)o-Dichlornitrobenzol.

b. Benachbartes o-Dichloranilin (?) ($NH_2 : NO_2 : Cl : Cl = 1:2\,(?):3:4$). *Bildung.* Beim Nitriren von o-Dichloracetanilid (B., K., *A.* 196, 226). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 95—96°.

c. Benachbartes (v-)o-Dichlornitranilin ($NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1:2:3:6$). *Bildung.* Aus v-Trichlor-(v-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 55—56°) und alkoholischem Ammoniak bei 210° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 221. — Hellgelbe Krystallnadeln. Schmelzp.: 162—163°. Giebt mit Salpetrigäther o-Dichlor-(a-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 43°).

2. Derivate des m-Dichloranilins. a. (s-)m-Dichlor-o-Nitranilin ($NH_2 : NO_2 : Cl : Cl = 1:2:3:5$). *Bildung.* Siehe (s-)m-Dichlor-p-Nitrobenzol (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 228. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 79°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dichlornitrobenzol (Schmelzp.: 33°).

b. mm-Dichlor-p-Nitranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Chloracetanilid, neben dem o-Derivat. Man trennt das Gemenge durch CS_2, worin sich nur m-Dichlor-o-Nitroacetanilid löst (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 227). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 170—171°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dichlor-v-Nitrobenzol (Schmelzp.: 71°).

c. (a-)m-Dichlor-o-Nitranilin ($NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Nitriren von (a-)m-Dichloracetanilid ($NH_2 : Cl : Cl = 1:2:4$) (WITT, *B.* 7, 1603), oder Chloriren von p-Chlor-o-Nitroacetanilid ($NH_2 : NO_2 : Cl = 1:2:4$) (WITT, *B.* 8, 820); das Acetylderivat wird mit Salzsäure auf 150—180° erhitzt. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von o-Nitranilin in konc. HCl (LANGER, *A.* 215, 111). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Giebt mit Salpetrigäther m-Dichlor-(s-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 64—65°).

d. (v-)m-Dichlor-p-Nitranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Chloriren von p-Nitranilin (KÖRNER, *J.* 1875, 323; WITT, *B.* 8, 143). — Citronengelbe, kurze Nadeln. Schmelzp.: 188°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dichlor-(s-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 64—65°).

3. Derivate des p-Dichloranilins. a. Symmetrisches p-Dichlornitroanilin ($NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Dichloracet-

anilid entstehen zwei Dichlornitroacetanilide, welche sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Benzol trennen lassen. Das darin leichter lösliche Acetylderivat entspricht dem p-Dichlor-(s-)Nitranilin. Die Anilide werden durch Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure auf 100° gespalten (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 224). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 153°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Essigsäure (von 50%), fast gar nicht in Ligroïn. Beim Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor entsteht a-Trichlor-(s-)Nitrobenzol.

b. Benachbartes p-Dichlornitranilin ($NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 5 : 6$). *Bildung.* Entsteht, neben dem (s-)Derivat, beim Nitriren von p-Dichloracetanilid (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 222). Aus p-Dichlor-β-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 150—160° (?) (KÖRNER, *J.* 1875, 352). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 67—68°. Sehr leicht löslich in Alkohol, kaum in kaltem Ligroïn. Giebt mit Salpetrigäther p-Dichlornitrobenzol. Durch Einführung von Chlor an die Stelle von NH_2 entsteht a-Trichlor-(v-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 88—89°).

Dichlordinitranilin $C_6H_3Cl_2N_3O_4 = C_6HCl_2(NO_2)_2.NH_2$ ($NH_2 : NO_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2$ (?) $: 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Eintragen von (a-)o-Dichloracetanilid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), neben zwei isomeren Dichlornitroacetaniliden. Aus der alkoholischen Lösung des Gemenges krystallisiren zunächst die Dichlormononitroacetanilide aus (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 227). Das Acetylderivat wird durch Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure zerlegt. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 127—128°.

Trichlornitranilin $C_6H_3Cl_3N_2O_2 = C_6HCl_3(NO_2).NH_2$. 1. Trichlor-o-Nitranilin (?) ($NH_2 : NO_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2$ (?) $: 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Nitriren von (a-)Trichloracetanilid (Schmelzp.: 184—185°) (BEILSTEIN, KURATOW, *A.* 196, 235). Um die Acetylgruppe zu eliminiren, wird das Acetylderivat mit Salzsäure auf 100° erhitzt. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124°.

2. Trichlor-m-Nitranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$). Beim Einleiten von lufthaltigem Chlor in eine Lösung von m-Nitranilin in konc. HCl (LANGER, *A.* 215, 109). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 98°.

Bromnitranilin $C_6H_5BrN_2O_2 = C_6H_3Br(NO_2).NH_2$. 1. Derivat des o-Bromanilins. o-Brom-p-Nitranilin ($NH_2 : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Nitriren von o-Bromacetanilid; aus o-Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 58,6°) und alkoholischem Ammoniak bei 190° (KÖRNER, *J.* 1875, 350). Beim Bromiren von p-Nitrobenzanilid (HÜBNER, *B.* 10, 1709). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 104,5°. Giebt mit Salpetrigäther m-Bromnitrobenzol. Geht durch totale Reduktion in p-Phenylendiamin über.

2. Derivat des m-Bromanilins. m-Brom-(a-)o-Nitranilin ($NH_2 : Br : NO_2 = 1 : 3 : 6$). Aus m-Dibromnitrobenzol (Schmelzp.: 61,6°) und alkoholischem Ammoniak bei 160° (WURSTER, *B.* 6, 1542; KÖRNER, *J.* 1875, 348); aus Brom-o-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 56,4°) und alkoholischem Ammoniak bei 180° (KÖRNER, *J.* 1875, 333). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 151,4°. Giebt mit Salpetrigäther p-Bromnitrobenzol. Bei totaler Reduktion entsteht o-Phenylendiamin. Bei längerem Stehen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) wird ein bei 81,4° schmelzendes Bromdinitrophenol gebildet.

3. Derivate des p-Bromanilins. a. p-Brom-o-Nitranilin ($NH_2 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Bromacetanilid oder von p-Bromanilin (in eisessigsaurer Lösung) (HÜBNER, *A.* 209, 357). Beim Erhitzen von p-Dibromnitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak auf 200—210° (MEYER, WURSTER, *A.* 171, 59). Aus p-Chlorbromnitrobenzol (Schmelzp.: 68,6°) und Ammoniak (KÖRNER, *J.* 1875, 328). — Lange, orangegelbe Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 111,4° (KÖRNER). Leicht löslich in kochendem Wasser und in Salzsäure. Bei 20° löst sich 1 Thl. in 7171 Thln. Wasser und bei 21° in 9,6 Thln. Alkohol (HÜBNER). Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Salpetrigäther m-Bromnitrobenzol. Bei der Reduktion und Elimination des Broms entsteht o-Phenylendiamin.

b. p-Brom-m-Nitranilin ($NH_2 : NO_2 : Br = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Thl.) p-Bromanilin in 10 Thln. Vitriolöl mit der Lösung von (1 Mol.) koncentrirter Salpetersäure in Vitriolöl (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 266). — Platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Liefert mit Brom Tribrom-m-Nitroanilin.

Bromdinitranilin $C_6H_4BrN_3O_4 = C_6H_2Br(NO_2)_2.NH_2$. 1. (a-)Brom-m-Dinitranilin ($NH_2 : NO_2 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Dinitranilin (KÖRNER, *J.* 1875, 350) oder beim Erhitzen von Dinitromethylanilin mit Eisessig und Brom (LEYMANN, *B.* 15, 1234). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 144° (K.); 153—154° (L.). Wird von Salpetrigäther nicht verändert. Zerfällt beim Kochen mit Kali in NH_3 und Bromdinitrophenol (Schmelzp.: 118,2°).

2. Bromdinitranilin (?). *Bildung.* Aus m-Dibromdinitrobenzol und alkoho-

lischem Ammoniak (KÖRNER, *J.* 1875, 333). — Lange, flache, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 178,4°.

3. p-Bromdinitranilin. *Bildung.* Aus p-Dibrom-β-Dinitrobenzol und alkoholischem Ammoniak bei 100° (AUSTEN, *B.* 9, 919). — Orangerothe Schuppen. Schmelzp.: 160°.

Dibromnitranilin $C_6H_4Br_2N_2O_2 = C_6H_2Br_2(NO_2).NH_2$. 1. Derivat des (a-)m-Dibromanilins ($NH_2 : Br : Br : NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Nitriren von (gewöhnlichem) m-Dibromacetanilid und Zerlegen des Nitroproduktes durch Ammoniak bei 150° (REMMERS, *B.* 7, 349). Beim Bromiren von o-Nitranilin; aus Dibrom-o-Nitroanisol oder Tribromnitrobenzol (Schmelzp.: 119,5°) und alkoholischem Ammoniak (KÖRNER, *J.* 1875, 347). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 127,3°. Giebt mit Salpetrigäther m-Dibrom-(s-)Nitrobenzol.

2. Derivat des (v-)m-Dibromanilins ($NH_2 : Br : NO_2 : Br = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Nitranilin (WURSTER, NÖLTING, *B.* 7, 1564). Aus (v-)Tribromnitrobenzol (Schmelzp.: 112°) und alkoholischem Ammoniak bei 150°; aus Dibrom-p-Nitroanisol ($OCH_3 : Br : NO_2 : Br = 1:2:4:6$) und alkoholischem Ammoniak (KÖRNER, *J.* 1875, 346). Bei kurzem Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von s-Tribromanilin mit koncentrirter Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 15, 474). — Lange, dünne, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 202,5° (K.); 206—207° (LOSANITSCH). Giebt mit Salpetrigäther m-Dibrom-(s-)Nitrobenzol. Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht (v-)Tribromnitrobenzol (Schmelzp.: 112°).

3. Derivat des p-Dibromanilins. *Bildung.* Aus p-Dibrom-α-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 159°) und alkoholischem Ammoniak bei 100° (AUSTEN, *B.* 9, 622). — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 75°. Giebt mit Isoamylnitrit p-Dibromnitrobenzol.

Tribromnitranilin $C_6H_3Br_3N_2O_2 = C_6HBr_3(NO_2).NH_2$. 1. Tribrom-m-Nitranilin ($NH_2 : Br : NO_2 : Br : Br = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Nitranilin (KÖRNER, *J.* 175, 347). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von p-Brom-m-Nitranilin mit überschüssigem Brom (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 266). — Grünlich-gelbe, leicht in Alkohol lösliche Nadeln. Schmelzp.: 102,5°. Giebt mit Salpetrigäther s-Tribromnitrobenzol. Wahrscheinlich entsteht dasselbe Tribromnitranilin bei der Einwirkung von Brom auf m-Diazoamidonitrobenzol (GRIESS, *Phil. Trans.* 3 [1864] 709). $C_{12}H_9(NO_2)_2N_3 + 8Br = C_6H(NO_2)Br_3.NH_2 + C_6H_4(NO_2)N_2.Br_3 + 2HBr$.

2. (s-)Tribromnitranilin ($NH_2 : Br : NO_2 : Br : Br = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* (s-)Tribromacetanilid wird mit rauchender Salpetersäure mäßig erwärmt und das Produkt mit Ammoniak auf 180—200° erhitzt (REMMERS, *B.* 7, 351). — Breite, gelbe Nadeln, schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.: 214—215°. Theoretisch sollte dieses Tribromnitranilin mit jenem aus m-Nitranilin identisch sein. Die Angaben von KÖRNER und REMMERS deuten aber auf ganz verschiedene Körper.

3. (v-)Tribromnitranilin ($NH_2 : Br : Br : Br : NO_2 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Einleiten von Brom in m-Bromnitranilin (Schmelzp.: 151,4°) (KÖRNER, *G.* 4, 364). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 161,4°. Giebt mit Salpetrigäther (v-)Tribrom-(a-)Nitrobenzol (Schmelzp.: 112°).

Chlorbromnitranilin $C_6H_4ClBrN_2O_2 = C_6H_2ClBr(NO_2).NH_2$ ($NH_2 : NO_2 : Cl : Br = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Chlor-o-Nitranilin (Schmelzp.: 116,4°) (KÖRNER, *J.* 1875, 352). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 106,4°. Giebt mit Salpetrigäther symmetrisches Chlorbromnitrobenzol.

Jodnitranilin $C_6H_5JN_2O_2 = C_6H_3J(NO_2).NH_2$. 1. Derivat des o-Jodanilins ($NH_2 : J : NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorjod in eine Lösung von p-Nitranilin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 113). — Gelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 105,5°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

2. Derivat des m-Jodanilins ($NH_2 : J : NO_2 = 1:3:6$). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Dijodnitrobenzol (Schmelzp.: 168,4°) mit alkoholischem Ammoniak auf 170° (KÖRNER, *J.* 1875, 353). — Große, stahlblaue Blätter. Schmilzt nicht bei 220°. Wird durch Salpetrigäther nicht angegriffen.

3. Derivat des p-Jodanilins ($NH_2 : NO_2 : J = 1:2:4$). *Bildung.* Bei gelindem Erhitzen einer Lösung von p-Jodacetanilid in Eisessig mit koncentrirter Salpetersäure (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 109). — Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

Dijodnitranilin $C_6H_4J_2N_2O_2 = C_6H_2J_2(NO_2).NH_2$. 1. Dijod-m-Nitranilin ($NH_2 : J : J : NO_2 = 1:2:4:3$). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorjod in eine salzsaure Lösung von m-Nitroanilin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 112). — Lange, feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145,5°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Essigäther.

2. Dijod-p-Nitranilin ($NH_2 : J : NO_2 : J = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlorjod in eine Lösung von p-Nitranilin in Chloroform (MICHAEL, NORTON). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen mit blauem Reflex. Schmelzp.: 243—244°. Wenig löslich in kochendem Alkohol.

Anilinderivate entstanden durch Einführung von Alkoholradikalen in die Amidogruppe. Die Einwirkung der Alkyljodide auf Anilin erfolgt genau wie bei den Basen der Fettreihe. Es entstehen sekundäre [z. B. $C_6H_5.NH(CH_3)$], tertiäre [z. B. $C_6H_5.N(CH_3)_2$] und schliefslich Ammoniumbasen [z. B. $C_6H_5.N(CH_3)_3J$] von durchaus analogen Eigenschaften, wie die entsprechenden Derivate der Fettreihe. Aufserdem entstehen aber Alkylderivate durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Alkoholen auf 280°, ein Verfahren, das ganz allgemein im Grofsen angewendet wird. $C_6H_5.NH_2.HCl + CH_3.OH = C_6H_5.NH(CH_3).HCl + H_2O$. Viel rascher und bei niederer Temperatur erfolgt die Einführung der Alkoholradikale, wenn man, statt der salzsauren Salze, die Hydrobromide des Anilins u. s. w. mit Alkoholen erhitzt (STÄDEL, REINHARDT, *B.* 16, 29). Eingehende Untersuchungen von HOFMANN und MARTIUS (*B.* 4, 742) haben nun gezeigt, dass beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 280—300° nicht blos Methyl- und Dimethylanilin gebildet werden, sondern dass daneben eine Wanderung der Methylgruppen aus der Seitenkette in den Kern eintritt. Es wurden nämlich aufserdem noch Dimethyltoluidin $C_6H_4(CH_3).N(CH_3)_2$, Dimethylxylidin $C_6H_3(CH_3)_2.N(CH_3)_2$, Dimethylcumidin $C_6H_2(CH_3)_3.N(CH_3)_2$ und Dimethylcymidin $C_6H(CH_3)_4.N(CH_3)_2$ gebildet. Ferner wurden eine nicht flüchtige, zweisäurige Base $C_{19}H_{26}N_2$ (*B.* 6, 345) und Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ isolirt. Erhitzt man das Jodid des Trimethylphenyliumjodids $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 220—230°, so werden zwei Dimethyltoluidine $C_6H_4(CH_3).N(CH_3)_2$, Methylxylidin $C_6H_3(CH_3)_2.NH(CH_3)$ und Dimethylxylidin $C_6H_3(CH_3)_2.N(CH_3)_2$ gebildet. Erhitzt man das Jodid $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 335°, so entsteht hauptsächlich Cumidin $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$ (HOFMANN, *B.* 5, 704). Ganz ebenso geht salzsaures Aethylanilin $C_6H_5.NH(C_2H_5).HCl$ beim Erhitzen auf 300—330° in Amidoäthylbenzol $C_6H_4(C_2H_5).NH_2$ über, und salzsaures Isoamylanilin in Amidoisoamylbenzol $C_6H_4(C_5H_{11}).NH_2$ (HOFMANN, *B.* 7, 526). Salzsaures Xylidin $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2.HCl$ liefert, beim Erhitzen mit Holzgeist, auf 250—300° hauptsächlich Cumidin $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$ (HOFMANN, *B.* 13, 1730). Diese Wanderung der Methylgruppen ist so aufzufassen, dass z. B. Trimethylphenyliumjodid in der Hitze zunächst in Dimethylanilin und Methyljodid zerfällt, und diese Körper dann unter Bildung von Methyltoluidin auf einander reagiren (MICHAEL, *B.* 14, 2107). $C_6H_5.N(CH_3)_3J = C_6H_5.N(CH_3)_2 + CH_3J = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2 + HJ = CH_3.C_6H_4.NH(CH_3) + CH_3J = (CH_3)_2.C_6H_3.NH(CH_3) + HJ$ . . .

Die primären aromatischen Basen verbinden sich, in der Wärme, mit Citrakonsäure, unter Wasseraustritt, zu alkylirten Amiden der Citrakonsäure, sekundäre und tertiäre Basen aber nicht (MICHAEL, *B.* 19, 1390). Kocht man z. B. eine wässerige Citrakonsäurelösung einige Zeit mit einem Gemisch aus Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin, so entsteht Citrakonanilsäure. Unterwirft man nun das Gemenge der Destillation, so entweichen Methyl- und Dimethylanilin mit den Wasserdämpfen, während das Anilin als Citrakonanilsäure zurück bleibt (Trennung primärer Basen von den sekundären und tertiären).

Die sekundären Basen [$C_6H_5.NH(C_2H_5),C_6H_5.NH(C_5H_{11})$ . . .] geben mit Salz- oder Schwefelsäure keine krystallisirten Salze, während primäre Basen [$C_6H_4(C_2H_5).NH_2$] mit diesen Säuren gut krystallisirte Salze liefern (HOFMANN, *B.* 7, 527). Die sekundären Basen geben mit Säurechloriden Säurederivate, die tertiären nicht (Unterschied und Trennung der sekundären von den tertiären Basen).

Gegen salpetrige Säure verhalten sich die Alkylderivate des Anilins zum Theil ähnlich wie die sekundären Basen der Fettreihe. Genau wie diese liefern nämlich auch die sekundären Basen der aromatischen Reihe Nitrosoderivate. $C_6H_5.NH(CH_3) + HNO_2 = C_6H_5.N(NO)(CH_3) + H_2O$. Während aber die tertiären Basen der Fettreihe von salpetriger Säure nur schwer oder gar nicht angegriffen werden, erfolgt bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf tertiäre, aromatische Basen eine Vertretung des Wasserstoffes im Kerne durch NO. Die hierbei gebildeten Produkte gehören der p-Reihe an. $C_6H_5.N(CH_3)_2 + HNO_2 = C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + H_2O$. Doch ist zu bemerken, dass diese Reaktion bisher nur bei solchen Basen gelungen ist, in welchen der Wasserstoff der Amidgruppe durch Alkyle der Fettreihe vertreten ist, wie z. B. beim Dimethylanilin, Diäthylendiphenyldiamin $(C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2$, aber nicht beim Triphenylamin $N(C_6H_5)_3$.

Gleich wie die Ammoniumbasen der Fettreihe verbinden sich auch die tertiären und Ammoniumbasen der Anilinreihe mit Jod (und HJ) zu Superjodiden, nicht aber die sekundären Basen und die primären (Anilin u. s. w.) selbst. Doch auch die Nitrosoderivate der sekundären Basen und die Nitroderivate der tertiären liefern keine Super-

jodide. Da sich auch die Säureanilide in gleicher Weise verhalten, so scheint es, dass die Gegenwart eines negativen Radikals die Bildung von Superjodiden verhindert (DAFERT, *M.* 4, 510).

Monoamine. **Methylanilin** $C_7H_9N = C_6H_5.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus Anilin und Methyljodid (HOFMANN, *A.* 74, 150). Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 280° (POIRRIER, CHAPPAT, *J.* 1866, 903). — *Darstellung.* 100 Thle. Anilin, 120 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und 38 Thle. Holzgeist werden auf 200° erhitzt. — 40 Thle. salzsaures Anilin, 60 Thle. Anilin und 35 Thle. Holzgeist werden 2 Stunden lang auf 200° und dann 10 Stunden lang auf 235—240° erhitzt. Die in Freiheit gesetzten Basen bestehen aus Anilin, Mono- und Dimethylanilin. Man versetzt sie so lange mit verdünnter H_2SO_4, als noch krystallisirendes Anilinsulfat ausfällt, das man von Zeit zu Zeit abfiltrirt und abpresst. Die flüssigen Basen (sammt der Sulfatlösung) werden mit Kali behandelt und die freien Basen mit Acetylchlorid übergossen. Man gießt in Wasser und filtrirt das ausgeschiedene Methylacetanilid ab. Eine weitere Menge desselben wird durch Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether gewonnen. Man zerlegt das Anilid durch Kochen mit starker Salzsäure (HOFMANN, *B.* 7, 523).

Das Maximum an Dimethylanilin erhält man bei Anwendung der theoretischen Menge salzsauren Anilins und Holzgeist. Steigert man die Menge des Holzgeistes, so nimmt die Menge an Dimethylanilin ab, und steigt jene des Trimethylphenyliumchlorids. Die Gegenwart von Aceton im Holzgeist vermindert die Ausbeute an Dimethylanilin und liefert ein Produkt, das mehr oder weniger untauglich zur Fabrikation von Methylanilinviolett ist (KRÄMER, GRODZKY, *B.* 13, 1006). — Um Mono- von Dimethylanilin zu trennen, ist es bequemer, das Gemenge mit Essigsäureanhydrid zu behandeln und durch Destillation das unangegriffene Dimethylanilin zu entfernen (HOFMANN, *B.* 10, 592). Oder, man versetzt die nicht zu koncentrirte salzsaure Lösung der Basen, bei guter Abkühlung, mit Natriumnitrit. Es fällt Nitrosomethylanilin ölig nieder, während salzsaures Diazobenzol (aus Anilin) und salzsaures Nitrosodimethylanilin in Lösung bleiben. Das Nitrosomethylanilin wird mit Aether ausgezogen und durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (Essigsäure und Eisen) wieder in Methylanilin übergeführt (NÖLTING, BYASSON, *B.* 10, 795; FISCHER, *B.* 8, 1641). Man erhitzt 2—3 Stunden lang auf 130° ein Gemenge von 4 Thln. Acetanilid, 1 Thl. Natrium und 25 Thln. Xylol. Die gebildete Natriumverbindung wird mit etwas mehr als der theoretischen Menge Methyljodid übergossen, digerirt und dann das Xylol abdestillirt. Das entstandene Methylacetanilid zerlegt man durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali (HEPP, *B.* 10, 328). — Methylanilin ist flüssig. Siedep.: 190—191°; spec. Gew. = 0,976 bei 15° (H.). Siedep.: 192° bei 754 mm (STÄDEL, REINHARDT, *B.* 16, 29). Färbt sich nicht mit Chlorkalk (HOFMANN, *B.* 7, 526).

$(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_7H_9N.HBr.CdBr_2$. Trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 522). — $(C_7H_9N.HBr)_2.SnBr_4$. Monokline Krystalle (HJORTDAHL). — Methylschwefelsaures Salz $N(C_7H_9).H.CH_3.SO_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen einer Benzollösung von Methylsulfat in überschüssiges Anilin (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1703). — Lange, feine, grüngelbe Nadeln.

Chlormethylanilin $C_7H_8ClN = C_6H_4Cl.NH.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylformylchlor-o-Amidobenzoësäure $N(CH_3)(CHO).C_6H_3Cl.CO_2H$ mit koncentrirter Salzsäure (LA COSTE, BODEWIG, *B.* 18, 430). — Flüssig. Siedep.: 240°. — $C_7H_8ClN.HCl$. Grofse, vierseitige Tafeln oder kleine Nadeln. Schmelzp.: 164°. Wird durch Wasser zersetzt. In verdünnter Salzsäure schwerer löslich als in Wasser.

p-**Brommethylanilin** $C_7H_8BrN = C_6H_4Br.NH.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Bromnitrosomethylanilin mit Zinn und Salzsäure (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1817). — Oel. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 11°. Siedep.: 259—260°. Etwas über den Siedepunkt erhitzt, entsteht ein rother Farbstoff. Beim Behandeln mit salpetriger Säure wird p-Bromnitrosomethylanilin gebildet.

Nitrosomethylanilin $C_6H_5.N(CH_3).NO$. *Bildung.* Beim Versetzen von salzsaurem Methylanilin mit Natriumnitrit (HEPP, *B.* 10, 329). — *Darstellung.* 3 Thle. (rohes) Methylanilin werden in 4 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) und 10 Thln. Wasser gelöst und bei 0° mit koncentrirter, neutralisirter Natriumnitritlösung in kleinen Portionen versetzt und nach jedem Zusatz kräftig geschüttelt. Sobald sich festes, salzsaures Nitrosodimethylanilin auszuscheiden beginnt, schüttelt man die Flüssigkeit mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten Nitrosomethylanilin, das man durch Destillation mit Wasser reinigt (FISCHER, *A.* 190, 151). — Hellgelbes, aromatisch riechendes Oel. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Methylanilin über.

p-**Bromnitrosomethylamin** $C_7H_7BrN_2O = C_6H_4Br.N(CH_3)(NO)$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Nitrodimethylanilin, beim Versetzen einer Lösung von 10 g p-Bromdimethylanilin in 20 g Salzsäure und 60 g H_2O mit Natriumnitrit (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1816). Wird durch Salzsäure, worin es sich nicht löst, vom p-Nitrodimethylamin

getrennt, oder durch Lösen in Aether. Dann krystallisirt die Nitrobase zuerst aus. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74°. Giebt die LIEBERMANN'sche Reaktion auf Nitrosokörper. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Brommethylanilin über.

m-Nitromethylanilin $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).NH(CH_3)$. *Bildung.* Durch Kochen von 30 g m-Nitranilin mit 8,7 g NaOH, 31 g CH_3J und Alkohol (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 548). Man reinigt das Produkt durch Darstellung des Nitrosoderivates. — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 65—66°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitrosoderivat $C_7H_7N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).N(NO).CH_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 68—70° (NÖLTING, STRICKER). Leicht löslich in Alkohol.

op-Dinitromethylanilin $C_7H_7N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.CH_3$ ($NH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Erhitzen einer essigsauren Lösung von Dinitrodimethylanilin (Schmelzp.: 78°) mit Brom auf 100°, oder aus (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol und Methylamin (LEYMANN, *B.* 15, 1234). Bei 2stündigem Kochen von 1 Thl. Methylacetanilid mit 100 Thln. verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,029) (NORTON, ALLEN, *B.* 18, 1995). — Gelbe Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 175°. Wenig löslich in heifsem Wasser. Liefert mit Brom Bromdinitromethylanilin.

Trinitromethylanilin $C_7H_6N_4O_6$. 1. Methylpikramid $C_6H_2(NO_2)_3.NH(CH_3)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ mit (nicht überschüssigem) alkoholischem Methylamin (ROMBURGH, *R.* 2, 105). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Sehr leicht löslich in Benzol.

2. Trinitromethylanilin $C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)(NO_2)$. *Bildung.* Beim Kochen von Methylanilin oder Isodinitrodimethylanilin (S. 246) mit rauchender Salpetersäure (MERTENS, *B.* 19, 2126). — Lamellen (aus rauchender Salpetersäure). Explodirt oberhalb 220°. Unlöslich in Alkohol, löslich in Phenol und Anilin. Beim Kochen mit starker Kalilauge entweicht Methylamin. Beim Kochen mit Phenol werden Stickoxyd und Tetranitrodimethylhydrazobenzol $[C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)—]_2$ gebildet.

Tetranitromethylanilin $C_7H_5N_5O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.N(NO_2)(CH_3)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylanilin oder von Dimethylanilin mit Salpeterschwefelsäure (ROMBURGH, *R.* 2, 108). Beim Eintragen von Diphenyldimethylamidosulfon $C_6H_5.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (MICHLER, MEYER, *B.* 12, 1792; ROMBURGH, *R.* 2, 305), von α- oder β-Naphtyldimethyldiamidophenylsulfon $C_{10}H_7.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ in rauchende Salpetersäure (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1790). — Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert beim Kochen mit Sodalösung Pikrinsäure, HNO_3 und etwas HNO_2. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht Methylamin und es entsteht Pikrinsäure (MERTENS, *B.* 19, 2126) Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Pikramid $C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. Mit Sn + HCl wird Triamidophenol gebildet.

Bromdinitromethylanilin $C_7H_6BrN_3O_4 = C_6H_2Br(NO_2)_2.NH(CH_3)$ ($NH:Br:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von oo-Dinitromethylanilin mit Brom (NORTON, ALLEN, *B.* 18, 1996). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 147°. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, o-Brom-op-Dinitrophenol.

Dimethylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Monomethylanilin, bei der Einwirkung von CH_3J auf Anilin (HOFMANN) oder beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 280° (LAUTH, *Bl.* 7, 448). — *Darstellung.* Siehe Methylanilin. — Man destillirt Trimethylphenyliumjodid $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ im Salzsäurestrome (MERRILL). Käufliches Dimethylanilin reinigt man durch wiederholtes Ausfrieren und Absaugen der flüssigen Antheile (HÜBNER, *A.* 224, 347). — Flüssig. Erstarrt bei 0,5°. Siedep.: 192°; spec. Gew. = 0,9553 (HOFMANN, *B.* 5, 705). Siedep.: 192,6—192,7° bei 738,4 mm; spec. Gew. = 0,9575 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: $\mu_\alpha = 1{,}55203$ (BRÜHL, *A.* 235, 14). Wird Dimethylanilindampf durch ein rothglühendes Glasrohr geleitet, so entsteht Benzonitril $C_6H_5.CN$, neben NH_3, C_6H_6, CNH und Gasen (H und CH_4?) (NIETZKI, *B.* 10, 474). Beim Erhitzen von Dimethylanilin im Salzsäurestrome auf 180° tritt Spaltung in Anilin und Methylchlorid ein (LAUTH, *B.* 6, 677). Oxydationsmittel (Chlorid u. s. w.) führen Dimethylanilin in violette Farbstoffe über, wie Penta- und Hexamethyl-p-Rosanilin (Methylviolett). Arbeitet man mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein, so wird daneben Ameisensäurealdehyd gebildet (O. u. E. FISCHER, *B.* 11, 2099). Chlorschwefel wirkt heftig auf Dimethylanilin und erzeugt Dithiodimethylanilin $[N(CH_3)_2.C_6H_4.S]_2$. — Gleiche Moleküle Brom und Dimethylanilin auf 110—120° erhitzt, geben Methylanilinviolett und daneben Naphtalin $C_{10}H_8$ (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 11, 697). — Dimethylanilin verhält sich vielen Körpern (namentlich haloïdhaltigen) gegenüber wie ein Kohlenwasserstoff. Es tritt leicht in Wechselwirkung und giebt dabei Wasserstoff aus dem Kern aus. $COCl_2$ erzeugt, bei gewöhnlicher Temperatur, das Keton $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2CO$ und bei Siedehitze das Keton $N(CH_3)_2.C_6H_3[CO.C_6H_4.$

$N(CH_3)_2]_2$. Aus Dimethylanilin und Aethylenbromid entsteht die Base $C_2H_4[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200° wird Tetramethylbenzidin $C_{12}H_8[N(CH_3)_2]_2$ gebildet. — Beim Erhitzen mit Orthoameisensäureäther und $ZnCl_2$ entsteht Hexamethyl-p-Leukanilin $CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$. Perchlormethylmercaptan CCl_4S erzeugt Methylviolett $C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3Cl$, $S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ u. a. Körper (RATHKE, *B.* 19, 397). Trichlormethylsulfochlorid $CCl_3.SO_2Cl$ wirkt lebhaft auf Dimethylanilin ein. Kocht man das Reaktionsprodukt mit Wasser, so entstehen Tetramethyldiamidobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ und Tetramethyldiamidodiphenylmethan $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (MICHLER, MORO, *B.* 12, 1168). Benzotrichlorid wirkt auf Dimethylanilin nach der Gleichung: $2C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_5.CCl_3 = [N(CH_3)_2C_6H_4]_2.C(C_6H_5)Cl + 2HCl$. Es entsteht Malachitgrün, derselbe Körper, welchen man auch durch Behandeln eines Gemenges von Dimethylanilin und Benzoësäureanhydrid (oder Benzoylchlorid) mit P_2O_5 erhält. Aus Dimethylanilin, Benzoësäure und P_2O_5 entsteht Benzoyldimethylanilin; aus Phtalsäureanhydrid, Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wird Dimethylanilinphtaleïn gebildet. Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 150° wird Methylbenzanilid gebildet. Acetylbromid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein nach der Gleichung: $2C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_2H_3O.Br = C_6H_5.N(CH_3)_3Br + C_6H_5.N(CH_3,C_2H_3O)$ (STÄDEL, *B.* 19, 1947). Chloral und Dimethylanilin: siehe Anilin und Aldehyde.

Salzsaures Dimethylanilin krystallisirt nicht (LAUTH). — Versetzt man eine alkoholische Lösung von 4 Mol. Dimethylanilin mit einer wässerigen Lösung von 3 Mol. $HgCl_2$, so fällt sofort ein krystallinischer, unschmelzbarer Niederschlag aus: $2[C_6H_5.N(CH_3)_2].HgCl_2.HgO$. Gelöst bleibt das Salz $2[C_6H_5.N(CH_3)_2.HCl].HgCl_2$ (KLEIN, *B.* 11, 1741). — $2C_8H_{11}N.HgCl_2$ (LEEDS, *J.* 1882, 504). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.SnCl_4$. Grofse monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 523). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich leicht lösliche, vierseitige Tafeln (HOFMANN). Hält $2H_2O$ (REINHARDT, STÄDEL, *B.* 16, 29). — $(C_8H_{11}N.HBr)_2.PtBr_4$. Braunrothe, monokline Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (HJORTDAHL). — $2C_8H_{11}N.HJ + BiJ_3$ (KRAUT, *A.* 210, 324). — $3C_8H_{11}N.HJ + 2BiJ_3$ (KRAUT). — $4C_8H_{11}N.HJ + 3BiJ_3$ (KRAUT). — $6C_8H_{11}N.HJ + 5BiJ_3$ (KR.). — $C_8H_{11}N.HJ.BiJ_3$.

Ferrocyanwasserstoffsalz $[C_6H_5.N(CH_3)_2]_2.H_4Fe(CN)_6$. *Bildung.* Beim Fällen einer sauren Lösung von Dimethylanilin mit gelbem Blutlaugensalz (FISCHER, *A.* 190, 184). — Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Das entsprechende Methylanilinsalz ist leichter und das Anilinsalz noch leichter löslich in Wasser (Trennung tertiärer Basen von primären und sekundären). Hält $2H_2O$ (EISENBERG, *A.* 205, 266).

Verbindung mit s-Trinitrobenzol $C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_3(NO_2)_3$. Lange, glänzende, dunkelviolette Nadeln. Schmelzp.: 106—108° (HEPP, *A.* 215, 358). Zersetzt sich leicht an der Luft. Schwer löslich in Alkohol; leichter und unzersetzt löslich in Benzol.

Verbindung mit α-Trinitrotoluol $C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_7H_5(NO_2)_3$. Feine, lange dunkelviolette Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol (HEPP, *A.* 215, 365).

Verbindung mit Trinitranilin $C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_2(NO_2)_3.NH_2$. Schwarzblaue, sehr glänzende Krystalle. Schmelzp.: 139—141° (HEPP, *A.* 215, 359). Sehr unbeständig.

Chlordimethylanilin $C_8H_{10}ClN = C_6H_4Cl.N(CH_3)_2$. 1. m-Derivat. *Bildung.* Man erhitzt m-Chloranilinhydrobromid mit (2 Mol.) Methylalkohol auf 145° (BAUR, STÄDEL, *B.* 16, 32). — Flüssig. Siedep.: 231—233°. Acetylbromid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, nach der Gleichung: $2C_6H_4Cl.N(CH_3)_2 + C_2H_3OBr = C_6H_4Cl.N(CH_3)_3Br + C_6H_4Cl.N(CH_3,C_2H_3O)$ (STÄDEL, *B.* 19, 1948).

2. p(?)-Derivat. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Dimethylanilin entstehen Mono-, Di- und Trichlordimethylanilin (KRELL, *B.* 5, 878). — Flüssig. Siedep.: 212°. Das salzsaure Salz krystallisirt schwer. — $[C_6H_4Cl.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$. Krystalle.

Dichlordimethylanilin $C_8H_9Cl_2N = C_6H_3Cl_2.N(CH_3)_2[N(CH_3)_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4]$ (?). *Bildung.* Siehe p-Chlordimethylanilin (KRELL). Entsteht auch bei der Einwirkung von SO_2Cl_2 auf Dimethylanilin (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 462). — Flüssig. Siedep.: 234° (KRELL). Die Salze krystallisiren nicht. — $[C_6H_3Cl_2.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Trichlordimethylanilin $C_8H_8Cl_3N = C_6H_2Cl_3.N(CH_3)_2[N(CH_3)_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$ (?)]. Nadeln. Schmelzp.: 32° (KRELL). Siedet unzersetzt bei 257°. Die Salze krystallisiren gut. — $C_6H_2Cl_3.N(CH_3)_2.HCl$. — $[C_6H_2Cl_3.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Bromdimethylanilin $C_8H_{10}BrN = C_6H_4Br.N(CH_3)_2$. 1. m-Bromdimethylanilin. *Bildung.* Aus m-Bromanilin, Methyljodid und Natronlauge entsteht bei 100° das Jodmethylat $C_6H_4Br.N(CH_3)_3J$, das man im Vakuum destillirt (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1818). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 11°. Siedep.: 259° (kor.). Giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure hellgrüne, bei 148° unter Zersetzung schmelzende Nadeln (ein Nitrosoderivat?).

2. p-Bromdimethylanilin. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Eisessiglösung von Dimethylanilin (WEBER, *B.* 8, 715; 10, 763). Aus p-Bromanilin mit Methyl-

jodid und Natronlauge im Rohr (WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1820). — Blättchen. Schmelzp.: 55°. Siedep.: 247° bei 722 mm (WEBER); 264° (korr.) (WURSTER, BERAN). Zerfällt mit Salzsäure bei 180—200° in Methylchlorid und m-Bromanilin (?) (WEBER). Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit entstehen p-Nitrodimethylanilin und p-Bromnitrosomethylanilin (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1816). Beim Erhitzen von Bromdimethylanilin mit Bromwasserstoff auf 180° wird Naphtalin $C_{10}H_8$ gebildet; beim Erhitzen des Bromdimethylanilins für sich auf 180°, im Rohr, treten ein blauvioletter und rother Farbstoff auf (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 11, 700). Natrium wirkt auf eine Lösung von Bromdimethylanilin, in absolutem Aether, ein unter Bildung von Dimethylanilin. Aus Bromdimethylanilin, Methyljodid und Natrium, in Gegenwart von Aether, entsteht Dimethyltoluidin (CLAUS, STERNBERG, *B.* 16, 913).

$(C_8H_{10}BrN)_2.H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$. $(C_8H_{10}BrN)_2.H_3Fe(CN)_6 + 2^1/_2 H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825).

p-(?)**Joddimethylanilin** $C_8H_{10}JN = C_6H_4J.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bein Eintragen von Jod in eine Lösung von Dimethylanilin in CS_2 (WEBER, *B.* 10, 765). Aus Dimethylanilin nnd Jodcyan (MERZ, WEITH, *B.* 10, 757). — Krystalle. Schmelzp.: 79°. Geht beim Erwärmen über den Schmelzpunkt in einen violetten Farbstoff über. — $[C_6H_4J.N(CH_3)_2.HCl]_2.PtCl_4$.

Dimethylanilin und Stickoxyd (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 2136). Leitet man etwa 12 Tage lang NO in eine Lösung von 500 g Dimethylanilin in 510 g absoluten Alkohols, so scheidet sich Dimethylanilinazylin $C_{16}H_{18}N_4$ ab. Nach 3—4 wöchentlicher Einwirkung bilden sich ein violetter Farbstoff und Tetramethyldiphenyldiamin (polymeres Dimethylanilin).

1. Tetramethyldiphenyldiamin $C_{16}H_{22}N_2 = (CH_3)_2.N(C_6H_5):N(C_6H_5)(CH_3)_2$. Perlmutterglänzende, farblose Blättchen. Schmilzt bei 173° zur blauen Flüssigkeit. Bildet mit Säuren lösliche Salze. — $C_{16}H_{22}N_2.4HCl$. Grünblau, krystallinisch. — $C_{16}H_{22}N_2.3HCl.PtCl_4$. Krystallinischer, farbloser Niederschlag. Unlöslich in Wasser; wird von Alkohol reducirt.

2. Violetter Farbstoff $C_{16}H_{22}N_3O_3$ (?) $= (CH_3)_2.N(C_6H_5)O.N(C_6H_5)(CH_3)_2.NO_2$. Entsteht auch bei der Oxydation von Tetramethyldiphenyldiamin mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$. — Grüne Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. Bildet mit HJ ein amorphes, in Wasser unlösliches Salz.

p-**Nitrosodimethylanilin** $C_8H_{10}N_2O = p\text{-}C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Isoamylnitrit auf salzsaures Dimethylanilin (BAEYER, CARO, *B.* 7, 963). — *Darstellung.* 200 Thle. Dimethylanilin werden in 500 Thln. koncentrirter Salzsäure und 1000 Thln. Wasser gelöst und zur Lösung allmählich die theoretische Menge Natriumnitrit gesetzt (WURSTER, *B.* 12, 523. Vgl. SCHRAUBE, *B.* 8, 620). Der Niederschlag (salzsaures Nitrosodimethylanilin) wird abfiltrirt, mit koncentrirter Salzsäure oder salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit K_2CO_3 versetzt. Durch Ausschütteln mit Aether gewinnt man das freie Nitrosodimethylanilin (BAEYER, CARO). — 50 g Dimethylanilin werden mit 50 g Salzsäure und 200 Thln. Alkohol vermischt und die auf 0° abgekühlte Lösung mit (1 Mol.) Natriumnitrit versetzt. Nach $^1/_2$ Stunde giebt man (1 Mol.) auf 0° abgekühlte und mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnte Salpetersäure allmählich hinzu. Das gefällte Nitrat wird abgesogen, erst mit Alkohol und dann mit Aetheralkohol gewaschen (MELDOLA, *Soc.* 39, 37).

Grofse, grüne Blätter. Schmelzp.: 85° (SCHRAUBE). Verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen. Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Dimethylanilin und p-Nitrosophenol $C_6H_4(NO).OH$. Zinn und Salzsäure reduciren zu Dimethyl-p-Phenylendiamin. $KMnO_4$ oxydirt zu Nitrodimethylanilin, mit verdünnter Salpetersäure entsteht Dinitrodimethylanilin. Alkoholisches Kali erzeugt Tetramethyldiamidoazoxybenzol $N(CH_3)_2.C_6H_4.N_2O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Beim Kochen mit KCN und Alkohol entsteht Nitrosodimethylanilinhydrocyanid. Beim Erhitzen mit 5 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) auf 100—105° entstehen: Dimethyl-p-Phenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, Dimethyl-p-Dichlor-p-Diphenylendiamin $NH_2.C_6H_2Cl_2.N(CH_3)_2$ und p-Dichlor-p-Phenylendiamin $C_6H_2Cl_2(NH_2)_2$ (MÖHLAU, *B.* 19, 2010).

Salze und Additionsprodukte: SCHRAUBE. — $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.HCl$. Kleine schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 77° (B., C.). $2C_8H_{10}N_2O.3J$. *Darstellung.* Durch Zusammenbringen der Komponenten, gelöst in Alkohol, CS_2 oder $CHCl_3$ (DAFERT, *M.* 4, 506). — Schwarze, bläulich flimmernde Schuppen. Schmelzp.: 115,5°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwerer in Aether. — $3C_8H_{10}N_2O.2J$. Braunrothe, violett glänzende Blättchen. Schmelzp.: 123,5° (DAFERT). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.H_2SO_4$. — $[C_6H_4(NO).N(CH_3)_2].C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Braunrothe, monokline Säulen (aus Holzgeist). — $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2.C_2H_2O_4$. Honig-

gelbe Krystalle. — $(C_8H_{10}N_2O)_2.H_4Fe(CN)_6 + H_2O$; — $(C_8H_{10}N_2O)_3.H_3Fe(CN)_6 + 2^1/_2 H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825). — $(C_8H_{10}N_2O)_2 + AgNO_3$. Kleine, dunkelblaue Krystalle.

Die Additionsprodukte, gebildet aus zwei Molekülen Nitrosodimethylanilin und Anilin u. s. w., zerfallen leicht in ihre Bestandtheile.

Verbindung mit **Benzol** $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + C_6H_6$. Dunkelgrüne Krystalle (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1824).

Verbindung mit **Anilin** $2C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + C_6H_5.NH_2$. Dunkelstahlblaue, monokline Krystalle.

Verbindung mit **p-Toluidin** $2C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + p\text{-}C_6H_4(CH_3).NH_2$. Sehr grofse, stahlblaue Krystalle (aus Aceton).

Verbindung mit **Phenol** $2C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + C_6H_5.OH$. Feine, braune Nadeln (aus siedendem Wasser).

Hydrocyanid $C_{17}H_{21}N_5O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4(NO)-]_2N.CH$. *Bildung.* Bei 1—2-stündigem Kochen von (1 Mol.) reinem Cyankalium mit der alkoholischen Lösung von (2 Mol.) Nitrosodimethylanilin (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 537). Der gebildete Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Kleine himbeerrothe Krystalle (aus Weingeist). Schmelzp.: 221—222°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Löslich in Salzsäure. Wird von Kali erst beim Schmelzen angegriffen. Mit salzsaurem Zinnchlorür entstehen NH_3 und Dimethylamidoanilin. Verbindet sich mit Benzol, Anilin u. s. w.

Verbindung mit Benzol. $2C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_6H_6$. Braune, mikroskopische Krystalle (aus Benzol). Verliert bei 140° alles Benzol. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol (L., FL.).

Verbindung mit Nitrobenzol $2C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_6H_5(NO_2)$. Rothbraune, metallglänzende Krystalle (L., H.).

Verbindung mit Toluol. $2C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_7H_8$ (L., FL.).

Verbindung mit Anilin. $3C_{17}H_{21}N_5O_2 + C_6H_5.NH_2$ (L., FL.).

m-Chlornitrosodimethylanilin $C_8H_9ClN_2O = C_6H_3Cl(NO).N(CH_3)_2$. Das Salz $C_8H_9ClN_2O.HCl$ bildet goldgelbe Blättchen (BAUR, STÄDEL, *B.* 16, 33).

Nitrodimethylanilin $C_8H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$. 1. m-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben dem p-Nitroderivat, beim Eintröpfeln eines abgekühlten Gemisches von 193 g Salpetersäure (von 38° B.) und 600 g Schwefelsäure (von 66° B.) in eine abgekühlte Lösung von 200 g Dimethylanilin in 4 kg Schwefelsäure (von 66° B.). Die Temperatur der Lösung darf + 5° nicht übersteigen. Man lässt 4—6 Stunden stehen und giefst dann das Gemisch in 10 l Eiswasser, wodurch p-Nitrodimethylanilin ausfällt. Ein weiterer Antheil dieses Körpers scheidet sich aus beim Eintragen von Soda in die Flüssigkeit, bis die Lösung roth wird. Dann wird abfiltrirt, das Filtrat mit Soda neutralisirt und dem Niederschlage, durch Alkohol, das m-Nitrodimethylanilin entzogen (GROLL, *B.* 19, 198). Durch 2stündiges Erhitzen der wässerigen Lösung des m-Nitrotrimethylanilins $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_3.OH$ (STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1944). — Grofse, rothe, monokline (KELLER, *B.* 19, 1944) Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 60—61°. Siedet nicht unzersetzt bei 280—285°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von Eisen und Salzsäure zu m-Amidodimethylanilin reducirt.

2. p-Derivat. *Bildung.* Man löst Dimethylanilin in 10—12 Thln. Eisessig und trägt allmählich die theoretische Menge rauchender Salpetersäure ein (WEBER, *B.* 10, 761). Aus p-Nitrosodimethylanilin mit $KMnO_4$ (SCHRAUBE, *B.* 8, 620; WURSTER, *B.* 12, 529). Beim Behandeln von Dimethylanilinsulfonsäure mit salpetriger Säure (MICHLER, WALDER, *B.* 14, 2176). Aus p-Chlornitrobenzol und alkoholischem Trimethylamin bei 180° (LEYMANN, *B.* 15, 1234). — Lange, stahlblau glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 162 bis 163°. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird durch Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) nicht verändert. Geht durch Zinn und Salzsäure in Dimethyl-p-Phenylendiamin über.

Dinitrodimethylanilin $C_8H_9N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)_2$. 1. op-Dinitrodimethylanilin ($N : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf eine Lösung von Dimethylanilin in 6—7 Thln. Eisessig (WEBER, *B.* 10, 763). Durch Erwärmen von Nitrosodimethylanilin mit Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist (SCHRAUBE, *B.* 8, 621). Ueberlässt man ein Gemenge von 10 Thln. Dimethylanilin, 110 Thln. Wasser und 110 Thln. Salpetersäure 6 Stunden sich selbst, so entsteht wesentlich m-Dinitrodimethylanilin (MERTENS, *B.* 10, 995). Beim Behandeln von (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol mit alkoholischer Trimethylaminlösung (LEYMANN, *B.* 15, 1234) und aus a-Brom-m-Dinitrobenzol und Dimethylanilin (ROMBURGH, *R.* 2, 40). — Krystallisirt aus CS_2 in grofsen, gelben Prismen. Orthorhombische Krystalle (FRANCHIMONT, *J.* 1881, 458). Schmelzp.: 87° (MERTENS, *B.* 19, 2124). Wenig löslich in

kochendem Wasser und Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich leicht in $CHCl_3$, weniger in Aether, etwas besser in CS_2, ziemlich schwer in Alkohol. Erhitzt man die essigsaure Lösung mit Brom, so entsteht erst Dinitromethylanilin (Schmelzp.: 178°) und dann Bromdinitranilin (Schmelzp.: 153°). Mit Alkohol und KCN entsteht Dinitrodimethylamidophenol. Zerfällt mit Kalilauge glatt in Dimethylamin und (a-)m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 114°). Absorbirt 1 Mol. Salzsäuregas; die Verbindung $C_6H_4(NO_2)_2.N(CH_3)_2.HCl$ verliert an der Luft langsam alle Salzsäure, sofort beim Erhitzen auf 70°. — $(C_8H_9N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Körniger Niederschlag oder grofse, braunrothe Pyramiden.

2. Isodinitrodimethylanilin. *Bildung.* Entsteht beim Eintragen von Dimethylanilin in verdünnter Salpetersäure (1 Thl. rohe Salpetersäure, 1 Thl. H_2O), ohne zu kühlen (MERTENS, *B.* 19, 2125). Man kocht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus und krystallisirt ihn dann aus Phenol um. — Goldbraune Blättchen. Schwärzt sich oberhalb 250° und ist bei 272° völlig zersetzt. Geht durch Kochen mit Salpeter-Schwefelsäure in Trinitromethylanilin $C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)(NO_2)$ über.

Trinitrodimethylanilin (Dimethylpikramid) $C_8H_8N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dimethylamin und Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, beide gelöst in Alkohol (ROMBURGH, *R.* 2, 105). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in kochendem Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton; wenig löslich in Aether, CS_2, Ligroïn und kaltem Alkohol.

Verbindung mit Pikrylchlorid $C_8H_8N_4O_6 + C_6H_2(NO_2)_3Cl$. Schmelzp.: 113—114° (ROMBURGH).

Trimethylpheniliumhydrat $C_6H_5N.(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Dimethylanilin verbindet sich lebhaft mit Methyljodid zu $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ (LAUTH, *Bl.* 7, 448). Zur Darstellung dieses Jodids mengt man Anilin mit (3 Mol.) Methyljodid und (2 Mol.) wässeriger Kalilauge, schüttelt um und filtrirt das gefällte Jodid ab (PAWLINOW, *Ж.* 13, 448). — Die aus dem Jodid, durch Silberoxyd, abgeschiedene freie Base ist krystallinisch, zerfliefslich, stark kaustisch und von sehr bitterem Geschmack. Die Salze krystallisiren sehr gut. — Das Pikrat ist in Wasser sehr wenig löslich.

Das Jodid zerfällt, beim Destilliren im Salzsäurestrome, glatt in Dimethylanilin und Methyljodid (MERRIL, *J. pr.* [2] 17, 286). Bei längerem Kochen mit koncentrirter Kalilauge wird es in Dimethylanilin, HJ und Holzgeist gespalten (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* 14, 621). PbO wirkt auf das Jodid nicht ein, aber mit frisch gefälltem Bleisulfat erfolgt Umsetzung in PbJ_2 und Trimethylphenyliumsulfat (PAWLINOW).

$C_9H_{14}NCl.HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 186—188°. 1 Thl. löst bei 6,2° in 275,4 Thln. Wasser (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* 224, 352). — $(C_9H_{14}NCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln (aus Wasser). 1 Thl. löst sich bei 7,4° in 304,9 Thln. Wasser (H., T., A.). — $C_9H_{14}NJ$. Blätter (aus Alkohol). 1 Thl. löst sich bei 8,2° in 45,5 Thln. Alkohol. — $C_9H_{14}NJ.J_2$. Hellrothe, kupferglänzende Blättchen. Schmelzp.: 116° (DAFERT, *M.* 4, 500). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $C_9H_{14}NJ.J_4$. Moosgrüne Nadeln. Schmelzp.: 87° (DAFERT). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $2C_9H_{14}NJ.ZnJ_2$. Trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 510). — $(C_9H_{14}N)_2.Cr_2O_7$. Prismen, löslich in etwa 200 Thln. kaltem Wasser (L.). — $(C_9H_{14}N)_2.Cr_3O_{10}$. Monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 510).

Bromtrimethylphenyliumjodid $C_9H_{13}BrJN = C_6H_4Br.N(CH_3)_3J$. 1. m-Bromtrimethylphenyliumjodid. *Bildung.* Aus m-Bromanilin, Methyljodid und Natronlauge bei 100° (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1819). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 201°. Zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, in Methyljodid und m-Bromdimethylanilin.

2. p-Bromtrimethylphenyliumjodid. *Bildung.* Aus p-Bromanilin, Methyljodid und Natronlauge bei 100° (WURSTER, BERAN, *B.* 12, 1820). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 185° (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1819). In Wasser schwerer löslich als die isomere m-Verbindung.

m-Nitrotrimethylanilin. Das Bromid $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_3Br$ entsteht bei 8—10-stündigem Erhitzen im Wasserbade von (1 Mol.) m-Nitranilinhydrobromid mit etwas über 3 Mol. Holzgeist (STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1941). Man erwärmt das Produkt mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und lässt erkalten. Hierbei krystallisirt das Bromid $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_3Br$ aus; aus dem Filtrate wird, durch NH_3, m-Nitrodimethylanilin gefällt. — Die freie Base, aus dem Bromid durch Ag_2O abgeschieden, ist unbeständig und spaltet gröfstentheils m-Nitrodimethylanilin ab; daneben entstehen etwas m-Nitrophenol und Trimethylamin. — $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_3Cl$. Säulen. — $[C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$. Gelbe Blätter. — $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_3Br$. Säulen. In Wasser nicht leicht löslich.

Aethylanilin $C_8H_{11}N = C_6H_5.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Anilin mit Aethylbromid (HOFMANN, *A.* 74, 128). *Darstellung.* Durch Kochen von Acet-

äthylanilid (S. 272) mit alkoholischem Kali (ELSBACH, *B.* 15, 690). Reindarstellung aus käuflichem Aethylanilin durch fraktionnirtes Behandeln mit Phtalsäureanhydrid: PIUTTI, *A.* 227, 182. — Flüssig. Siedep.: 204°. Spec. Gew. = 0,954 bei 18°. Färbt sich nicht mit Chlorkalk. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Aethylamin (MATTHIESSEN, *A.* 111, 87). Salpetrige Säure erzeugt Nitrosoäthylanilin, neben wenig salpetersaurem Diazobenzol und Alkohol, resp. Phenol und Salpetrigäther (GRIESS, *B.* 7, 218; vgl. RICHE, *A.* 111, 91). Die Salze sind äufserst leicht löslich in Wasser.

$(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Lange Nadeln, äufserst löslich in Wasser und Alkohol (H.). — $C_8H_{11}N.HBr$. Tafeln (aus Alkohol). Trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 522). — $C_8H_{11}N.HBr.CdBr_2$. Trimetrische Krystalle (HJORTDAHL). — $(C_8H_{11}N.HBr)_2.SnBr_4$. Monokline Krystalle (HJORTDAHL). — $C_8H_{11}N.HJ$. Grofse, vierseitige, trimetrische Tafeln (HJ.). — Aethylschwefelsaures Salz. Die Verbindung $C_8H_{12}N(C_2H_5)SO_4 + (C_2H_5)_2SO_4$ krystallisirt in langen Prismen aus, wenn eine Benzollösung von Diäthylsulfat mit Aethylanilin stehen bleibt (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1704).

Chloräthylanilin $C_8H_{10}ClN$. 1. Chloräthylanilin $C_6H_5.NH.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_9H_9NO_2$ (s. Carbanilsäurechloräthylester) mit rauchender Salzsäure auf 170° (NEMIROWSKY, *J. pr.* [2] 31, 175). $C_9H_9NO_2 + 2HCl = C_8H_{10}ClN.HCl + CO_2$. — $C_8H_{10}ClN.HCl$. Grofse, monokline Prismen. Schmelzp.: 158°.

2. Aethyl-p-Chloranilin p-$C_6H_4Cl.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus p-Chloranilin und Aethylbromid (HOFMANN, *A.* 74, 143). — Flüssig.

Aethyl-p-Bromanilin $C_8H_{10}BrN$ = p-$C_6H_4Br.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus p-Bromanilin und $C_2H_5.Br$ (HOFMANN, A. 74, 145).

Nitrosoäthylanilin $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.N(C_2H_5).NO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylanilin (GRIESS, *B.* 7, 218). — *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in eine Lösung von Aethylanilin in verdünnter Salzsäure und destillirt das gefällte Oel mit Wasserdämpfen. — Gelbliches, nach Bittermandelöl riechendes Oel. Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser und darin untersinkend. Geht beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, in Aethylanilin über, wendet man aber Zinkstaub und Essigsäure an, so wird Aethylphenylhydrazin $C_6H_5.N(C_2H_5).NH_2$ gebildet.

Nitroäthylanilin $C_8H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_5)$. 1. m-Derivat. *Bildung.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 100—110° von 16 g m-Nitranilin mit 14 g C_2H_5Br und 25 g Natronlauge von 25 % (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 546). Entsteht auch, neben wenig des p-Derivates, durch Versetzen einer abgekühlten Lösung von 50 g Aethylanilin in 1 kg H_2SO_4 mit der Lösung von 41,5 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,39) in 80 g H_2SO_4 (N., ST.). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 59—60°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Trennung vom p-Nitroäthylanilin).

Nitrosoderivat $C_8H_9N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).N(NO).C_2H_5$. Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 47° (N., ST.).

2. p-Derivat. *Bildung.* Beim Kochen von p-Aethylacetnitranilid mit (1 Mol.) Kalilauge (WELLER, *B.* 16, 31; NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 267). Durch 3—4stündiges Erhitzen auf 100—110° von 14 g p-Nitranilin mit 11 g $C_2H_5.Br$ und 6 g KOH (gelöst in Alkohol) (SCHWEITZER, *B.* 19, 149). — Schwefelgelbe Säulen mit blauviolettem Schimmer (aus Alkohol). Schmelzp.: 95—95,5°. Sehr wenig löslich in Wasser, CS_2 und Ligroïn; leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol.

Nitroso-p-Nitroäthylanilin $C_8H_9N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).N(NO).C_2H_5$. *Bildung.* Aus salzsaurem p-Nitroäthylanilin und $NaNO_2$ (MELDOLA, STREATFIELD, *Soc.* 49, 61). — Lange, strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119,5°.

Dinitroäthylanilin $C_8H_9N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_2H_5)$ (NH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus alkoholischem Aethylamin und a-Brom-m-Dinitrobenzol, gelöst in Alkohol (ROMBURGH, *R.* 2, 104). Beim Kochen von 1 Thl. Acetanilid mit 100 Thln. verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,029) (NORTON, ALLEN, *B.* 18, 1997). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 113—114°. Wenig löslich in Aether und CS_2, fast unlöslich in Wasser und Ligroïn. Wird durch Kochen mit koncentrirter Kalilauge in Aethylamin und (a-)m-Dinitrophenol zerlegt.

Trinitroäthylanilin (Aethylpikramid) $C_8H_8N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Pikrylchlorid und Aethylamin (ROMBURGH, *R.* 2, 107). — Seideglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Sehr leicht löslich in Benzol und Aceton.

Tetranitroäthylanilin $C_8H_7N_5O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.N(NO_2)(C_2H_5)$. *Bildung* Beim Behandeln von Aethylanilin oder von Diäthylanilin mit Salpeterschwefelsäure (ROMBURGH, *R.* 2, 111). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Löslich in Benzol und $CHCl_3$. Wird durch Kochen mit Kalilauge in Pikrinsäure und Aethylamin zerlegt. Mit Sn + HCl entsteht Triamidophenol.

Chlornitroäthylanilin $C_8H_9ClN_2O_2 = C_6H_3Cl(NO_2).NH(C_2H_5)$ [NH(C_2H_5) : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 5]. *Bildung.* Aus Chlordinitrobenzol (Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4) und Aethylanilin, in alkoholischer Lösung (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1156). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Diäthylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Aethylbromid (HOFMANN, *A.* 74, 135). — Oel. Siedep.: 213,5°. Spec. Gew. = 0,939 bei 18°. Siedep.: 93,5° bei 9,22 mm; 102,6° bei 19,12 mm; 127° bei 97,68 mm; 213,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemperatur u. Druck*, 93). Verbindet sich mit $COCl_2$, in der Kälte, zu Diäthylamidobenzoësäurechlorid $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.COCl$ und zu dem Keton $CO[(C_6H_4).N(C_2H_5)_2]_2$. Bei Siedehitze entsteht das Diketon $N(C_2H_5)_2.C_6H_3.[CO.C_6H_4.N(C_2H_5)_2]_2$. Acetylbromid wirkt nach der Gleichung: $2C_6H_5.N(C_2H_5)_2 + C_2H_3O.Br = C_6H_5.N(C_2H_5)_3Br + C_6H_5.N(C_2H_5, C_2H_3O)$ (STÄDEL, *B.* 19, 1948).

$(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.SnBr_4$. Lange, dünne, monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich (HJORTDAHL, *J.* 1882, 524). — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. In Wasser und Alkohol viel weniger löslich als das Aethylanilinsalz (HOFMANN). — $C_{10}H_{15}N.HBr$. Monokline Tafeln (HJORTDAHL). Zerfällt bei der Destillation in Aethylanilin und C_2H_5Br (HOFMANN). — $(C_{10}H_{15}N.HBr)_2.SnBr_4$. Kurze Prismen (HJORTDAHL).

p-Diäthylchloranilin $C_{10}H_{14}ClN = p\text{-}C_6H_4Cl.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethyl-p-Chloranilin und Aethylbromid (HOFMANN, *A.* 74, 144). — Oel. — $(C_{10}H_{14}ClN.HCl)_2.PtCl_4$.

p-Diäthylbromanilin $C_{10}H_{14}NrN = C_6H_4Br.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Bromiren von Diäthylanilin (CLAUS, HOWITZ, *B.* 17, 1327). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 33°; Siedep.: 270°.

Nitrosodiäthylanilin $C_{10}H_{14}N_2O = C_6H_4(NO).N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diäthylanilin, Alkohol, Salzsäure und Isoamylnitrit, wie Nitrosodimethylanilin (KOPP, *B.* 8, 621). — Groſse, grüne Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit sehr verdünnter Natronlauge, in Nitrosophenol und Diäthylamin (Darstellung von Diäthylamin). — $(C_{10}H_{14}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. — $2C_{10}H_{14}N_2O.3J$. *Darstellung.* Durch Zusammenbringen der Komponenten, gelöst in Alkohol, CS_2 oder $CHCl_3$ (DAFERT, *M.* 4, 506). — Schwarze, bläulich flimmernde Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 118,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $3C_{10}H_{14}N_2O.2J$. Hellkupferrothe, goldglänzende Blättchen. Schmelzp.: 127° (DAFERT). — $(C_{10}H_{14}N_2O)_2.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln. — Pikrinsaures Salz $C_{10}H_{14}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$.

Hydrocyanid $C_{21}H_{29}N_5O_2 = [N(C_2H_5)_2.C_6H_4(NO)-]_2.N.CH$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitrosodiäthylanilin mit (1/2 Mol.) KCN und Alkohol (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 544). — Kleine, rothgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—171°. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in NH_3, Ameisensäure und Diäthylamidoanilin zerlegt.

Nitrodiäthylanilin $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).N(C_2H_5)_2$. 1. m-Derivat. *Bildung.* Durch Nitriren von Diäthylanilin, wie m-Nitrodimethylanilin (GROLL, *B.* 19, 199). Aus m-Nitranilin, C_2H_5J, NaOH und Alkohol (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 550). — Tiefgelbes Oel. Siedep.: 288—290°.

2. p-Derivat. *Bildung.* Bei der Oxydation einer schwefelsauren Lösung von Nitrosodiäthylanilin mit $KMnO_4$ (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 4, 293). — Schwefelgelbe, monokline Nadeln. Schmelzp.: 77—78° (GROLL, *B.* 19, 199). Leicht löslich in heiſsem Alkohol, schwierig in Ligroïn. — $(C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, trikline, säulenförmige Kryställchen.

m-Dinitrodiäthylanilin $C_{10}H_{13}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.N(C_2H_5)_2$ [$N(C_2H_5)_2$: NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus a-Brom-m-Dinitrobenzol und Diäthylamin (ROMBURGH, *R.* 2, 40). — *Darstellung.* Die Lösung von 1 Vol. (10—15 g) Diäthylanilin in 2 Vol. H_2SO_4 wird, unter Abkühlen, allmählich mit 3 Vol. HNO_3 (spec. Gew. = 1,48) versetzt und, nach 1—2stündigem Stehen, mit Wasser gefällt. Man krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (ROMBURGH). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 80°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, leicht in Aceton, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und in kochendem Aether, wenig löslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, in m-Dinitrophenol und Diäthylamin.

Trinitrodiäthylanilin (Diäthylpikramid) $C_{10}H_{12}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Pikrylchlorid und Diäthylamin (ROMBURGH, *R.* 2, 107). — Rothe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 163—164°. Sehr leicht löslich in Benzol. Verbindet sich nicht mit Pikrylchlorid. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Pikrinsäure und Diäthylamin.

Triäthylphenyliumhydrat $C_6H_5.N(C_2H_5)_3.OH$. *Bildung.* Das Jodid $C_6H_5.N(C_2H_5)_3J$ entsteht aus Diäthylanilin und Aethyljodid bei 100° (HOFMANN, *A.* 79, 11). Es zerfällt beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, viel schwerer als Trimethylphenyliumjodid, in Diäthylanilin, HJ und Weingeist (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* 14, 621). Die freie Base

zerfällt, bei der Destillation, in Diäthylanilin, Aethylen und Wasser. Elektrisches Leitungsvermögen von $C_6H_5.N(C_2H_5)_3.OH$: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 365.

$[C_6H_5.N(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. — $C_{12}H_{20}NJ.J_2$. Kupferrothe Blättchen. Schmelzp.: 81° (DAFERT, *M.* 4, 502). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. — $C_{12}H_{20}NJ.J_4$. Grofse, schwarze, stark dichroïtische Blätter. Schmelzp.: 68° (DAFERT). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether.

Methyläthylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5.N(CH_3,C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und CH_3J (HOFMANN, *A.* 74, 152). Aus Methylanilin und Aethyljodid (CLAUS, HOWITZ, *B.* 17, 1325). — Flüssig. Siedep.: 201° (CL., H.). — Die Salze sind äufserst löslich. Das Platindoppelsalz ist ein gelbes Oel.

Methyläthyl-p-Bromanilin $C_9H_{12}BrN = C_6H_4Br.N(CH_3)(C_2H_5)$. *Bildung.* Durch Bromiren von Methyläthylanilin (CLAUS, HOWITZ, *B.* 17, 1327). — Flüssig. Siedep.: 265°. Erstarrt unter 0° zu Nadeln.

Dimethyläthylphenyliumjodid $C_{10}H_{16}NJ = C_6H_5.N(CH_3)_2(C_2H_5)J$. *Bildung.* Aus Dimethylanilin und Aethyljodid (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* 14, 620; HJORTDAHL, *J.* 1882, 510). Entsteht sehr leicht aus Methyläthylanilin und Methyljodid (CLAUS, HOWITZ, *B.* 17, 1325). — Trikline Krystalle (H.). Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — Schmelzp.: 124,5°—126° (CL., H.). Spaltet, beim Kochen mit koncentrirterKalilauge, Dimethylanilin ab. — $2C_{10}H_{16}NJ.ZnJ_2$. Monokline Krystalle (HJORTDAHL). — Saures Ferrocyanür $(C_{10}H_{16}N)_3.H_5Fe_2(CN)_{12} + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Fällen der stark schwefelsauren Lösung der Base mit gelbem Blutlaugensalz (FISCHER, *A.* 190, 187).

Methyldiäthylphenyliumjodid $C_{11}H_{18}NJ = C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)_2J$. *Bildung.* Aus Diäthylanilin und CH_3J bei 100° oder aus Methyläthylanilin und C_2H_5J (CLAUS, HOWITZ, *B.* 17, 1326). — Schmelzp.: 102°. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Methyläthylanilin und C_2H_5J.

Aethylpikrazid $C_8H_9N_5O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.N_2H_2(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Chlortrinitrobenzol $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ mit Aethylhydrazin $C_2H_5.NH(NH_2)$ (E. FISCHER, *A.* 199, 299). — Kleine, gelbe, sechsseitige Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 200° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in konc. HCl. Zersetzt, sich beim Erwärmen mit Kalilauge, unter Bildung von Aethylamin. Wird von Oxydationsmitteln (Ag_2O,HgO) nicht angegriffen.

Propylanilin $C_9H_{13}N = C_6H_5.NH(C_3H_7)$. *Bildung.* Aus Anilin und Propylbromid (CLAUS, ROQUES, *B.* 16, 912). Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erwärmen eines Gemenges von Propionaldehyd und Anilin mit koncentrirter Salzsäure (DÖBNER, MILLER, *B.* 17, 1717). — Flüssig. Siedep.: 213—214° (CL., R.); 219—221° (NÖLTING, *J.* 1883, 702). — Das Hydrochlorid krystallisirt in Nadeln. Schmelzp.: 150°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Oxalat krystallisirt aus Wasser in grofsen Tafeln. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Propyl-m-Dinitranilin $C_9H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_3H_7)$. *Bildung.* Aus Brom-m-Dinitrobenzol, Propylamin und Alkohol (ROMBURGH, *R.* 4, 191). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 95°.

Propyltrinitranilin $C_9H_{10}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.NH(C_3H_7)$. *Bildung.* Aus Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, Propylamin und Alkohol (ROMBURGH, *R.* 4, 191). — Dunkelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 59°.

Propyltrinitrophenylnitramin $C_9H_9N_5O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.N(NO_2).C_3H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Propyldi-oder Trinitranilin mit rauchender Salpetersäure (ROMBURGH, *R.* 4, 191). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97°.

Methylpropylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5.N(CH_3)(C_3H_7)$. Siedep.: 220—222° (NÖLTING, *J.* 1883, 702).

Dipropylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5.N(C_3H_7)_2$. 1. Mit Normal-Propyl. *Darstellung.* Aus Anilin und Propyljodid (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 3, 711). — Siedep.: 245,4° (i. D.); spec. Gew. = 0,9104 bei 20,4°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 168. Siedep.: 238—241° (NÖLTING, *J.* 1883, 703). — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch. Wird durch Wasser zersetzt (L., F.).

p-Nitrosodipropylanilin $C_{12}H_{18}N_2O = C_6H_4(NO).N(C_3H_7)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eiskalten salzsauren Lösung von Dipropylanilin mit KNO_2 (MANDL, *M.* 7, 99). — Smaragdgrüne, trikline (PALLA, *M.* 7, 100) Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 42°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit wässeriger Kalilauge, in Nitrosophenol und Dipropylanilin. Mit alkoholischem Cyankalium entsteht eine Verbindung $C_{25}H_{37}N_5O_2$ (s. u.). — $(C_{12}H_{18}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellbrauner, krystallinischer Niederschlag.

Verbindung $C_{25}H_{37}N_5O_2 = CH:N\langle{}^{ON.C_6H_4.N(C_3H_7)_2}_{ON.C_6H_4.N(C_3H_7)_2}$. *Bildung.* Beim Kochen der alkoholischen Lösung von p-Nitrosodipropylanilin mit der alkoholischen Lösung von 1 Mol. reinem Cyankalium (MANDL, *M.* 7, 102). — Rubinrothe, trikline (PALLA, *M.* 7, 102) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Alkohol und $CHCl_3$. Löslich in Salzsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Zinkstaub und Salzsäure, in NH_3, Ameisensäure u. a. Körper.

2. Mit Isopropyl. Flüssig. Siedep.: 221° (i. D.); spec. Gew. = 0,9190 bei 20,5°; Ausdehnungskoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 170.

Butylanilin $C_{10}H_{15}N = C_6H_5.NH.C_4H_9$. 1. Normalbutylanilin. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylpropylchinolin, beim Erwärmen von Butyraldehyd mit Anilin und HCl (KAHN, *B.* 18, 3365). Der bei 230—250° siedende Antheil des Rohproduktes wird in verd. HCl gelöst und die Lösung so lange mit $NaNO_2$ versetzt, als noch eine Trübung entsteht. Man schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit Soda, verjagt dann den Aether und destillirt den Rückstand mit Wasser. Das überdestillirte Oel (1 Thl.) wird in 5 Thln. Eisessig gelöst und die kochende Lösung allmählich mit 5 Thln. Zinkstaub versetzt. Ist die Lösung fast farblos geworden, so verdünnt man sie mit Wasser, filtrirt, destillirt das Filtrat mit überschüssigem Natron und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 235° bei 720 mm. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. — Das Pikrat ist ein braunes Oel.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{14}N_2O = C_6H_5.N(NO).C_4H_9$. Flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (KAHN, *B.* 18, 3367).

2. Isobutylanilin. *Darstellung.* Aus Isobutylbromid und Anilin (GIANETTI, *G.* 12, 268). — Flüssig. Siedep.: 242°; spec. Gew. = 0,9262° bei 15° (G.). Siedep.: 225—227° (NÖLTING, *J.* 1883, 703). Riecht empyreumatisch und nach Geranium. Löslich in 12500 Thln. Wasser bei 15°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol u. s. w. Wird durch Chlorkalklösung anfangs nicht gefärbt. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Durchsichtige Prismen. Löslich in kaltem Chloroform. — $C_{10}H_{15}N.HBr$. Tafeln. — $C_{10}H_{15}N.HJ$.

Isobutyl-m-Dinitranilin $C_{10}H_{13}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_4H_9$. *Bildung.* Aus Brom-m-Dinitrobenzol, Isobutylamin und Alkohol (ROMBURGH, *R.* 4, 192). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 80°.

Isobutyltrinitranilin $C_{10}H_{12}N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_4H_9$. *Bildung.* Aus Pikrylchlorid und Isobutylamin (ROMBURGH, *R.* 4, 193). — Schmelzp.: 95°.

Isobutyltrinitrophenylnitramin $C_{10}H_{11}N_5O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.N(NO_2).C_4H_9$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isobutyldi- oder Trinitranilin mit rauchender Salpetersäure (ROMBURGH, *R.* 4, 193). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

Methylisobutylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.N(CH_3)(C_4H_9)$. Siedep.: 234—236° (NÖLTING, *J.* 1883, 702).

Diisobutylanilin $C_{14}H_{23}N = C_6H_5.N(C_4H_9)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 7 Thln. Anilin mit 10 Thln. Isobutylbromid und Isobutylalkohol auf 100° (STUDER, *A.* 211, 235). — Oel. Siedep.: 245—250°. Die Salze sind schwer in festem Zustande zu erhalten.

Isoamylanilin $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.NH(C_5H_{11})$. *Bildung.* Aus Anilin und Isoamylbromid bei gewöhnlicher Temperatur (HOFMANN, *A.* 74, 153). — Flüssig. Siedep.: 258°. Die Salze der HCl, HBr und Oxalsäure krystallisiren und sind ziemlich unlöslich.

Dasselbe (?) Isoamylamin entsteht, neben Isopropylisobutylchinolin, aus Isovaleraldehyd, Anilin und HCl (SPADY, *B.* 18, 3376). — Flüssig. Siedep.: 242—244°. — $C_{11}H_{17}N.HCl$. Warzenförmig gruppirte Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Das Pikrat ist ein gelbes Oel.

Nitrosoderivat $C_{11}H_{16}N_2O = C_6H_5.N(C_5H_{11}).NO$. Flüssig (SPADY, *B.* 18, 3378). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diisoamylanilin $C_{16}H_{27}N = C_6H_5.N(C_5H_{11})_2$. *Bildung.* Aus Isoamylanilin und Isoamylbromid bei 100° (HOFMANN, *A.* 74, 155). — Oel. Siedep.: 275—280°. $(C_{16}H_{27}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Methylisoamylanilin $C_{12}H_{19}N = C_6H_5.N(CH_3)(C_5H_{11})$. *Bildung.* Entsteht bei der trocknen Destillation von Methyläthylisoamylphenyliumhydrat (HOFMANN, *A.* 79, 15). $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11}).OH = C_6H_5.N(CH_3)(C_5H_{11}) + C_2H_4 + H_2O$. Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Isoamylbromid auf 150—160° (CLAUS, RAUTENBERG, *B.* 14, 622). $2C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_5H_{11}Br = C_6H_5.N(CH_3)(C_5H_{11}) + C_6H_5.N(CH_3)_3Br$. Erhitzt man das Gemenge von Dimethylanilin und $C_5H_{11}Br$ auf 200°, so tritt Amylen auf. — Oel; beinahe unlöslich in Wasser. Siedep.: 257°; spec. Gew. = 0,906 bei 20° (Cl., R.).

$(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. — $C_{12}H_{19}N.HJ.1\frac{1}{2}BiJ_3$. Dunkelbraunrothe Krystalle (C., R.).

Aethylisoamylanilin $C_{13}H_{21}N = C_6H_5.N(C_2H_5)(C_5H_{11})$. *Bildung.* Aus Isoamylanilin und C_2H_5Br bei 100° (HOFMANN, *A.* 74, 156). — Oel. Siedep.: 262°. — $(C_{13}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Methyläthylisoamylphenyliumhydrat $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11}).OH$. *Bildung.* Das Jodid entsteht aus Aethylisoamylanilin und CH_3J bei 100° (HOFMANN, *A.* 79, 13). Die freie Base zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Methylisoamylanilin, C_2H_4 und Wasser. — $(C_{14}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber, amorpher Niederschlag.

Cetylanilin $C_{22}H_{39}N = C_6H_5.NH(C_{16}H_{33})$. *Bildung.* Aus Anilin und Cetyljodid (FRIDAU, *A.* 83, 29). — Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 42°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Fällt nicht die Metallsalze. — $(C_{22}H_{39}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Dicetylanilin $C_{38}H_{71}N = C_6H_5.N(C_{16}H_{33})_2$. *Bildung.* Aus Cetylanilin und Cetyljodid bei 110° (FRIDAU). — Krystallisirt. — $(C_{38}H_{71}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Allylanilin $C_9H_{11}N = C_6H_5.NH(C_3H_5)$. *Bildung.* Aus Anilin und Allyljodid (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 364). — Gelbes Oel. Siedep.: 208—209°. Spec. Gew. = 0,982 bei 25°. Etwas in Wasser löslich. — $(C_9H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Allyl-m-Dinitroanilin $C_9H_9N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_3H_5)$. *Bildung.* Aus Brom-m-Dinitrobenzol, Allylamin und Alkohol (ROMBURGH, *R.* 4, 192). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 75—76°.

Allyltrinitroanilin $C_9H_8N_4O_6 = C_6H_2(NO_2)_3.NH(C_3H_5)$. *Bildung.* Aus Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ und Allylamin (ROMBURGH, *R.* 4, 192). — Schmelzp.: 80°.

Aethylallylanilin $C_{11}H_{15}N = C_6H_5.N(C_2H_5)(C_3H_5)$. *Bildung.* Bei 2—3tägigem Erhitzen von Allylanilin mit Aethyljodid (SCHIFF). — Dickes gelbes Oel. Siedep. 220—225°. — Dioxalat $C_{11}H_{15}N.C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln.

Diallylanilin $C_{12}H_{15}N = C_6H_5.N(C_3H_5)_2$. Flüssig. Siedep. 243,5—245° (i. D.); spez. Gew. = 0,9538 bei 19,8°; Ausdehnungscoëfficient: ZANDER, *A.* 214, 149.

Diphenylamin $C_{12}H_{11}N = C_6H_5.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Triphenylrosanilin (Anilinblau) (HOFMANN, *A.* 132, 163), in kleiner Menge auch bei der Destillation von Rosanilin, Leukanilin, Diphenylguanidin. Bei 30—35stündigem Erhitzen von (1 Mol.) salzsaurem Anilin mit (1½ Mol.) Anilin auf 210—240° (DE LAIRE, GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1866, 438). Das Gemenge behandelt man mit Salzsäure und mit 20—30 Thln. warmem Wasser, wodurch freies Diphenylamin abgeschieden wird. Man reinigt durch Destillation und Umkrystallisiren aus Ligroïn. Entsteht auch beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzinkanilin auf 250—260° (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1298) oder mit Anilin und $SbCl_3$ (BUCH, *B.* 17, 2639). — Monokline Blättchen (BODEWIG, *J.* 1879, 442). Schmelzp.: 54° (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1511); Siedep.: 310° (DE LAIRE . . .). Spec. Gew. = 1,159 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Fügt man zu der Lösung in koncentrirter Salzsäure tropfenweise Salpetersäure, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tief indigoblau. (Charakteristische und empfindliche Reaktion.) Dieselbe Färbung tritt ein beim Erhitzen von Diphenylamin mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 auf 180° (GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1872, 1071) oder beim Vermischen mit koncentrirter Schwefelsäure, die eine Spur salpetrige Säure enthält (Nachweis und kolorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure) (KOPP, *B.* 5, 284). Liefert beim Erhitzen mit Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ und $ZnCl_2$ das Carbinol $C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.NH.C_6H_5)_2$ und beim Erhitzen mit Benzylchlorid und $ZnCl_2$: $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$ und $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(C_6H_5)(C_7H_7)$ (s. Diphenylmethan). Beim Erhitzen mit Schwefel auf 250° wird Thiodiphenylamin $S(C_6H_4)_2NH$ gebildet. Beim Erwärmen von Diphenylamin mit Chloroform und $AlCl_3$ entsteht Akridin $C_{13}H_9N$. Homologe und Analoge des Akridins werden gebildet durch Erhitzen von Diphenylamin mit Säuren und $ZnCl_2$. So resultirt aus Diphenylamin, Essigsäure und $ZnCl_2$ das Methylakridin $C_{14}H_{11}N$; aus Diphenylamin, Benzoësäure und $ZnCl_2$ das Phenylakridin $C_{19}H_{13}N$ und aus Diphenylamin, Phtalsäureanhydrid und $ZnCl_2$ die Akridylbenzoësäure $C_{20}H_{13}NO_2$. Wird, in alkalischer Lösung, von $KMnO_4$ zu Diphenylazophenylen $C_{18}H_{14}N_2$ (s. u.), CO_2, Oxalsäure u. s. w. oxydirt. Schwache Base; die Salze verlieren beim Waschen mit Wasser alle Säure. — Verhalten gegen salpetrige Säure in essigsaurer Lösung: MELDOLA, *B.* 11, 351. Anwendung in der qualitativen Analyse: LAAR, *B.* 15, 2086. — $C_{12}H_{11}N.HCl$. Weifse Nadeln (aus Alkohol) (H.).

Diphenylazophenylen $C_{18}H_{14}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N.C_6H_5\\ \vdots\\ N.C_6H_5\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Beim allmählichen Versetzen eines erwärmten Gemisches von je 10 g Diphenylamin und 1 l Natronlauge (von 10%) mit Chamäleonlösung (von 4%) in Portionen von 25 ccm (total 37—39 g $KMnO_4$). Man erhält eine gröfsere Ausbeute, wenn man dem Diphenylamin eine äquivalente Menge Anilin hinzusetzt (BANDROWSKI, *M.* 7, 375). Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird, nach dem Trockenen, mit Alkohol ausgekocht, die Alkohollösung verdunstet, dann mit Wasser gefällt und der Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Braungelbe, glänzende Spiefse (aus Alkohol). Schmelzp.: 176—180°.

Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, wenig in kaltem Weingeist. Löst sich in mäfsig starker Salpetersäure mit fuchsinrother Farbe, die bald erblasst. Liefert, beim Erwärmen mit MnO_2 und verdünnter H_2SO_4, Chinon. Wird, in alkoholischer Lösung, durch Zinkstaub zu p-Diphenylphenylendiamin $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$ (?) reducirt.

Dichlordiphenylamin $C_{12}H_9Cl_2N = NH(C_6H_4Cl)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichlordiphenylbenzamid $C_7H_5O.N(C_6H_4Cl)_2$ mit alkoholischem Kali auf 160° (CLAUS, SCHAARE, *B.* 15, 1286). — Nadeln. Schmelzp.: 80°.

Tetrachlordiphenylamin $C_{12}H_7Cl_4N = NH(C_6H_3Cl_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung von Diphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 1040). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Giebt beim Erhitzen mit Chlorjod auf 350° Perchlorbenzol (RUOFF). Natriumamalgam ist ohne Wirkung.

Dibromdiphenylamin $C_{12}H_9Br_2N = NH(C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibromdiphenylbenzamid $C_7H_5O.N(C_6H_4Br)_2$ mit alkoholischem Kali (LELLMANN, *B.* 15, 830). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetrabromdiphenylamin $C_{12}H_7Br_4N = NH(C_6H_3Br_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Diphenylaminlösung mit Brom (HOFMANN, *A.* 132, 166). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 182°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heifsem Alkohol (GNEHM, *B.* 8, 925).

Hexabromdiphenylamin $C_{12}H_5Br_6N = NH(C_6H_2Br_3)_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von Diphenylamin in eisessigsaurer Lösung (GNEHM, *B.* 8, 926). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 218°. Beinahe unlöslich in Alkohol.

Oktobromdiphenylamin $C_{12}H_3Br_8N = NH(C_6HBr_4)_2$. *Bildung.* Diphenylamin wird zunächst in der Kälte mit Brom behandelt und dann mit Brom und etwas Jod auf 240—250° erhitzt (GESSNER, *B.* 9, 1511). — Prismen (aus Chloroform). Schmelzp.: 302—305°. Nicht sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$.

Dekabromdiphenylamin $C_{12}HBr_{10}N = NH(C_6Br_5)_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von Diphenylamin, zuletzt unter Zusatz von Jod und bei 350° (GESSNER). — Feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt nicht bei 310°. Unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in siedendem Benzol.

Nitrosodiphenylamin $(C_6H_5)_2.N(NO)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diphenylamin (WITT, *B.* 8, 855). — *Darstellung.* In eine gut gekühlte Lösung von 40 Thln. Diphenylamin in 200 Thln. Alkohol und 30 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) werden allmählich 35 Thle. Natriumnitrit (28% N_2O_3 enthaltend) in wässeriger Lösung (2:3) eingetragen. Durch starke Abkühlung und Zusatz von wenig Wasser wird alles Nitrosoamin gefällt. Man filtrirt es ab, wäscht mit wenig Alkohol und dann mit Wasser und krystallisirt aus Ligroïn (Siedep.: 70—100°) um (FISCHER, *A.* 190, 174). — Blassgelbe, vierseitige Tafeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 66,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem, sehr leicht in warmem Benzol. Entwickelt mit koncentrirter Schwefelsäure salpetrige Dämpfe. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen Amidoazobenzol, Diazoamidobenzol und Diphenylamin. Beim Erhitzen mit (4 Thln.) p-Toluidin auf 100° entstehen p-Diazoamidotoluol $C_7H_7N.N.NH(C_7H_7)$ und Diphenylamin. Beim Erhitzen von Nitrosodiphenylamin mit salzsaurem Anilin und Anilin auf 120—125° entsteht Azophenin $C_{36}H_{29}N_5$.

p-Nitrodiphenylamin $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Zerlegen von Benzoylnitrodiphenylamin $C_6H_4(NO_2)(C_6H_5).N(C_7H_5O)$ mit alkoholischer Natronlauge (HOFMANN, *A.* 132, 167; LELLMANN, *B.* 15, 826). Beim Behandeln von Nitrosonitrodiphenylamin mit Anilin oder alkoholischem Kali (WITT, *B.* 11, 757). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu p-Amidodiphenylamin reducirt.

Dinitrodiphenylamin $C_{12}H_9N_3O_4$. 1. Unsymmetrisches $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus a-Brom-m-Dinitrobenzol (CLEMM, *B.* 3, 128) oder a-Chlor-m-Dinitrobenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$) (WILLGERODT, *B.* 9, 977) und Anilin. Aus Trinitrobenzol (aus p-Dinitrobenzol bereitet) und Anilin (?) (HEPP, *Bl.* 30, 5). — Gelbrothe Nadeln. Schmelzp.: 156—157° (W.).

2. Symmetrische $NH(C_6H_4NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von rohem Nitrosodinitrodiphenylamin mit alkoholischem Kali (oder mit salzsaurem Anilin, Anilin und Alkohol), oder besser mit einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und rauchender Salzsäure (NIETZKI, WITT, *B.* 12, 1400) entstehen zwei Dinitrodiphenylamine (WITT, *B.* 11, 758). Zu ihrer Trennung versetzt man ihre kalte, gesättigte Lösung in Anilin mit dem gleichen Volumen Alkohol. Es scheidet sich rothes o-Dinitrodiphenylamin aus, während das gelöst bleibende gelbe p-Derivat durch Umkrystallisiren aus Xylol gereinigt

wird (N., W.). o- und p-Dinitrodiphenylamin entstehen auch beim Behandeln von o- oder p-Dinitrodiphenylbenzamid mit alkoholischem Kali (LELLMANN, *B.* 15, 828; vgl. HOFMANN, *A.* 132, 167).

a. o-Dinitrodiphenylamin krystallisirt aus Xylol in zinnoberrothen Warzen. Schmelzp.: 211,5° (W.); 219—220° (L.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

b. p-Dinitrodiphenylamin. Gelbe, blauschimmernde Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214° (W.), 216° (L.).

Trinitrodiphenylamin $C_{12}H_8N_4O_6 = C_{12}H_7(NO_2)_3.NH$. 1. Phenyltrinitrophenylamin $C_6H_2(NO_2)_3.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Chlortrinitrobenzol und Anilin (CLEMM, *B.* 3, 126). — Scharlachrothe Prismen. Schmelzp.: 175°. Verbindet sich nicht mit Kohlenwasserstoffen oder Basen (MERTENS, *B.* 11, 845).

2. Dinitrophenyl-m-Nitranilin $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Aus a-Brom-m-Dinitrobenzol (Br : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4) (Schmelzp.: 72°), m-Nitranilin und Alkohol bei 100° (AUSTEN, *B.* 7, 1250). Aus a-Chlor-m-Dinitrobenzol, m-Nitranilin, Alkohol und MgO bei 200° (WILLGERODT, *B.* 9, 1178). — Kurze, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 189° (A.); 194—195° (W.). Schwer löslich in kochendem Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig.

3. Dinitrophenyl-p-Nitranilin $C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus a-Brom-m-Dinitrobenzol und p-Nitranilin (AUSTEN, *B.* 7, 1250). — Gelbes Pulver. Schmelzp.: 181°. Sehr leicht löslich in kaltem Eisessig.

4. Trinitrodiphenylamin. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Acetdiphenylamin mit 100 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,029) (NORTON, ALLEN, *B.* 18, 1997). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 135°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in CS_2.

Tetranitrodiphenylamin $C_{12}H_7N_5O_8 = C_{12}H_6(NO_2)_4.NH$. 1. Unsymmetrische. a. Pikryl-m-Nitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.NH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Aus $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ und m-Nitranilin (AUSTEN). — Kleine, orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kochendem, absolutem Alkohol.

b. Pikryl-p-Nitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.NH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Durch Kochen von Chlortrinitrobenzol mit p-Nitranilin und absolutem Alkohol (AUSTEN, *B.* 7, 1249). — Krystalle. Schmelzp.: 216°.

2. Symmetrische $NH[C_6H_3(NO_2)_2]_2$. a. Di-op-Dinitrodiphenylamin. *Bildung.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen gleicher Theile op-Dinitrocarbanilsäureester und KOH mit Alkohol (HAGER, *B.* 17, 2629). $2[NH.C_6H_3(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5] + 2H_2O = C_{12}H_7N_5O_8 + NH_3 + 2CO_2 + 2C_2H_5.OH$. — Rothbraune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Löst sich in Natronlauge mit dunkelrother Farbe und entwickelt beim Erwärmen damit Ammoniak.

b. Symmetrisches (?). *Bildung.* Bei allmählichem Eingiefsen von 3—5 Thln. Salpetersäure in eine erhitzte Lösung von 1 Thl. Nitrosodiphenylamin in 10 Thln. Eisessig (GNEHM, WYSS, *B.* 10, 1319). Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in kochender, verdünnter Natronlauge und krystallisirt aus Eisessig um. — Gelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 192°. Löst sich in heifser Natronlauge mit scharlachrother Farbe. Giebt, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Tetramidodiphenylamin $[C_6H_3(NH_2)_2]_2.NH$ (?).

Hexanitrodiphenylamin $C_{12}H_5N_7O_{12} = NH[C_6H_2(NO_2)_3]_2$. 1. m-Dipikrylamin. *Bildung.* Beim Behandeln von Pikryl-m-Nitranilin mit Salpeterschwefelsäure (AUSTEN, *B.* 7, 1249). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 261°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich löslich in kochendem Eisessig. Wird Wasser der kochenden Eisessiglösung zugefügt, so entsteht wieder Pikryl-m-Nitranilin.

2. p-Dipikrylamin. *Bildung.* Beim Behandeln von Pikryl-p-Nitranilin $C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_4(NO_2)$ mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte (AUSTEN, *B.* 7, 1250). Beim Erwärmen von Diphenylamin oder Methyldiphenylamin mit Salpetersäure (GNEHM, *B.* 7, 1399). — *Darstellung.* Man löst Diphenylamin in koncentrirter Schwefelsäure und giefst die Lösung in rauchende Salpetersäure (MERTENS, *B.* 11, 845). — Hellgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 238°. Fast unlöslich in Wasser und Aether. Verhält sich wie eine Säure. Die Salze finden als Farbstoffe Verwerthung (GNEHM, *B.* 9, 1245). — $C_{12}H_4(NO_2)_6.NH.NH_3$. Rothbraune Krystalle („Aurantia"). — $Ba.[C_{12}H_4(NO_2)_6.N]_2$. Rothe Rhomboëder, löslich in Alkohol (AUSTEN, GNEHM). — Dipikrylamin verbindet sich mit 2 Mol. Naphtalin (MERTENS).

Chlornitrodiphenylamin $C_{12}H_9ClN_2O_2 = C_6H_3(NO_2)Cl.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Stehenlassen von m-Chlor-o-Dinitrobenzol (Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4); Schmelzp.: 38,8°) mit (3 Mol.) Anilin, neben Amidoazobenzol (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 771). Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure wird das Amidoazobenzol entfernt. — Lange, rothe

Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Bromdinitrodiphenylamin $C_{12}H_8BrN_3O_4 = C_{12}H_7Br(NO_2)_2.NH$. 1. Phenylbromdinitrophenylamin $C_6H_2Br(NO_2)_2.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Dibrom-β-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 99—100°) mit Anilin (AUSTEN, *B.* 9, 920). — Haarfeine, orangerothe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 120°.

2. Bromphenyldinitroanilin $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von a-Bromdinitrobenzol (Br : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4) mit p-Dibromdiphenylharnstoff $CO.(NH.C_6H_4Br)_2$ auf 160—170° (WILLGERODT, *B.* 11, 602). — Lange, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Bromtrinitrodiphenylamin $C_{12}H_7BrN_4O_6 = C_6H_2Br(NO_2)_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Bromdinitrophenylanilin (Schmelzp.: 120°) in rauchende Salpetersäure (AUSTEN, *B.* 9, 920). — Braungelbe Schuppen (aus Eisessig). Schmelzp.: 157,5°. Leicht löslich in kochendem Eisessig, schwer in Alkohol.

Dibromdinitrodiphenylamin $C_{12}H_7Br_2N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_6H_3Br_2$ (?). *Bildung.* Durch Bromiren von Dinitrodiphenylamin $C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_6H_5)$ (LEYMANN, *B.* 15, 1236). — Schmelzp.: 196°.

Dibromtetranitrodiphenylamin $C_{12}H_5Br_2N_5O_8 = [C_6H_2Br(NO_2)_2]_2.NH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Methyltribromdiphenylamin $(C_6H_3Br_2)(C_6H_4Br).N.CH_3$ mit Salpetersäure (GNEHM, *B.* 8, 929). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 235—242°. Schwer löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Ammoniak und Natronlauge.

Tribromdinitrodiphenylamin $C_{12}H_6Br_3N_3O_4 = C_{12}H_5Br_3(NO_2)_2.NH$. *Bildung.* Beim Eingiefsen von (2—3 Thln.) Salpetersäure in eine kochende Eisessiglösung von Tetrabromdiphenylamin $(C_6H_3Br_2)_2.NH$ (GNEHM, WYSS, *B.* 10, 1323). — Gelbe Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 209—210°. Löslich in Aether, C_6H_6, $CHCl_3$, kaum in Ligroïn.

Nitrosonitrodiphenylamin $C_{12}H_9(NO_2).N(NO)$. *Bildung.* Ein Gemisch von 20 g Diphenylamin, 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,424), 35 g Isoamylnitrit und 100 ccm Alkohol wird erwärmt, bis Krystallausscheidung erfolgt. Dann kühlt man rasch ab, filtrirt und krystallisirt den, mit wenig kaltem Alkohol gewaschenen, Niederschlag aus $CHCl_3$ um (WITT, *B.* 11, 756). — Krystalle. Schmelzp.: 133,5°. Löslich in $CHCl_3$. Giebt mit Brom zwei krystallisirte Derivate (bei 208,5—209° und bei 214,5—215° schmelzend). Geht beim Behandeln mit Anilin oder alkoholischem Kali in Nitrodiphenylamin über.

Nitrosodinitrodiphenylamin $C_{12}H_8(NO_2)_2.N(NO)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Diphenylamin in Eisessig mit Salpetersäure und Isoamylnitrit (WITT, *B.* 11, 758), in der Kälte (WITT, NIETZKI, *B.* 12, 1400). — Der Körper wurde nicht völlig rein erhalten. Er ist fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; sehr schwer löslich in $CHCl_3$. Beim Behandeln mit Anilin oder alkoholischem Kali entstehen zwei Dinitrodiphenylamine.

Nitrosochlornitrodiphenylamin $C_6H_3Cl(NO_2).N(NO).C_6H_5$. *Bildung.* Chlornitrodiphenylamin wird mit Eisessig zum dünnen Brei angerührt, und dann Kaliumnitrit eingetragen, bis alles gelöst ist. Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 772). — Gelbe, sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 110,5°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, CS_2, Aether, leichter in Benzol.

Amidodiphenylamin s. Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$.

Diamidodiphenylamin $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ s. Phenylendiamin.

Methyldiphenylamin $C_{13}H_{13}N = (C_6H_5)_2.N.CH_3$. *Bildung.* Aus Diphenylamin und Methyljodid oder aus salzsaurem Diphenylamin und Holzgeist (BARDY, *Z.* 1871, 649). — *Darstellung.* 100 Thle. Diphenylamin, 68 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und 24 Thle. Holzgeist werden 10—12 Stunden lang auf 200—250° erhitzt. Die in Freiheit gesetzten und abdestillirten Basen werden mit dem doppelten Volumen conc. HCl geschüttelt. Es scheidet sich festes salzsaures Diphenylamin ab, während salzsaures Methyldiphenylamin flüssig ist (GIRARD, *Bl.* 23, 2). — Flüssig. Siedep.: 282° (G.). Siedep.: 291,7—292,2° bei 740,8 mm; spec. Gew. = 1,0476 bei 20°/4°; Brechungsvermögen μ_α = 1,61074 (BRÜHL, *A.* 235, 21). Giebt mit Salpetersäure eine violette Färbung. Zerfällt mit rauchender Salzsäure, bei 150° im Rohr, in CH_3Cl und Diphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 1043). Beim Durchleiten von Methyldiphenylamin durch eine glühende Röhre treten Diphenylamin, Carbazol $C_{12}H_9N$, Benzonitril $C_6H_5.CN$, Anilin, Benzol, CH_4, H und N auf (GRÄBE, *A.* 174, 181). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Methyldiphenylamin entsteht Dimethyldiphenylazobenzol $N(CH_3)(C_6H_5).C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)(C_6H_5)$.

Isomeres Methyldiphenylamin (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylanilin

mit salzsaurem Anilin auf 280° (GIRARD, VOGT, *Z.* 1871, 468). — Flüssig. Siedep.: 270° bei 528 mm. Giebt mit Salpetersäure keine violette Färbung (BARDY, *Z.* 1871, 469).

Ein isomeres Methyldiphenylamin $(C_6H_5)_2.N(CH_3)$ ist theoretisch unmöglich. Wahrscheinlich ist der Körper Phenyltoluidin $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_5$.

Tetrachlormethyldiphenylamin $C_{13}H_9Cl_4N = (C_6H_3Cl_2)_2.N.CH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Methyldiphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 1040). — Prismen. Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol.

Tribrommethyldiphenylamin $C_{13}H_{10}Br_3N = (C_6H_3Br_2).(C_6H_4Br)N.CH_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Methyldiphenylamin entstehen Tri- und Tetrabrommethyldiphenylamin und Tetrabromdiphenylamin. Durch kochenden Alkohol wird zunächst Tribrom-, dann Tetrabrommethyldiphenylamin ausgezogen, zurück bleibt Tetrabromdiphenylamin (GNEHM, *B.* 8, 926). — Nadeln. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Beim Erwärmen mit gewöhnlicher Salpetersäure tritt eine heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung man, durch Zusatz von rauchender Salpetersäure, Dibromtetranitrodiphenylamin $[C_6H_2Br(NO_2)_2]_2.NH$ erhält.

Tetrabrommethyldiphenylamin $C_{13}H_9Br_4N = (C_6H_3Br_2)_2.N.CH_3$. *Bildung.* Siehe das Tribromderivat (GNEHM). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 129°. Löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Benzol.

Dinitromethyldiphenylamin $C_{13}H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)(C_6H_5)(N:NO_2:NO_2 = 1:2:4)$. *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges von a-Chlor-m-Dinitrobenzol mit Dimethylanilin oder Methylanilin und etwas $ZnCl_2$ (LEYMANN, *B.* 15, 1235). — Rothbraune Nadeln oder goldglänzende Schuppen. Schmelzp.: 167°.

Dibromdinitromethyldiphenylamin $C_{13}H_9Br_2N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.N(CH_3)(C_6H_3Br_2)$(?). *Bildung.* Durch Erhitzen von Dinitrodiphenylamin mit Eisessig und Brom auf 100° (LEYMANN). — Hellgelbe, viereckige Täfelchen. Schmelzp.: 194°.

Aethyldiphenylamin $C_{14}H_{15}N = (C_6H_5)_2.N.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Diphenylamin, Salzsäure und Weingeist bei 200—250° (GIRARD, *Bl.* 23, 3). — Flüssig. Siedep.: 295—297° (G.); 285—287° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 4, 797). Giebt mit Salpetersäure eine violettrothe Färbung.

Isoamyldiphenylamin $C_{17}H_{21}N = (C_6H_5)_2.N.C_5H_{11}$. *Bildung.* Analog dem Methyldiphenylamin (GIRARD). — Siedep.: 330—340°. Giebt mit Salpetersäure eine schieferblaue Färbung.

Triphenylamin $C_{18}H_{15}N = N(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Brombenzol mit Anilinkalium $C_6H_5.NHK$ oder mit Diphenylaminkalium $(C_6H_5)_2.NK$ (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1514). — *Darstellung.* Man trägt sehr allmählich 3 g Natrium in 40 g kochendes Diphenylamin ein, gieſst in die 300° heiſse Lösung allmählich 21 g Brombenzol ein und kocht noch ¹/₄ Stunde lang. Dann gieſst man vom NaBr ab und fraktionnirt. Das Destillat wird aus Alkohol umkrystallisirt (KLEBER, *B.* 18, 2156). — Groſse, monokline (ARZRUNI, *J.* 1877, 481) Krystalle (aus Aether); kleine Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 127°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Die Lösung in Eisessig wird durch wenig Salpetersäure grün, durch koncentrirte Schwefelsäure violett und dann blau gefärbt. Verbindet sich nicht mit Säuren, selbst nicht mit Pikrinsäure. Acetylchlorid ist ohne Wirkung.

Perchlortriphenylamin $C_{18}Cl_{15}N = N(C_6Cl_5)_3$. *Bildung.* Beim Chloriren von Triphenylamin, zuletzt mit überschüssigem Chlorjod bei 350° (RUOFF, *B.* 9, 1494). Daneben entsteht Perchlorbenzol C_6Cl_6. Man krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol um, wobei zuerst Perchlortriphenylamin auskrystallisirt. — Kurze, sehr schwere Nadeln. Schmilzt nicht bei 270°.

Trinitrotriphenylamin $C_{18}H_{12}N_4O_6 = N(C_6H_4.NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von (3 Mol.) rauchender Salpetersäure in eine eisessigsaure Lösung von Triphenylamin (HEYDRICH, *B.* 18, 2157). — Blättchen (aus Nitrobenzol + Alkohol). Schmelzp.: 280°. Aeuſserst schwer löslich in Lösungsmitteln.

Triphenylamin aus Zimmtaldehyd $C_{18}H_{15}N = (C_9H_7)_2NH$ (?). Bei der Destillation von Zimmtaldehydammoniumdisulfit $C_9H_8O + NH_4.HSO_3$ mit Kalk erhielt GÖSSMANN (*A.* 100, 57) eine flüssige Base $C_{18}H_{15}N$, die sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löste. Das salzsaure Salz krystallisirte in Blättchen.

$(C_{18}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kastanienbraune, reguläre Krystalle (aus 80 procentigem Alkohol). — $(C_{18}H_{15}N)_2.PtCl_4$. Entsteht bei Abwesenheit freier Salzsäure.

Die Base verbindet sich mit Aethyljodid bei 100°. Aus dem Jodid $(C_{18}H_{15})N.C_2H_5J$ scheidet Silberoxyd die freie Aethylbase $(C_{18}H_{15})_3N(C_2H_5).OH$ ab. Sie ist ölig, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser wird sie zersetzt.

$(C_{18}H_{15}.N.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$. Dunkelziegelrothe Würfel und Oktaëder (aus Wasser).

Wie oben angeführt, ist das Triphenylamin aus Anilin ein indifferenter Körper. Dem isomeren basischen Körper aus Zimmtaldehyd kommt augenscheinlich eine ganz andere

Konstitution zu. Seine Bildung ergiebt sich aus der Gleichung: $2C_9H_8O$ (Zimmtaldehyd) $+ NH_3 = C_{18}H_{15}N + 2H_2O$.

Phenyldiamine. **Anhydroformaldehydanilin** $C_7H_7N = C_6H_5.N.CH_2$ (?). *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von rohem Formaldehyd mit Anilin (TOLLENS, *B.* 17, 657; WELLINGTON, TOLLENS, *B.* 18, 3309). Daneben entstehen die isomeren Base (Methylenanilin) und Methylendiphenyldiamin (PRATESI, *G.* 14, 351). Entsteht auch aus Trioxymethylen und Anilin, namentlich in Gegenwart von Alkohol (von 95%) (KOLOTOW, *Ж.* 17, 237). — Seideglänzende Nadeln oder Blätter. Schmilzt unzersetzt bei 140—141° (P.). Schmilzt unter Zersetzung bei 137—138° (KOLOTOW). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Aether, leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. Die Lösung in koncentrirten Säuren wird bald roth. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, im Rohr, in Anilin und Trioxymethylen. — $(C_7H_7N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch (P.).

Methylenanilin C_7H_7N. *Bildung.* Siehe Anhydroformaldehydanilin (PRATESI, *G.* 14, 355). — Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr wenig löslich in Alkohol, etwas löslicher in Benzol.

Methylendiphenyldiamin $C_{13}H_{14}N_2 = CH_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen von 20 ccm einer konzentrirten wässerigen Lösung von Formaldehyd mit 500 ccm Wasser und 500 ccm einer wässerigen Anilinlösung (PRATESI, *G.* 14, 353). — Tafeln. Schmelzp.: 48—49°. Löst sich sehr leicht in Alkohol, aber aus der Lösung scheidet sich Anhydroformaldehydanilin ab. Liefert mit Salzsäuregas eine sehr unbeständige Verbindung. — $C_{13}H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$. Röthlichgelbe Tafeln.

Methylendiphenyldiamin $C_{13}H_{14}N_2 = CH_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Das Jodid entsteht beim Eintropfen von Methylenjodid CH_2J_2 auf, im Wasserbade erwärmtes, Anilin (LERMONTOW, *B.* 7, 1255). — Die freie Base ist dickflüssig, nicht flüchtig. Die Salze krystallisiren meist nicht. — $(C_{13}H_{14}N_2)_2.H_2SO_4$. In Wasser sehr leicht löslich; wird durch Alkohol krystallinisch niedergeschlagen.

Identisch mit dem obigen Methylendiphenyldiamin von PRATESI (?).

Aethylendiphenyldiamin $C_{14}H_{16}N_2 = C_2H_4(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid und Anilin (HOFMANN, *J.* 1859, 388). — *Darstellung.* Man erhitzt (1 Mol.) Aethylenbromid mit (4 Mol.) Anilin am Kühler, entfernt durch Waschen mit Wasser das bromwasserstoffsaure Anilin und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol von 40—45% um (MORLEY, *B.* 12, 1794). Zur Reinigung löst GRETILLAT (*J.* 1873, 698) die Base in kochendem Eisessig und fügt Alkohol hinzu, wodurch $(C_2H_4)_2.(N.C_6H_5)_2$ gefällt wird. — Krystalle. Schmelzp.: 59° (H.); 63° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Verhalten: GRETILLAT. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl$. — $C_{14}H_{16}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Dinitrosoäthylendiphenyldiamin $C_{14}H_{14}N_4O_2 = C_2H_4(N.C_6H_5,NO)_2$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von (5 g) Aethylendiphenyldiamin in (25 g) Salzsäure und (150 g) Wasser langsam mit (2 Mol.) Natriumnitrit und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Eisessig um (MORLEY, *B.* 12, 1794). — Blättchen. Schmelzp.: 157°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether, löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Benzol. Wird durch Reduktionsmittel (Zinnchlorür, Zinkstaub, Natriumamalgam) in Aethylendiphenyldiamin übergeführt. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion.

m-Dinitroäthylendiphenyldiamin $C_{14}H_{14}N_4O_4 = C_2H_4.[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid und m-Nitranilin bei 120—130° (GATTERMANN, HAGER, *B.* 17, 778). Das erhaltene Rohprodukt wird von den Beimengungen durch Auskochen mit Alkohol befreit. — Rothgelbe, breite Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 206°. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich leicht in kochendem Eisessig. Verbindet sich nur mit starken Säuren; die Salze werden durch Wasser zerlegt.

Tetramethyläthylen-Diphenyldiamin $C_{18}H_{28}N_2O_2 = C_2H_4[N.C_6H_5(CH_3)_2,OH]_2$. *Bildung.* Das Bromid dieser Base entsteht bei 60stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Dimethylanilin und Aethylenbromid, im Rohr, auf 100° (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* 224, 346). Die erhaltenen Krystalle werden mit Aether gewaschen und wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Die freie Base, aus dem Bromid durch $Pb(OH)_2$ abgeschieden, ist ein langsam krystallinisch erstarrendes Oel. Leicht löslich in Wasser. Zieht CO_2 an. — $C_{18}H_{26}N_2.Cl_2$. Prismen (aus absolutem Alkohol). Zerfliefst in Wasser. — $2C_{18}H_{26}N_2Cl_2.3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 174—175°. Krystallisirt aus kochendem Wasser in grofsen Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich bei 6,2° in 317,9 Thln. Wasser. — $C_{18}H_{26}N_2Cl_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus Wasser in rothbraunen Krystallen. 1 Thl. löst sich bei 7,4° in 404,8 Thln. Wasser. — $C_{18}H_{26}N_2Br_2$. Prismen oder Nadeln (aus absolutem Alkohol). Zerfliefslich. Kaum löslich in absolutem Aether. — $C_{18}H_{26}N_2J_2$. Fettglänzende, grofse Blätter (aus absolutem Alkohol). Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich

in Wasser. 1 Thl. löst sich bei 8,2° in 46,4 Thln. Alkohol. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. — $C_{18}H_{26}N_2.Cr_2O_7$. Ziegelrothe Nadeln. Schmilzt bei 190° und zersetzt sich bei 192°. Löslich in etwa 75 Thln. kalten Wasser. — Carbonat. Wird durch Kochen des Bromids mit Ag_2CO_3 erhalten. Krystallinisch. — Pikrat $C_{18}H_{26}N_2 + 2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und noch schwerer in kaltem Wasser.

Aethylendiäthyldiphenyldiamin $C_{18}H_{24}N_2 = C_2H_4(N.C_6H_5,C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylendiphenyldiamin und Aethyljodid entsteht das Jodid $C_2H_4(N.C_6H_5,C_2H_5)_2.2HJ$, das man mit Kali zerlegt (HOFMANN, *J.* 1859, 389). — Krystallinisch. Schmelzp.: 70°. — Das Jodid krystallisirt in Prismen und ist in Wasser schwierig, in Alkohol leichter löslich. — $C_2H_4(N.C_6H_5,C_2H_5)_2.2HCl.PtCl_4$. Nadeln.

Diäthylendiphenyldiamin $C_{16}H_{18}N_2 = (C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid und Anilin (HOFMANN, *J.* 1858, 352); aus Aethylendiphenyldiamin, Aethylenbromid und Alkohol bei 100° (HOFMANN, *J.* 1859, 388). — *Darstellung.* 1 Vol. $C_2H_4.Br_2$ und 2 Vol. Anilin werden 2 Stunden lang auf 100° erwärmt, dann entfernt man, durch Destillation mit Wasser, freies Anilin und $C_2H_4.Br_2$ und zerlegt den Rückstand mit Natron. Man destillirt nun wieder mit Wasser, um Anilin zu entfernen, und löst den Rückstand in siedendem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt $(C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 157° (*J.* 1859, 388); siedet unter Zersetzung bei 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Aethylenbromid, aber mit einem Molekül Methyljodid oder Aethyljodid. — $C_{16}H_{18}N_2.2HCl$. — $C_{16}H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Methyldiäthylendiphenyldiaminjodid $C_{17}H_{21}N_2J = (C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2.CH_3J$. *Bildung.* Aus $(C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2$ und Methyljodid bei 100° (HOFMANN, *J.* 1858, 353). — Krystallisirt. Giebt mit Silberoxyd eine stark alkalische Lösung, aus welcher durch HCl und $PtCl_4$ ein amorpher, blassgelber Niederschlag $[(C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2.CH_3Cl]_2.PtCl_4$ gefällt wird.

Diäthylenäthyldiphenyldiaminjodid $C_{18}H_{23}N_2J = (C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2.C_2H_5J$. *Bildung.* Aus $(C_2H_4)_2(N.C_6H_5)_2$ und C_2H_5J bei 100° (HOFMANN). — Gelblichweiſse Nadeln. Schmelzp.: 100°.

Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin $C_{16}H_{16}N_4O_2 = (C_2H_4)_2[N.C_6H_4(NO)]_2$. *Darstellung.* Je 1 g Diäthylendiphenyldiamin wird in 20 g Salzsäure und 700 g Wasser gelöst und dazu 1 g $NaNO_2$ gegeben. Nach $^1/_2$ Stunde filtrirt man ab, fällt das Filtrat mit Ammoniumcarbonat und krystallisirt den Niederschlag aus einem Gemisch von Aceton und Alkohol um (MORLEY, *B.* 12, 1795). — Kurze, schwarze Nadeln. Wird durch siedende, wässerige Natronlauge nicht verändert. Zinn und Salzsäure führen den Körper in Diäthylendiphenylentetramin $(C_2H_4)_2(N.C_6H_4.NH_2)_2$ über (s. Phenylendiamin). Giebt nicht die LIEBERMANN'sche Reaktion auf Nitrosokörper.

Phenylamidine. Die phenylirten Amidine entstehen beim Behandeln eines Gemenges von Anilin und Säureaniliden mit PCl_3, indem der Chlorphosphor hierbei wasserentziehend wirkt (HOFMANN, *Z.* 1866, 161). $C_6H_5.NH_2 + CH_3.CO.NH.C_6H_5 - H_2O = CH_3.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5$ (Aethenyldiphenylamidin). LIPPMANN (*B.* 7, 541) erhielt das Aethenyldiphenylamidin auch beim Behandeln von Acetanilid mit PCl_5. Die Reaktion wird durch folgende Gleichungen erläutert (WALLACH, HOFFMANN, *B.* 8, 1567). I. $CH_3.CO.NH.C_6H_5 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH.C_6H_5 + POCl_3$. — II. $CH_3.CCl_2.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + HCl$. — Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Acetonitril auf 170° entsteht Aethenylphenylamidin $CH_3.C(N.C_6H_5).NH_2$. Die Alkylisothioacetanilide zerfallen beim Erwärmen mit salzsaurem Anilin u. s. w. in Mercaptane und Amidine (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1063). $CH_3.C(S.C_2H_5):N(C_6H_5) + NH_2.C_6H_5.HCl = C_2H_5.SH + CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5).HCl$. Das Methenyldiphenylamidin entsteht bei der Einwirkung von Chloroform oder Orthoameisenäther auf Anilin. I. $CHCl_3 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{13}H_{12}N_2 + 3HCl$. — II. $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{13}H_{12}N_2 + 3C_2H_5.OH$. Die Reaktion mit Chloroform gelingt auch bei Körpern analoger Konstitution. $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH.C_6H_5 + 3HCl$.

Die phenylirten Amidine verhalten sich wie einsäurige Basen. Sie lösen sich kaum in Wasser, nehmen aber leicht Wasser auf, z. B. beim Kochen mit schwachem Alkohol, und zerfallen dann in Anilin und Säureanilide. $CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_2H_3O.NH.C_6H_5$. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 100° zerfallen sie in rhodanwasserstoffsaure Amidine und Thioanilide. $2CH_3.C(NH).NH(C_6H_5) + CS_2 = CH_3.CN_2H_2(C_6H_5).CNSH + CH_3.CS.NH(C_6H_5)$.

1. **Methenyldiphenylamidin** (Diphenylformamidin) $C_{13}H_{12}N_2 = CH(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Chloroform und Anilin bei 180—190° (HOFMANN, *J.* 1858, 354). Aus Orthoameisenäther und Anilin (WICHELHAUS, *B.* 2, 116). Beim Kochen von Phenylisocyanid mit Anilin (WEITH, *B.* 9, 454). $C_6H_5.NC + C_6H_5.NH_2 = CH_2N_2(C_6H_5)_2$.

Beim Kochen von Ameisensäure mit Anilin (WEITH). Beim Erwärmen von Formanilid mit Chlorameisenester (LELLMANN, *B.* 14, 2512). $CHO.NH.C_6H_5 + Cl.CO_2.C_2H_5 = HCl + CHO.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ und $2CHO.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5 = C_{13}H_{12}N_2 + CO_2 + CO(OC_2H_5)_2$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in, auf 100° erwärmtes, Formanilid (WALLACH, *B.* 15, 208). $2CHO.NH.C_6H_5 = C_{13}H_{12}N_2 + CH_2O_2$ (Ameisensäure). Beim Behandeln von Formanilid mit PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 233). Beim Versetzen von salzsaurem Formimidoäther mit einer ätherischen Anilinlösung (PINNER, *B.* 16, 358). $NH:CH.OC_2H_5.HCl + 2C_6H_5.NH_2 = C_{13}H_{12}N_2.HCl + C_2H_5.OH + NH_3$. — Lange Nadeln (aus Alkohol, Benzol). Schmelzp.: 135—136° (WEITH). Destillirt zum gröfsten Theile unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Zersetzt sich theilweise, bei längerem Erhitzen mit wässerigem Alkohol, in Anilin und Formanilid (TOBIAS, *B.* 15, 2450). Zerfällt, beim Erhitzen im H_2S-Strome auf 140—150°, in Anilin und Thioformanilid $CHS.NH.C_6H_5$ (BERNTHSEN, *A.* 192, 35).

$C_{13}H_{12}N_2.HCl$. — $(C_{13}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber krystallinischer Niederschlag.

2. **Aethenylphenylamidin** $C_8H_{10}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Anilin und Acetonitril bei 170° (BERNTHSEN, *A.* 184, 358). — Oel. Reagirt alkalisch. Nicht unzersetzt flüchtig. — Saures Oxalat $C_8H_{10}N_2.C_2H_2O_4$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Platindoppelsalz ist sehr löslich und leicht zersetzbar. — Das unterschwefligsaure Salz krystallisirt monoklin (RATH, *J.* 1877, 477).

3. **Aethenyldiphenylamidin** $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Acetanilid, Anilin und PCl_3 (HOFMANN). Aus (2 Mol.) Acetanilid und (1 Mol.) PCl_5 (LIPPMANN). $6C_6H_5.NH_2 + 3C_2H_4O_2 + 2PCl_3 = 3C_{14}H_{12}N_2.HCl + 3HCl + 2H_3PO_3$. Aus Acetonitril und salzsaurem Anilin bei 230—240° (BERNTHSEN, *A.* 184, 362). Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über, auf 150° erhitztes, Acetanilid (WALLACH, *B.* 15, 208). $2C_2H_3O.NH.C_6H_5 = C_{14}H_{14}N_2 + CH_3.CO_2H$. Entsteht in gröfserer Menge beim Erhitzen von Acetanilid mit salzsaurem Anilin (WALLACH). $C_2H_3O.NH(C_6H_5) + C_6H_5.NH_2.HCl = C_{14}H_{14}N_2.HCl + H_2O$. Aus Acetanilid und P_2S_5 (JACOBSON, *B.* 19, 1071). Bei der trockenen Destillation von Thioacetanilid (JACOBSON). — *Darstellung.* Man versetzt eine abgekühlte Mischung von 1 Thl. Essigsäure und 3 Thln. Anilin allmählich mit 2 Thln. PCl_3 und erhitzt dann einige Stunden lang auf 160°. Die gebildete Harzmasse wird in siedendem Wasser gelöst, das erkaltete Filtrat mit Natron gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (HOFMANN, *J.* 1865, 414).

Kleine Nadeln. Schmelzp.: 131—132° (BIEDERMANN, *B.* 7, 540). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether und in Säuren. Reagirt neutral. Wird von schmelzendem Kali angegriffen. Zerfällt mit koncentrirter Schwefelsäure in Essigsäure und Anilin-p-Sulfonsäure. Natriumamalgam und HCl oder Sn und HCl bewirken nur Spaltung in Essigsäure und Anilin. Brom wirkt substituirend (BIEDERMANN). Liefert mit $COCl_2$ bei höchstens 60° die Verbindung $C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_2$ und in höherer Temperatur die Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O$ (s. u.). Absorbirt, in wasserhaltigem Aether gelöst, Cyan und erzeugt den Körper $C_{16}H_{16}N_4O$ (S. 259).

$C_{14}H_{14}N_2.HCl$. Tafeln. — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{14}H_{14}N_2.HNO_3$. Scheidet sich ölartig aus und erstarrt bald krystallinisch (charakteristisch).

Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O_2Cl_2 = CH_3.C\begin{cases}N.C_6H_4.COCl\\N(C_6H_5).COCl\end{cases}$. *Bildung.* Aus Aethenyldiphenylamidin und CO_2 bei höchstens 60° (LÖB, *B.* 18, 2427; 19, 2341). — Wird von kochendem Wasser nicht angegriffen. Säuren und Alkalien regeneriren Aethenyldiphenylamidin. Siedender Alkohol wirkt nach der Gleichung: $C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_2 + 3C_2H_5.OH = CO(NH.C_6H_5)_2 + CH_3.CO_2.C_2H_5 + 2C_2H_5Cl + CO_2$. Mit Natriumäthylat entsteht der Ester $C_{16}H_{12}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Mit trockenem NH_3 erhält man Aethenyldiphenylamidin und NH_4Cl. Anilin erzeugt Aethenyldiphenylamidin, Carbanilid und salzsaures Anilin. Verliert beim Erhitzen auf 150° $CO.Cl_2$.

Diäthylester $C_{20}H_{22}N_2O_4 = CH_3.C\begin{cases}N.C_6H_4.CO_2.C_2H_5\\N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5\end{cases}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Verbindung $C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2$, unter Abkühlen, mit 2 Mol. Natriumäthylat (LÖB, *B.* 19, 2341). — Glänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 90,5°. Die alkoholische Lösung ist wenig beständig. Beim Erhitzen mit NH_3 entsteht Aethenyldiphenylamidin.

Aethenylimidobenzanilid $C_{15}H_{12}N_2O = CH_3.C\begin{cases}N.C_6H_4\\N(C_6H_5)\end{cases}CO$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine siedende Lösung von Aethenyldiphenylamidin in $CHCl_3$ (LÖB, *B.* 19, 2342). — Grofse, glänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 118°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Kochen mit verdünnter HCl zerlegt in Anilin, Essigsäure und Phenylcarbimid.

Verbindung $C_{16}H_{16}N_4O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine gesättigte Lösung von Aethenyldiphenylamidin in wasserhaltigem Aether (LÖB, *B.* 19, 2343). Man lässt 16 Stunden lang stehen und verdunstet dann die filtrirte Lösung bei gelinder Wärme. Der Rückstand wird mit verdünntem Alkohol gewaschen. — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 165°. Sehr schwer löslich in kaltem Aether und Benzol. Verharzt beim Erhitzen mit Lösungsmitteln.

p-Dibromäthenyldiphenylamidin $C_{14}H_{12}Br_2N_2 = CH_3.C(N.C_6H_4Br).NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Aus p-Bromanilin, Essigsäure und PCl_3 (DENNSTEDT, *B.* 13, 233).

$C_{14}H_{12}Br_2N_2.HCl$. Krystalle. — $(C_{14}H_{12}Br_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Dinitroäthenyldiphenylamidin $C_{14}H_{12}N_4O_4 = CH_3.C(N.C_6H_4.NO_2).NH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Beim Lösen von Aethenyldiphenylamidin in rauchender Salpetersäure (BIEDERMANN, *B.* 7, 540). Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt das Nitrat $C_{14}H_{12}(NO_2)_2N_2.HNO_3$ nieder, ein Pulver, das sich bei 182° zersetzt, ohne zu schmelzen. Es löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Säuren und Alkalien. Beim Kochen mit Wasser, oder rascher mit Säuren, scheidet das Pulver schliefslich p-Nitranilin ab.

Dimethyläthenyldiphenylamidin. *Bildung.* Das Chlorid $C_2H_3N_2(C_6H_5)_2(CH_3)_2Cl$ entsteht aus Methylanilin, Essigsäure und Chlorphosphor (HOFMANN, *J.* 1865, 416). Silberoxyd scheidet aus dem Chlorid eine alkalisch reagirende Base ab.

Aethyläthenyldiphenylamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).N(C_2H_5,C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Aethenyldiphenylamidin und Aethyljodid (HOFMANN). Natronlauge scheidet aus dem Jodid die freie Base als ein in Wasser unlösliches, nicht alkalisch reagirendes Oel ab. Methyljodid wirkt auf diese Base bei 100° ein und erzeugt

Methyläthyldiphenyläthenylamidinjodid $C_{17}H_{21}N_2J = C_2H_3.N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)CH_3J$ (HOFMANN). Silberoxyd zerlegt das Jodid unter Abscheidung der freien Diammoniumbase.

4. **Isodiphenyläthenylamidin** $C_{14}H_{14}N_2 = CH_3.C(NH).N(C_6H_5)_2$. Aus Acetonitril und salzsaurem Diphenylamin bei 140—150° (BERNTHSEN, *A.* 192, 25). Man zieht die Masse mit kaltem Wasser und etwas Salzsäure aus, schüttelt den Auszug mit Chloroform aus und fällt die wässerige Lösung mit Natron. Man nimmt den Niederschlag in $CHCl_3$ auf, verjagt das Chloroform und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Ligroïn um. — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 62—63°. Starke Base. — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — Das salzsaure Salz ist ein Syrup. — Das Rhodanid bildet dünne Tafeln und ist in Wasser weniger leicht löslich als die anderen Salze.

Eine mit Diphenyl- und Isodiphenyläthenylamidin isomere Base wird aus Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ erhalten (s. Thiobenzamid).

5. **Triphenyläthenylamidin** $C_{20}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Acetanilid, Diphenylamin und PCl_3 (HOFMANN, *J.* 1865, 415).

6. **Diphenylpentenylamidin** $C_{17}H_{20}N_2 = C_4H_9.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus 3 Mol. Isovaleriansäure, 6 Mol. Anilin und 2 Mol. PCl_3 bei 150° (HOFMANN, *J.* 1865, 416). — Krystallinisch. Schmelzp.: 111°. — Das in rhombischen Tafeln krystallisirende Platindoppelsalz ist in Wasser schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich.

Phenyltriamine. **Acetylentriphenyltriamin** $C_{20}H_{19}N_3 = C_2H_2.N_3H_2(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Zu einer abgekühlten Lösung von (1 Mol.) Acetylentetrabromid $C_2H_2.Br_4$ in (2 Mol.) Anilin lässt man allmählich (4 Mol.) alkoholische Kalilösung eintropfen, destillirt nach beendeter Reaktion den Alkohol ab, behandelt den Rückstand mit Wasser und saugt das Unlösliche ab. Der feste Rückstand wird sechs bis sieben Mal aus Alkohol umkrystallisirt (SABANEJEW, *A.* 178, 125). — Nadeln. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Die salzsaure Lösung giebt mit $HgCl_2$ und $PtCl_4$ amorphe, in Wasser unlösliche Niederschläge. — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_4.3HgCl_2$. — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Phenylguanidin $C_7H_9N_3 = NH_2.C(NH).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Entschwefeln von Phenylthioharnstoff, in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak (FEUERLEIN, *B.* 12, 1602). — Zerfällt beim Stehen in NH_3 und Phenylcyanamid.

Phenyltaurocyamin $C_9H_{13}N_3SO_3 = NH_2.C(NH).N(C_6H_5).C_2H_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus Phenyltaurin und wässeriger Cyanamidlösung bei 100—110° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 418). — Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 300°. Reagirt neutral.

Aethylallylphenylguanidin $C_{12}H_{17}N_3 = CN_3H_2.(C_6H_5)(C_2H_5)(C_3H_5)$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Aethylallylthioharnstoff $NH.C_3H_5.CS.NH.C_2H_5$ mit $NH(C_6H_5)HgCl$ scheidet sich HgS aus. Man verdampft die filtrirte Lösung, zieht den Rückstand mit heifsem Wasser aus, fällt die wässerige Lösung mit NH_3 und löst den Niederschlag in HCl. Beim Verdunsten der salzsauren Lösung krystallisiren Tafeln der Verbindung $C_{12}H_{17}N_3.HgCl_2 + H_2O$ (FORSTER, *A.* 175, 41). $NH(C_3H_5)CS.NH.C_2H_5 + 2Hg.NH.C_6H_5.Cl = C_{12}H_{17}N_3.HgCl_2 + HgS + C_6H_5.NH_2$.

Diphenylguanidin (Melanilin) $C_{13}H_{13}N_3 = NH:C(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in Anilin (HOFMANN, *A.* 67, 129). $2C_6H_5.NH_2 + CNCl = C_{13}H_{13}N_3.HCl$, d. h. $C_6H_5.NH_2 + CNCl = C_6H_5.NH.CN + HCl$ und $C_6H_5.NH_2.HCl + C_6H_5.NH.CN = C_{13}H_{13}N_3.HCl$. Entsteht daher auch beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von salzsaurem Anilin und Cyananilid (CAHOURS, CLOËZ, *A.* 90, 93). Beim Behandeln ein Lösung von Thiocarbanilid in alkoholischem Ammoniak mit Bleioxyd (HOFMANN, *B.* 2, 460; WEITH, SCHRÖDER, *B.* 7, 937). $CS(NH.C_6H_5)_2 + NH_3 = C_{13}H_{13}N_3 + H_2S$. Bei der Einwirkung von $ClHg.NH_2$ auf eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid oder von $NH(C_6H_5).HgCl$ auf Phenylthioharnstoff (FORSTER, *A.* 175, 35). $CS(NH.C_6H_5)_2 + NH_2.HgCl = HgS + CH_3N_3(C_6H_5)_2.HCl$. Aus Knallquecksilber und alkoholischem Anilin, neben Phenylharnstoff (STEINER, *B.* 7, 1244). — *Darstellung.* Man übergiefst Thiocarbanilid mit überschüssiger, koncentrirter Kalilauge, fügt ein gleiches Volumen koncentrirten wässerigen Ammoniaks hinzu und dann ($1\frac{1}{2}$ Mol.) mit Wasser angerührte Bleiglätte. Man digerirt im Wasserbade, giefst die Flüssigkeit ab und zieht das Diphenylguanidin mit verdünnter HCl aus (RATHKE, *B.* 12, 772).

Monokline Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. 100 Thle. Weingeist (von 90%) lösen bei 21° 9,25 Thle. Wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt mit koncentrirter Salzsäure bei 250° in CO_2, NH_3 und Anilin. Setzt sich, in alkoholischer Lösung, mit CS_2 um in Thiocarbanilid und Rhodandiphenylguanidin. $2C_{13}H_{13}N_3 + CS_2 = CS(NH.C_6H_5)_2 + C_{13}H_{13}N_3.CNSH$. Aus Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid entstehen bei 100° Acetylphenylharnstoff und Acetanilid, bei 150°: Acetyldiphenylharnstoff und Acetamid. Verbindet sich direkt mit Phenylsenföl zu Triphenylthiodicyandiamin (S. 261).

Salze: HOFMANN, *A.* 67, 137. — $C_{13}H_{13}N_3.HCl$. Gummi. — $(C_{13}H_{13}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag. — $C_{13}H_{13}N_3.HCl.AuCl_3$. Goldchlorid bewirkt in einer Lösung von salzsaurem Diphenylguanidin eine Trübung, die sich bald in goldgelbe Blättchen umwandelt. (Charakteristisch.) Schwer löslich in Wasser, äufserst leicht in Aether. Die ätherische Lösung hinterlässt zunächst rubinrothe Tropfen, die zu dunkelgelben Prismen erstarren. — $C_{13}H_{13}N_3.HBr$. — $C_{13}H_{13}N_3.HJ$. — $C_{13}H_{13}N_3.HNO_3$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 0,6 Thle. (WEITH, SCHRÖDER). — $C_{13}H_{13}N_3.AgNO_3$. — $(C_{13}H_{13}N_3)_2.H_2S$. Rhombische Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Dioxalat $C_{13}H_{13}N_3.C_2H_2O_4$. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Rhodanid. Lange Nadeln. Schmelzp.: 115°. Ziemlich schwer löslich in Wasser (WEITH, SCHRÖDER).

Cyanid $C_{15}H_{13}N_5 = NH:C\langle\begin{matrix} N(C_6H_5).CNH \\ N(C_6H_5).CNH \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Diphenylguanidin (HOFMANN, *A.* 67, 159). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 154° (HOFMANN, *B.* 2, 688). Leicht löslich in Salzsäure, wird aber davon, schon in der Kälte, in Salmiak und Melanoximid $C_{15}H_{11}N_3O_2$ zerlegt (HOFMANN, *A.* 74, 1). $C_{13}H_{13}N_3.C_2N_2 + 2H_2O + 2HCl = 2NH_4Cl + C_{15}H_{11}N_3O_2$.

Melanoximid $C_{15}H_{11}N_3O_2 = NH:C\langle\begin{matrix} N(C_6H_5).CO \\ N(C_6H_5).CO \end{matrix}$. *Bildung.* Siehe Diphenylguanidincyanid $C_{15}H_{13}N_5$ (s. o.) (HOFMANN). — Undeutlich-krystallinisch. Schwer löslich in Wasser und in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in Oxalsäure und Diphenylguanidin. Entwickelt bei der Destillation Phenylcarbimid. Melanoximid und ebenso Diphenylguanidincyanid zerfallen, beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure, in Salmiak und Diphenylparabansäure $CO(N.C_6H_5)_2.C_2O_2$.

Dichlordiphenylguanidin $C_{13}H_{11}Cl_2N_3 = NH:C(NH.C_6H_4Cl)_2$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem Diphenylguanidin mit Chlorwasser, bis eine bleibende Trübung entsteht, und verdunstet das Filtrat, wobei salzsaures Dichlordiphenylguanidin auskrystallisirt, das man durch NH_3 zerlegt (HOFMANN, *A.* 67, 147). — Blättchen (aus Alkohol). — $(C_{13}H_{11}Cl_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Durch Behandeln von Dichlordiphenylthioharnstoff $(N.C_6H_4Cl.H)_2.CS$ mit Ammoniak und Bleioxyd erhielt LOSANITSCH (*Bl.* 32, 170) ein Dichlordiphenylguanidin $NH:C(NH.C_6H_4Cl)_2$, das vielleicht mit obigem identisch ist. Dasselbe bildet bei 140—141° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Geht beim Lösen in Salpetersäure in Dichlordinitrodiphenylharnstoff $CO[NH.C_6H_3Cl(NO_2)]_2$ über.

Dibromdiphenylguanidin $C_{13}H_{11}Br_2N_3$. *Darstellung.* Wie beim Dichlordiphenylguanidin (HOFMANN, *A.* 67, 148). — Schuppen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen sublimirt Bromanilin.

$C_{13}H_{11}Br_2N_3.HCl$. Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $(C_{13}H_{11}Br_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

p-**Dijoddiphenylguanidin** $C_{13}H_{11}J_2N_3$. *Bildung.* Kann nicht aus Diphenylguanidin und Jod dargestellt werden, bildet sich aber beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von p-Jodanilin (HOFMANN). — Krystallinisch. — $(C_{13}H_{11}J_2N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

m-**Nitrodiphenylguanidin** $C_{13}H_{12}N_4O_2 = NH.C(NH.C_6H_5).NH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.*

Beim Behandeln von m-Nitrothiocarbanilid $NH(C_6H_5).CS.NH(C_6H_4.NO_2)$ mit alkoholischem Ammoniak und Bleioxyd (BRÜCKNER, *B.* 7, 1236). — Gelb, krystallinisch. Schmelzp.: 131—132°.

m-Dinitrodiphenylguanidin $C_{13}H_{11}N_5O_4 = NH.C[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von m-Nitranilin (HOFMANN, *A.* 67, 156). Schuppen. Schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Aether.


$C_{13}H_{11}(NO_2)_2N_3.HCl$. — $[C_{13}H_{11}(NO_2)_2N_3.HCl]_2.PtCl_4$.

Vermuthlich ist das von BRÜCKNER (*B.* 7, 1235), beim Behandeln von m-Dinitrothiocarbanilid $CS(NH.C_6H_4NO_2)_2$ mit alkoholischem Ammoniak und PbO, erhaltene Dinitrodiphenylguanidin mit obigem identisch. BRÜCKNER giebt den Schmelzp.: 190°.

Aethyldiphenylguanidin $C_{15}H_{17}N_3 = NH(C_2H_5).C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Carboäthylphenylimid $(N.C_6H_5).C(NC_2H_5)$ und Anilin bei 100° (WEITH, *B.* 8, 1531). — Krystallinisch. Zerfällt mit Kali in Aethylamin, Anilin und CO_2. — $(C_{15}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Triphenylthiodicyandiamin $C_{20}H_{18}N_4S = NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).C(NH).NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei einigem Stehen von Phenylsenföl mit Diphenylguanidin und etwas Benzol, in der Kälte (RATHKE, *B.* 12, 774). — Krystalle. Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in $CHCl_3$. Zersetzt sich beim Schmelzen in Thiocarbanilid und die thiocyansauren Salze von Diphenylguanidin, Tetraphenylmelamin und Triphenylthioammelin. Giebt an Silberlösung sehr leicht allen Schwefel als Ag_2S ab. — Das salzsaure Salz krystallisirt, giebt aber schon an Wasser Säure ab.

Triphenylthioammelin $C_{21}H_{17}N_5S = (NH)_2.C_3(N.C_6H_5)_3S$. *Bildung.* Das Rhodanid dieser Base entsteht, neben anderen Rhodaniden, beim Schmelzen von Triphenylthiodicyandiamin (RATHKE, *Privatmitth.*). — Löslich in Alkohol und wässeriger Kalilauge. Wird aus der Lösung in Kali durch CO_2 gefällt. — Das Hydrochlorid ist krystallinisch; unlöslich in Wasser und Alkohol. — Triphenylthioammelin giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen gelben, amorphen Niederschlag.

Triphenylguanidine $C_{19}H_{17}N_3 = CH_2(C_6H_5)_3N_3$. a. *α*-Triphenylguanidin $N(C_6H_5):C(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Kupfer auf 150—200° (MERZ, WEITH, *Z.* 1868, 513). $3CS(NH.C_6H_5)_2 = 2CH_2(C_6H_5)_3N_3 + CS_2 + H_2S$. Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid (HOFMANN, *B.* 2, 453) oder besser in eine mit Anilin versetzte alkoholische Lösung (HOFMANN, *B.* 2, 457). $CS(NH.C_6H_5)_2 + C_6H_5.NH_2 + J_2 = CH_2(C_6H_5)_3N_3 + 2HJ + S$. Dem Jod analog wirkt Alkohol, der mit salpetriger Säure gesättigt ist (CLAUS, *B.* 4, 144). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit Anilin (H.) $[CS(NH.C_6H_5)_2 + C_6H_5.NH_2 = C_{19}H_{17}N_3 + H_2S]$ oder auch schon des Thiocarbanilids für sich (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 584). Beim Schmelzen von Thiocarbanilid mit Chlorblei entsteht salzsaures Triphenylguanidin (MERZ, WEITH), ebenso beim Schmelzen mit Sublimat (BUFF, *B.* 2, 498) oder beim Kochen mit Alkohol und $Cl.Hg.NH(C_6H_5)$ (FORSTER, *A.* 175, 32). Aus Carbanilid, Anilin und PCl_5 (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 659). In allen diesen Reaktionen kann man zunächst die Bildung von Carbodiphenylimid $C(NC_6H_5)_2$ voraussetzen, das dann sich mit Anilin zu Triphenylguanidin verbindet (WEITH, *B.* 7, 13). Triphenylguanidin entsteht ferner bei 3—4stündigem Kochen von Carbanilid (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 585; BARR, *B.* 19, 1765) $[3CO(NH.C_6H_5)_2 = 2C_{19}H_{17}N_3 + CO_2 + H_2O]$, oder beim Erhitzen von Carbanilid mit trockenem Natron oder mit Natriumalkoholat (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 27, 500). $2CO(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_5O.Na = C_{19}H_{17}N_3 + Na.CO_3.C_2H_5 + C_6H_5.NH_2$. Ferner wenn bei 170° CO_2 durch eine Mischung von Anilin und PCl_3 strömt (M., W., *B.* 2, 622). $9C_6H_5.NH_2 + 3CO_2 + 2PCl_3 = 3C_{19}H_{17}N_3 + 6HCl + P(OH)_3$. Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf ein Gemisch von Anilin und CS_2 (CLAUS, KRALL, *B.* 4, 99). I. $4C_6H_5.NH_2 + CS_2 + 2SCl = CS(NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.NH_2.HCl + 3S$ und II. $2CS(NH.C_6H_5)_2 + 2SCl = C_{19}H_{17}N_3.HCl + C_6H_5.NCS + HCl + 3S$. Bei der Einwirkung von CCl_4S auf (6 Mol.) Anilin, neben Thioanilin $S(C_6H_4.NH_2)_2$ und Thiocarbanilid (RATHKE, *A.* 167, 213). $CCl_4S + 6C_6H_5.NH_2 = C_{19}H_{17}N_3.HCl + 3C_6H_5.NH_2.HCl + S$. — *Darstellung.* Gleiche Moleküle Anilin und Thiocarbanilid werden in Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit PbO versetzt. Die vom PbS befreite Lösung fällt man mit Wasser (HOFMANN, *B.* 2, 458). Man schmilzt Carbanilid mit Natron, löst die Schmelze in verdünnter HCl und fällt durch etwas rauchende Salzsäure Guanidinsalz (HENTSCHEL). $2CO(NH.C_6H_5)_2 = C_{19}H_{17}N_3 + C_6H_5.NH_2 + CO_2$.

Nadeln (aus Alkohol) oder lange, sechsseitige, rhombische (GRÜNLING, *J.* 1883, 490) Prismen. Schmelzp.: 143°. Spurenweise löslich in siedendem Wasser. Löslich in 22 Thln. absoluten Alkohols bei 0° (M., W.). Zerfällt bei der Destillation in Carbodiphenylimid $C(N.C_6H_5)_2$ und Anilin, während bei der Destillation im CO_2-Strome noch Carbanilid auftritt (MERZ, WEITH, *Z.* 1870, 74). Koncentrirte Kalilauge bewirkt totale Zerlegung in CO_2 und Anilin. $C_{19}H_{17}N_3 + 2H_2O = 3C_6H_5.NH_2 + CO_2$. Ebenso wirkt koncentrirte Salzsäure bei hoher Temperatur (M., W.). CS_2 wirkt bei 140° ein unter Bildung von

Phenylsenföl und Thiocarbanilid (HOBRECKER, *B.* 2, 689). $C_{19}H_{17}N_3 + CS_2 = C_6H_5.NCS + CS(NH.C_6H_5)_2$. Schwefelwasserstoff, bei 170° über Triphenylguanidin geleitet, erzeugt Anilin und Thiocarbanilid (MERZ, WEITH, *Z.* 1870, 72). $C_{19}H_{17}N_3 + H_2S = C_6H_5.NH_2 + CS(NH.C_6H_5)_2$. Liefert mit Aethoxalylchlorid $C_2H_5O.C_2O_2Cl$ salzsaures Carbonyltriphenylguanidin $C_{20}H_{15}N_3O.HCl$.

Salze: MERZ, WEITH, *Z.* 1868, 513 u. 609. — $C_{19}H_{17}N_3.HCl + H_2O$. Schuppen. Schmelzp.: 241—242°. In Salzsäure weniger löslich als in Wasser. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 51 Thln. Wasser von 0°. — $(C_{19}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Löslich in 1100 Thln. Wasser von 0°. — $C_{19}H_{17}N_3.HNO_3$. Blättchen, löslich in 300 Thln. Wasser von 0°. — $C_{19}H_{17}N_3.H_2SO_4$ — Acetat. $C_{19}H_{17}N_3.C_2H_4O_2$. Verliert bei 130° alle Säure. — Dioxalat $C_{19}H_{17}N_3.C_2H_2O_4$. Wenig lösliche Blättchen.

Cyanid $C_{21}H_{17}N_5 = N(C_6H_5).C\langle{N(C_6H_5).C:NH \atop N(C_6H_5).C:NH}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Triphenylguanidin (HOFMANN, *B.* 3, 764). — Krystalle. Zerfällt mit Salzsäure in Ammoniak und Oxalyltriphenylguanidin. $CH_2(C_6H_5)_3N_3(CN)_2 + 2H_2O = C(C_2O_2)(C_6H_5)_3N_3 + 2NH_3$. Letzteres spaltet sich, beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure, in Anilin und Diphenylparabansäure. $C_{21}H_{15}N_3O_2 + H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_{15}H_{10}N_2O_3$. Setzt man zu einer kochenden alkoholischen Lösung von Triphenylguanidincyanid eine Lösung von salzsaurem Anilin, so scheidet sich, auf Zusatz von Wasser, das salzsaure Salz des β-Triphenylguanidincyanids aus (LANDGREBE, *B.* 11, 973).

Tri-p-Chlortriphenylguanidin $C_{19}H_{14}Cl_3N_3 = C_6H_4Cl.N.C(NH.C_6H_4Cl)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Di-p-Chlorthiocarbanilid $CS(NH.C_6H_4Cl)_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 51). — Feine Nadeln oder Spiefse (aus CS_2). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit CS_2 bei 230° nach der Gleichung: $C_{19}H_{17}Cl_3N_3 + CS_2 = C_6H_4Cl.N.CS + CS(NH.C_6H_4Cl)_2$. Die Salze sind ausnehmend schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{14}Cl_3N_3.HCl$. — $C_{19}H_{14}Cl_3N_3.HJ$. Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 255°. — $(C_{19}H_{14}Cl_3N_3)_2.H_2SO_4$.

Tri-p-Jodtriphenylguanidin $C_{19}H_{14}J_3N_3$. *Bildung.* Aus Di-p-Jodthiocarbanilid und Jod (LOSANITSCH, *B.* 5, 158).

m-Nitrotriphenylguanidin $C_{19}H_{16}N_4O_2 = C_6H_5.N.C(NH.C_6H_5).NH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Aus m-Nitrodiphenylthiocarbanilid $NH(C_6H_5).CS.NH(C_6H_4.NO_2)$, Anilin und PbO (BRÜCKNER, *B.* 7, 1236). — Gelb, krystallinisch. — $[C_{19}H_{16}(NO_2)N_3.HCl]_2.PtCl_4$.

Dieselbe (?) Verbindung entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von m-Nitrodiphenylthiocarbanilid mit Jod (LOSANITSCH, *B.* 16, 49). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°.

m-Trinitrotriphenylguanidin $C_{18}H_{14}N_6O_6 = C_6H_4(NO_2).NCNH.(C_6H_4.NO_2)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von m-Dinitrodiphenylthiocarbanilid $CS[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$ (LOSANITSCH, *B.* 16, 50). — Gelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 189°. Löslich in heifsem Alkohol. Löst sich in Kalilauge unter Zersetzung.

Diacetyltriphenylguanidin $C_{23}H_{21}N_3O_2 = C_6H_5.N.C(N.C_6H_5,C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Triphenylguanidin und Essigsäureanhydrid (CREATH, *B.* 8, 383). — Krystalle. Schmelzp.: 131°. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Triphenylguanidin und Essigsäure.

Carbonyltriphenylguanidin $C_{20}H_{15}N_3O = (C_6H_5)N.C(N.C_6H_5)_2.CO$. *Bildung.* Beim Einleiten von $CO.Cl_2$ in eine Lösung von Triphenylguanidin in Benzol (MICHLER, KELLER, *B.* 14, 2181). — Kleine Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 134°. Liefert bei der trockenen Destillation Anilin und Carbodiphenylimid. Beim Kochen mit Anilin entsteht Carbanilid. Wird von koncentrirter Salzsäure, bei höherer Temperatur, in CO_2 und Anilin zerlegt.

Hydrat (?) $C_{20}H_{15}N_3O + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, wenn eine mit $COCl_2$ übersättigte Lösung von Triphenylguanidin in Benzol mit Salzsäure versetzt und zum Kochen erhitzt wird (MICHLER, KELLER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°.

Carbonyltriphenylguanidin $C_{20}H_{15}N_3O = C_6H_5.N.C\langle{N(C_6H_5) \atop N(C_6H_5)}\rangle CO$. *Bildung.* Das salzsaure Salz dieser Base entsteht beim Eintröpfeln von Aethoxalylchlorid in ein gelinde erwärmtes Gemisch von α-Triphenylguanidin und Benzol (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 23). $C_{19}H_{17}N_3 + 2C_2H_5O.C_2O_2.Cl = C_{20}H_{15}N_3O + 2HCl + CO + C_2O_4(C_2H_5)_2$. — Das Hydrochlorid $C_{20}H_{15}N_3O.HCl$ krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Schmelzp.: 190°. Liefert mit koncentrirter Salpetersäure einen in Nadeln krystallisirenden Körper $C_{15}H_{12}N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Hydrochlorids mit $AgNO_3$, so erhält man das entsprechende Nitrat und den in Aether viel leichter löslichen Körper $C_{15}H_{12}N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. — $C_{20}H_{15}N_3O.HNO_3$. Oktaëder. Schmelzp.: 185°. Sehr schwer löslich in Aether und in kochendem Wasser, leicht in Alkohol.

Identisch mit dem obigen Carbonyltriphenylguanidin (?).

Oxalyltriphenylguanidin $C_{21}H_{15}N_3O_2 = C_6H_5.N.C(N_2[C_6H_5]_2.C_2O_2)$. *Bildung.* Siehe Cyanid des α-Triphenylguanidins (HOFMANN, *B.* 3, 764). Beim Erwärmen von Thiocarbanilidothiooxanilid mit Anilin, Silbernitrat und absolutem Alkohol (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 11). $C_{21}H_{17}N_3S_2O + H_2O = C_{21}H_{15}N_3O_2 + 2H_2S$. — Gelbe Prismen. Schmilzt gegen 230°. Liefert beim Kochen mit Alkohol und HCl: Anilin und Diphenylparabansäure.

b. Unsymmetrisches β-Triphenylguanidin $NH.C(NH.C_6H_5).N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Cyananilid $C_6H_5.NH.CN$ und salzsaurem Diphenylamin bei 100—125° (WEITH, SCHRÖDER, *B.* 8, 294). — Reguläre Tafeln. Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Färbt sich beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure violett. Zerfällt mit CS_2 bei 150—160° in Phenylsenföl, Diphenylamin und Rhodanwasserstoffsäure. $2C_{19}H_{17}N_3 + CS_2 = C_6H_5.NCS + (C_6H_5)_2NH + C_{19}H_{17}N_3.CNSH$. Koncentrirte Salzsäure bewirkt bei 260—270° Spaltung in CO_2, Anilin und Diphenylamin. Ebenso wirkt Kalihydrat bei 260°. — $C_{19}H_{17}N_3.HCl + H_2O$. Dicke, tafelförmige bis prismatische Krystalle. 100 Thle. Wasser von 23° lösen 28,4 Thle. wasserfreie Substanz. — $(C_{19}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Cyanid $C_{19}H_{17}N_3(CN)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Wurde noch nicht aus β-Triphenylguanidin dargestellt, sondern entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung des Cyananilins beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Anilin, wobei das meiste β-Cyanid im Alkohol gelöst bleibt (HOFMANN, *A.* 66, 129; *B.* 3, 763). Es unterscheidet sich vom Cyananilin durch seine Löslichkeit in Alkohol und seine Unlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure. Das β-Cyanid entsteht ferner beim Kochen einer Lösung von Diphenylguanidincyanid mit salzsaurem Anilin (LANDGREBE, *B.* 10, 1593) und beim Kochen einer alkoholischen Lösung von α-Triphenylguanidincyanid mit salzsaurem Anilin (LANDGREBE, *B.* 11, 973). — Dunkelbraune, violett schillernde Nadeln. Verliert bei 120° das Wasser und schmilzt dann bei 172,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CS_2, C_6H_6. Zerfällt beim Erhitzen mit wässerigem Alkohol, im Rohr, in Diphenylparabansäure, NH_3 und Anilin. — Verbindet sich mit Säuren (Unterschied von α-Triphenylguanidincyanid). — $C_{21}H_{17}N_5.HCl + 3H_2O$. Gelbbraune, kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol und Aether.

c. Isotriphenylguanidin (aus Phenylsenföl). *Bildung.* Aus Isocyanphenylchlorid $C_6H_5.NCCl_2$ (durch Chloriren von Phenylsenföl erhalten) und Anilin (SELL, ZIEROLD, *B.* 7, 1231). $C_6H_5.N.CCl_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{19}H_{17}N_3.HCl + HCl$. — Das salzsaure Salz $C_{19}H_{17}N_3.HCl$ hält bei 100° $\frac{1}{2}H_2O$, das bei 120° entweicht. Es schmilzt bei 207°.

Tribromisotriphenylguanidin $C_{19}H_{14}Br_3N_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Bromphenylisocyanchlorid $C_6H_4Br.NCCl_2$ mit p-Bromanilin (DENNSTEDT, *B.* 13, 232). — Klebrige Masse. — $C_{19}H_{14}Br_3N_3.HCl$. Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{19}H_{14}Br_3N_3.HCl.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen.

Tetraphenylguanidin $C_{25}H_{21}N_3 = NH.C[N(C_6H_5)_2]_2$. *Bildung.* Man leitet Chlorcyan durch Diphenylamin bei 150—170° (WEITH, *B.* 7, 843). $2(C_6H_5)_2NH + CNCl = C_{25}H_{21}N_3.HCl$. Das Produkt wird in Alkohol gelöst, mit Salzsäure versetzt und dann in Wasser gegossen, wodurch unverändertes Diphenylamin ausfällt. Das Filtrat giebt beim Einengen Krystalle von salzsaurem Tetraphenylguanidin, die man durch Natron zerlegt. — Rhombische Pyramiden (aus Ligroïn). Schmelzp.: 130—131°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt mit festem Kali bei 200° in Ammoniak, CO_2 und Diphenylamin; ebenso mit koncentrirter Salzsäure bei 330—340°. Liefert beim Erhitzen mit CS_2 auf 260° Tetraphenylthioharnstoff $CS[N(C_6H_5)_2]_2$. Einsäurige Base. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. Aus den Lösungen der Salze wird die freie Base, durch Natron, als ein sehr voluminöser, amorpher Niederschlag erhalten, der nach kurzer Zeit auf $\frac{1}{10}$ seines Volumens zusammenschrumpft. — $C_{25}H_{21}N_3.HCl + 5H_2O$. Dicke Tafeln. Zerfällt beim Erhitzen auf 280—300° in salzsaures Diphenylamin und polymeres Diphenylcyanamid $CN.N(C_6H_5)_2$ (Schmelzp.: 292°). — $(C_{25}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag. — $C_{25}H_{21}N_3.HNO_3$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Glykolylphenylguanidin $C_9H_{11}N_3O_2 = \begin{matrix} CH_2.NH.C:NH \\ \dot{C}O_2H \quad \dot{N}H(C_6H_5) \end{matrix}$. *Bildung.* Durch Stehenlassen einer ammoniakalischen Lösung von Phenylcyanamid und Glycin in schwachem Alkohol (BERGER, *B.* 13, 992). — Kleine, rundliche, nicht krystallinische Körner. Bräunt sich bei 240° und schmilzt unter lebhafter Gasentwickelung bei 260°. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure und daraus durch NH_3 fällbar. Wird beim Eindampfen mit HCl, unter Abscheidung von Glycin, zersetzt.

Phenyltetramine und -pentamine. **Carbonitrotetraimidobenzol** $C_{25}H_{20}N_8O_8 = [C_6H_4(NO_2).NH]_4C$. 1. Carbo-m-Nitrotetraimidobenzol. *Bildung.* Aus m-Nitranilin und Jodcyan (HÜBNER, *B.* 10, 1719). $4C_6H_4(NO_2).NH_2 + CNJ = [C_6H_4(NO_2).N.H]_4C + NH_4J$. — Grüner Niederschlag. Schmelzp.: 286°. — $C_{20}H_{18}N_8O_8.Na_2$. Braun, unlöslich in Wasser.

2. Carbo-p-Nitrotetraimidobenzol. *Bildung.* Aus p-Nitranilin und Jodcyan bei 110—120° (HÜBNER). — Sehr kleine, rothe Krystalle. Schmilzt über 300°. Schwer löslich in Eisessig und Anilin, leichter in alkoholischer Natronlauge. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in die Base $[C_6H_4(NH_2).NH]_4C$ über. Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 100° entsteht ein gelbes, unlösliches Salz: $C_{20}H_{18}N_8O_8.Na_2$.

Guanylphenylthioharnstoff $C_8H_{10}N_4S = NH(C_6H_5).CS.NH.C\langle{}^{NH}_{NH_2}$ oder $NH(C_6H_5).CS.N:C(NH_2)_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen von 2 Thln. Guanidincarbonat mit 3 Thln. Phenylsenföl auf 100° (BAMBERGER, *B.* 13, 1581, unter Zusatz von absolutem Alkohol (BAMBERGER, *B.* 14, 2638; vgl. *B.* 15, 2165). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. In Alkohol leicht löslich mit alkalischer Reaktion. Zersetzt sich langsam, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, H_2S, Anilin, Guanidin und Phenylsenföl. Beim Kochen mit Wasser und Guanidincarbonat tritt rasch Spaltung in CO_2, H_2S, Thiocarbanilid und wenig NH_3 ein. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in CO_2, H_2S, Anilin und Guanidin. Wird durch Quecksilber- und Silbersalze leicht entschwefelt und in Phenylguanidin übergeführt; bei Gegenwart von Anilin entsteht hierbei Diphenylguanylguanidin.

$C_8H_{10}N_4S.HCl$. Lange Nadeln; in Alkohohl löslicher als in Wasser. — Das in Blättchen krystallisirende Sulfat zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Abgabe von H_2S. — Pikrat $C_8H_{10}N_4S.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nädelchen.

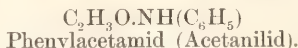
Phenylguanylguanidin $C_8H_{11}N_5 = NH(C_6H_5).C(NH)NH.C\langle{}^{NH}_{NH_2}$. *Bildung.* Guanylphenyltbioharnstoff wird durch alkoholische Silberlösung, sowohl bei Gegenwart wie bei Abwesenheit von NH_3, quantitativ entschwefelt. Mit Silbernitrat entsteht das Nitrat, mit alkoholischer Sublimatlösung das salzsaure Salz des Phenylguanylguanidins (BAMBERGER, *B.* 13, 1582). — Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz durch Ag_2O abgeschieden. Sie krystallisirt in Blättchen, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und wird aus der wässerigen Lösung durch NaOH gefällt. Zieht begierig CO_2 an. — $C_8H_{11}N_5.HCl$. Prismen. — $C_8H_{11}N_5.HNO_3$. Krystalle. Schmelzp.: 208—209°. — $(C_8H_{11}N_5)_2.H_2SO_4$. Krystalle.

Diphenylguanylguanidin $C_{14}H_{15}N_5 = NH(C_6H_5).C(N.C_6H_5).NH.C\langle{}^{NH}_{NH_2}$. *Bildung.* Das Nitrat entsteht durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Guanylphenylthioharnstoff mit Silbernitratlösung, in Gegenwart von Anilin (BAMBERGER, *B.* 13, 1584). — Die freie Base wird aus dem Nitrat durch NaOH gefällt. Sie ist in Alkohol löslicher als in Wasser, reagirt alkalisch und ist luftbeständig. — $C_{14}H_{15}N_5.HNO_3$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Bräunung bei 231°.

Phenylhexamin. **Tetraphenylmelamin** $C_{27}H_{22}N_6 = (NH)_2.C_3.(N.C_6H_5)_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylguanidin auf 170—180° (HOFMANN, *B.* 7, 1737). Entsteht daher auch, wenn bei 170—180° durch Anilin Chlorcyan geleitet wird (WEITH, EBERT, *B.* 8, 912). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Zerfällt mit koncentrirter Salzsäure bei 280° in CO_2, NH_3 und Anilin; ebenso beim Destilliren mit Kalihydrat. Beim Erhitzen für sich entwickelt Tetraphenylmelamin NH_3, Anilin, Blausäure und Diphenylamin. Einsäurige Base. — $C_{27}H_{22}N_6.HCl$. Längliche, rhombische Prismen. Wenig löslich in Wasser. — $(C_{27}H_{22}N_6.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelber, amorpher Niederschlag, der sich rasch in rhombische Nadeln umwandelt.

Säurederivate des Anilins (Anilide). Die Anilide entsprechen den Säureamiden, es sind phenylirte Säureamide:


$C_2H_3O.NH_2$
Acetamid


$C_2H_3O.NH(C_6H_5)$
Phenylacetamid (Acetanilid).

Wie die Säureamide, so entstehen auch die Anilide bei der Einwirkung von Anilin auf zusammengesetzte Aether der Säuren, auf Säurechloride, auf Säureanhydride und beim Erhitzen von Anilinsalzen. Von allgemeinster Anwendbarkeit ist die Darstellung vermittelst Säurechloride und Anilin. Sind durch Substitution mehrere Atome Wasserstoff im Anilin durch Cl, Br, J und besonders NO_2 die basischen Eigenschaften des Anilins geschwächt oder ganz aufgehoben, so gelingt es nicht mehr, durch Kochen mit kräftigen Säuren (z. B. Essigsäure), ein Anilid darzustellen. Selbst Essigsäureanhydrid ist dann zuweilen ohne Wirkung. Fast stets gelingt es aber dann, ein Anilid, durch Erhitzen mit dem Säurechlorid im Rohr, zu erhalten.

Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Anilin wird für gewöhnlich nur die Hälfte des Anilins in Anilid übergeführt, da sich daneben salzsaures Salz bildet. $C_2H_3O.Cl + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.NH(C_2H_3O) + C_6H_5.NH_2.HCl$. Das salzsaure Anilin ist fest. Es scheidet sich aus, schliefst freies Anilin ein und hemmt die Wirkung des Chlorids. Man erhält eine steinharte Masse, die nur zum Theil aus dem Anilid besteht. Es ist daher weit vortheilhafter, das (freie oder substituirte) Anilin in (1 Mol.) Säure zu lösen und dann (1 Mol.) Säurechlorid zuzugeben. Für die Darstellung von Acetylderivaten ist dies Verfahren ganz besonders geeignet. Nach dem Zusatz von Acetylchlorid erhitzt man die Mischung, so lange noch HCl entweicht, und giefst das flüssige Gemenge in Wasser. Das gefällte Anilid wird aus 50procentiger Essigsäure, Benzol u. s. w. umkrystallisirt.

Die Säurederivate des Anilins und seiner Homologen entstehen auch beim Erhitzen von Säureamiden mit Anilin u. s. w. Die Reaktion ist eine glatte und gelingt auch bei mehratomigen Basen (Kelbe, *B.* 16, 1199). — I. $C_2H_3O.NH_2 + C_6H_5.NH_2 = C_2H_3O.NH(C_6H_5) + NH_3$. — II. $2C_2H_3O.NH_2 + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_4(NH.C_2H_3O)_2 + 2NH_3$.

Die Anilide werden durch anhaltendes Kochen mit Kali- oder Natronlauge in ihre Komponenten — Anilin und Säure — zerlegt. Bei stark substituirten Anilinen empfiehlt es sich aber, das Anilid mit alkoholischem Ammoniak oder mit Salzsäure im Rohr zu erhitzen. Auch alkoholisches Kali (in theoretischer Menge angewandt) wirkt zuweilen glatter als wässeriges Kali. Am bequemsten ist es aber, das Anilid mit koncentrirter Schwefelsäure auf 100° zu erwärmen. Fast alle Anilide werden hierdurch leicht zerlegt. Man giebt Wasser zu, übersättigt mit Alkali und zieht das (substituirte) Anilin durch Aether, $CHCl_3$ u. s. w. aus oder destillirt mit Wasser.

Die Anilide sind fest, krystallisiren gut und lösen sich sehr wenig in kaltem Wasser. Wegen ihrer Indifferenz und Beständigkeit sind sie ganz besonders geeignet zur Darstellung von Substitutionsprodukten des Anilins. Man wendet zu diesem Zweck ganz allgemein das Acetanilid an.

Beim Behandeln eines Gemenges von Anilin und Säureanilid mit PCl_3 entstehen Amidine. $C_6H_5.NH_2 + CH_3.CO.NH(C_6H_5) = CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + H_2O$. Formanilid (und analog die Anilide der Homologen des Anilins überhaupt) zerfällt beim Erhitzen mit Zinkstaub theilweise in Wasser und Benzonitril. $CHO.NH.C_6H_5 = CN.C_6H_5 + H_2O$.

Durch Behandeln der Säureanilide mit P_2S_5 erhält man geschwefelte Säureanilide; so entsteht z. B. aus Acetanilid $CH_3.CO.NH.C_6H_5$ das Thiacetanilid $CH_3.CS.NH.C_6H_5$. Diese Derivate entstehen ferner beim Behandeln der Einwirkungsprodukte von PCl_5 auf Anilide mit Schwefelwasserstoff. $CH_3.CO.NH.C_6H_5 + PCl_5 = CH_3.CCl:NC_6H_5 + POCl_3 + HCl$ und $CH_3.CCl:N.C_6H_5 + H_2S = CH_3.CS.NH.C_6H_5 + HCl$. Man erhält sie auch durch Erhitzen von Amidinen der aromatischen Reihe im Schwefelwasserstoffstrome. $CH(N.C_6H_5).NH.C_6H_5 + H_2S = H.CS.NH.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5$. Ueber das Verhalten der Thioanilide s. Thiacetanilid. Von rothem Blutlaugensalz werden sie (in Gegenwart von Alkali) zu Anhydroderivaten der o-Amidothiophenole oxydirt. $CH_3.CS.NH.C_6H_5 + O = CH_3.C\langle{S \atop N}\rangle C_6H_4 + H_2O$.

a. Anilide unorganischer Säuren. **Sulfanilidsäure** $C_6H_7NSO_3 = NH(C_6H_5).SO_2.OH$ (?). *Bildung.* Durch Kochen von Nitrobenzol mit Alkohol und Ammoniumsulfit erhielt Hilkenkamp (*A.* 95, 90) das Salz einer Disulfonsäure $C_6H_6N_4S_2O_6(NH_4)_2$, dessen Entstehung er einem Gehalte des Nitrobenzols an Dinitrobenzol zuschreibt. Carius (*J.* 1861, 634) erhielt, bei der gleichen Reaktion, ein Salz $C_6H_5NS_2O_6(NH_4)_2$, während nach Smit (*B.* 8, 1442) hierbei sulfanilidsaures Ammoniak $NH.C_6H_5.SO_3.NH_4$ entsteht. Dieses Salz krystallisirt und entwickelt, beim Kochen mit starker Kalilauge, Anilin.

Borsäureanilid $B_2O_3.C_6H_5.NH_2$. *Bildung.* Monoäthylborat verbindet sich direkt mit trocknem Anilin (Schiff, *A. Spl.* 5, 209). $3BO_2.C_2H_5 + C_6H_7N = B_2O_3.C_6H_7N + BO_3(C_2H_5)_3$. — Arbeitet man in verdünnten, ätherischen Lösungen, so scheidet sich das Anilid pulvrig ab. Es zersetzt sich mit Wasser sogleich in Anilin und Borsäure. Boranilid ist sehr leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung, auf 120° erhitzt, hält freies Anilin und Triäthylborat. Aus der alkoholischen Lösung von Boranilid wird durch Oxalsäure, nach einiger Zeit, oxalsaures Anilin gefällt.

Phosphorigsäuretrianilid $PCl_3.3C_6H_7N = (NH.C_6H_5)_3P.3HCl$. *Bildung.* PCl_3 und Anilin verbinden sich sehr heftig zu einer krystallinischen Masse, die sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Auf Zusatz von $ZnCl_2$, $PtCl_4$ u. s. w. entstehen Doppelsalze, die in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind. — Die freie Base $(NH.C_6H_5)_3.P$ konnte nicht erhalten werden. Auf Zusatz von Kali zum salzsauren Salz tritt freies Anilin auf (Tait, *Z.* 1865, 648). — $(C_{18}H_{21}N_3Cl_3P)_2.3ZnCl_2$. — $(C_{18}H_{21}Cl_3N_3P)_2.3PtCl_4$.

Nach JACKSON und MENCKE (*Am.* 6, 89) entsteht bei der Einwirkung von PCl_3 auf Anilin wahrscheinlich das Chlorid $C_6H_5.NH.PCl_2$. Erhitzt man das Rohprodukt für sich, so entweicht salzsaures Anilin, und es hinterbleibt das Chlorid $(C_6H_5.NH)_2PCl$ ($= C_6H_5.NH.PCl_2 + C_6H_5.NH_2 - HCl$). Durch Alkohol entsteht aus diesem Chlorid das Phosphorigsäuredianilid und beim Kochen mit Anilin der Körper $(C_6H_5.NH)_8P_4H_2O$ (s. u.).

Phosphorigsäuredianilid $C_{12}H_{13}N_2PO = (C_6H_5.NH)_2.PHO$. *Bildung.* S. oben (JACKSON, MENCKE). Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser und reinigt den Niederschlag durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 87°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Indifferent. Wird durch Alkalien, in der Kälte, nicht verändert. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure tritt Spaltung in Anilin und H_3PO_4 ein. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure werden Di- und Trinitrophenol gebildet.

Verbindung $(C_6H_5.NH)_8.P_4H_2O$ (?). *Bildung.* S. oben (JACKSON, MENCKE). Man wäscht das Rohprodukt mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Kleine Prismen. Schmelzp.: 208°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol. Wird von kalter Kalilauge nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr, auf 140° entstehen Anilin, H_3PO_3 und H_3PO_4.

Dianilido-o-Phosphorsäure $C_{12}H_{13}N_2PO_2 = OH.PO(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Giefst man allmählich 2 Thle. Anilin in 1 Thl. $POCl_3$, so entsteht das Chlorid $ClPO(NH.C_6H_5)_2$. Wäscht man das Produkt mit Wasser und behandelt es dann mit Natron, so geht Dianilidophosphorsäure in Lösung und wird daraus durch HCl gefällt (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 339). — Pulver. Schmilzt unter Bräunung bei 196—197°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und schneller mit Säuren — aber nicht beim Kochen mit Natronlauge — in Anilin und Phosphorsäure. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in $CHCl_3$ und Aether. — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag.

o-Phosphorsäureanilid $C_{18}H_{18}N_3PO = PO(NH.C_6H_5)_3$. *Bildung.* Aus $POCl_3$ und Anilin und Ausziehen des gebildeten Salmiaks mit Wasser (SCHIFF, *A.* 101, 302; MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 335). — Lange, dünne, glänzende Nadeln oder sechsseitige, trimetrische (ARZRUNI, *A.* 229, 336) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 208° (M., S.). Unlöslich in Wasser, Natronlauge und verdünnter Salzsäure. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Eisessig und Aceton.

Hexabromphosphorsäureanilid $C_{18}H_{12}Br_6PO = PO(NH.C_6H_3Br_2)_3$. *Bildung.* Aus o-Phosphorsäureanilid und Brom, gelöst in Eisessig (MICHAELIS, SODEN, *A.* 229, 338). — Lange, dünne, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 252—253°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, kaum löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig.

Thiophosphorsäureanilid $PS(NH.C_6H_5)_3$. *Bildung.* Aus $PSCl_3$ und Anilin (CHEVRIER, *Z.* 1868, 539). — Gelb, amorph. Schmelzp.: 78°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol. Wird durch kochendes Wasser nicht verändert.

Arsensäureanilid $AsO(OH)_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Man erwärmt arsensaures Anilin, behandelt das Produkt mit Sodalösung und fällt die koncentrirte Lösung mit Salpetersäure (BÉCHAMP, *J.* 1863, 414). — Krystalle. Löst sich unzersetzt in kohlensauren Alkalien. Verhält sich wie eine einbasische Säure. — $Na.C_6H_7AsNO_3$. Prismen.

b. Anilide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Formanilid $C_7H_7NO = CHO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim raschen Destilliren gleicher Moleküle Anilin und Oxalsäure (GERHARDT, *A.* 60, 310; HOFMANN, *A.* 142, 121). $C_2H_2O_4 + C_6H_5.NH_2 = CHO.NH.C_6H_5 + CO_2 + H_2O$. Daneben treten CO, Anilin, Diphenylharnstoff, HCN, Diphenylamin und Benzonitril auf (HOFMANN). Beim Digeriren von Ameisensäureester mit Anilin (HOFMANN, *J.* 1865, 410). — *Darstellung.* Man kocht Anilin mit (1 Mol.) Ameisensäure; je koncentrirter die Säure ist, um so weniger Zeit ist dazu erforderlich (TOBIAS, *B.* 15, 2443, 2866). Man erhitzt das Produkt zunächst im Wasserbade, unter stark vermindertem Druck, um das Wasser zu entfernen. Dann destillirt man unter gewöhnlichem Druck, bis das Thermometer auf 250° steht, und giefst den Retorteninhalt aus (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 145). — Lange, abgeplattete, vierseitige Prismen (bei freiwilligem Verdunsten der wässerigen Lösung). Schmelzp.: 46°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt mit verdünnten Säuren in Anilin und Ameisensäure. Beim Kochen mit koncentirter Salzsäure geht ein Theil in Benzonitril über. $CHO.NHC_6H_5 = C_6H_5.CN + H_2O$. Wird in, auf 100°, erwärmtes Formanilid Salzsäuregas geleitet, so tritt Spaltung in Ameisensäure und Methenyldiphenylamidin $CH(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$ ein. Diese Base entsteht auch bei der Einwirkung von PCl_5 auf Formanilid. Koncentrirte Schwefelsäure erzeugt CO und p-Anilinsulfonsäure. Chlorameisenester wirkt lebhaft auf Formanilid ein und erzeugt Methenyl-

diphenylamidin $CH.N_2H(C_6H_5)$. [Auf Acetanilid und Benzanilid ist Chlorameisenester ohne Wirkung (LELLMANN, *B.* 14, 2512).] Beim Erhitzen von Formanilid mit Zinkstaub entstehen: CO, CO_2, Wasserstoff, Anilin und Benzonitril (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1002). Zerfällt beim Erhitzen mit Phenylcarbimid auf 180° in Phenylcarbylamin $C_6H_5.NC$, Carbanilid und CO_2 (KÜHN, *B.* 18, 1477). — $CHO.N(C_6H_5)Na + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen von Formanilid mit koncentrirter Natronlauge (HOFMANN). Scheidet sich in glänzenden Blättchen ab, beim Versetzen einer alkoholischen Formanilidlösung mit der Lösung von (1 Mol.) Natron in Alkohol (TOBIAS). Sehr schwer löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zerlegt.

Nitrosoformanilid $C_7H_6N_2O_2 = CHO.N(C_6H_5)NO$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine gut gekühlte Lösung von Formanilid in Eisessig. Man fällt die Lösung mit Wasser (FISCHER, *B.* 10, 959). — Gelblichweifse Nadeln. Schmelzp.: 39°. Sehr zersetzlich. Leicht löslich in Lösungsmitteln.

Cyanameisensäureanilid $(CN.CO.NH.C_6H_5)_x$. *Bildung.* Cyanameisensäureester und Anilin setzen sich in Blausäure und Carbanilidsäureester um. Der polymere Paracyanameisensäureester wirkt aber, in alkoholischer Lösung, leicht auf Anilin ein und liefert das polymere Cyanameisensäureanilid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 219). — Feine, citronengelbe Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in heifsem. Nicht unzersetzt sublimirbar. Beim Kochen mit Mineralsäuren oder Alkalien tritt Oxalsäure auf.

Formo-p-Bromanilid $C_7H_6BrNO = CHO.NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Beim Bromiren von Formanilid; aus p-Bromanilin und Ameisensäureäthylester bei 100° (DENNSTEDT, *B.* 13, 234). — Lange Nadeln. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung resultiren grofse, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 119°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Formo-o-Nitranilid $C_7H_6N_2O_3 = CHO.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Durch Kochen von Ameisensäure mit o-Nitranilin (HÜBNER, *A.* 209, 369). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, CS_2, sehr leicht in Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, weniger löslich in Ligroïn.

Methylformanilid $C_8H_9NO = CHO.N(CH_3)(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von salzsaurem Formimidoäther mit einer alkoholischen Lösung von (2 Mol.) Methylanilin (PINNER, *B.* 16, 1652). $NH:CH.OC_2H_5.HCl + NH(CH_3)(C_6H_5) + H_2O = CHO.N(CH_3)(C_6H_5) + C_2H_5(OH) + NH_4Cl$. — Flüssig. — Siedep.: 243—244°.

Chlorformylmethylanilid $CClO.N(CH_3).(C_6H_5)$ — s. Carbanilsäure.

Formyldiphenylamin $C_{13}H_{11}NO = CHO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure oder aus Ameisensäure und Diphenylamin (WILLM, GIRARD, *B.* 8, 1195). — Grofse, orthorhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 73—74°. Siedet im Vakuum bei 210—220°. Liefert beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ Akridin $C_{13}H_9N$.

Chlorformylphenylanilid $CClO.N(C_6H_5)_2$ s. a-Diphenylharnstoff.

Thioformanilid $C_7H_7NS = CHS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Phenylisocyanid $C_6H_5.NC$ verbindet sich langsam mit trockenem Schwefelwasserstoff zu $CHS.NH.C_6H_5$ (HOFMANN, *B.* 10, 1095). Man leitet bei 140—150° H_2S über Methenyldiphenylamin (BERNHTSEN, *A.* 192, 35). $N(C_6H_5).CH.NH(C_6H_5) + H_2S = CHS.NH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2$. Aus Formanilid und Schwefelphosphor (HOFMANN). — *Darstellung.* Man reibt 5 Thle. Formanilid mit 3 Thln. Schwefelphosphor zusammen und erwärmt 5—10 Minuten lang auf dem Wasserbade. Das Produkt wird mit verdünnter Natronlauge zerrieben und die Lösung mit HCl gefällt (HOFMANN, *B.* 11, 338).

Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 137,5°, dabei zum Theil in H_2S und Phenylisocyanid zerfallend. Eine ähnliche Spaltung erfolgt schon, in geringer Menge, beim Kochen mit Wasser; sie ist eine totale beim Behandeln mit heifser Kalilauge, wobei Anilin, H_2S und Ameisensäure auftreten. In kalter Kalilauge ist Thioformanilid unzersetzt löslich und wird daraus durch Säuren gefällt. Es löst sich leicht in Aether. Schmeckt intensiv bitter. Zerfällt bei 6—7stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 180° in H_2S und die

Verbindung $C_{14}H_{12}N_2S$ (NICOL, *B.* 15, 211). Schuppen und Platten. Schmelzp.: 140°. Fast unlöslich in heifsem Benzol, leicht löslich in Alkohol. Löst sich in heifser Natronlauge und zerfällt dann in H_2S, Ameisensäure und Anilin. — $C_{14}H_{12}N_2S(HCl)_2.PtCl_4$. Unkrystallinisch.

Thioformo-p-Bromanilid $C_7H_6BrNS = CHS.NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Aus Formo-p-Bromanilid und Schwefelphosphor (DENNSTEDT, *B.* 13, 236). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 189—190° unter Entwickelung von H_2S. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether.

Aethylisothioformanilid $(C_9H_{11}NS = C_2H_5S.CH:N(C_6H_5)$. *Darstellung.* Man erhitzt Thioformanilid mit 1 Mol. Natriumalkoholat und 1 Mol. Aethylbromid in alko-

holischer Lösung, destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 145). — Unangenehm riechendes, schweres Oel. Siedep.: 230—240°. Zersetzt sich an feuchter Luft allmählich unter Bildung von Diphenylformamidin $C_{13}H_{12}N_2$.

Acetanilid $C_8H_9NO = C_2H_3O.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Anilin und Acetylchlorid (GERHARDT, *A.* 87, 164). Bei anhaltendem Kochen von Anilin mit Eisessig (WILLIAMS, *A.* 131, 288). — *Darstellung.* Man kocht Anilin 1—2 Tage lang mit Eisessig und destillirt das gebildete Acetanilid ab. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Benzol.

Blätter (aus Wasser), rhombische Tafeln (BÜCKING, *J.* 1877, 679). Schmelzp.: 112° (G.). Siedet unzersetzt bei 295° (bei 755 mm) (WILLIAMS). Löslich in 189 Thln. Wasser von 6° (STÄDELER, ARENDT, *J.* 1864, 425). Spec. Gew. = 1,2105 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Acetanilid, durch ein hellrothglühendes Rohr geleitet, zerfällt in Diphenylharnstoff, Anilin, C_6H_6, CNH (NIETZKI, *B.* 10, 476). Zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrome, zum Theil, in Essigsäure und Aethenyldiphenylamidin $CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$. Liefert beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 250—270° die zweisäurige Base Flavanilin $C_{16}H_{14}N_2$. Beim Erwärmen mit Chlorschwefel entstehen Dithioacetanilid $S_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ und Trithioacetanilid $S_3(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ (s. Phenyldisulfid). Beim Kochen mit Schwefel werden CO_2, H_2S, das Anhydrid des Oxalylamidothiophenols $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_4$ und wenig Aethenylamidothiophenol gebildet (HOFMANN, *B.* 13, 1226). Beim Erhitzen von Acetanilid mit Natriumalkoholat auf 160—170° destillirt Alkohol ab, und es entsteht eine Natriumverbindung (SEIFERT, *B.* 18, 1356). $C_2H_3O.NH.C_6H_5 + Na.OC_2H_5 = C_2H_3O.N(C_6H_5).Na + C_2H_6O$. Erhitzt man aber mit Natriumalkoholat, bei völligem Abschluss von Feuchtigkeit, im Rohr auf 170—200°, so entsteht Aethylanilin (SEIFERT). $C_2H_3O.NH.C_6H_5 + Na.OC_2H_5 = C_2H_5.NH.C_6H_5 + C_2H_4O_2.Na$.

Geschwindigkeit der Acetanilidbildung aus Anilin und Essigsäure (MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] 26, 208). Beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Anilin und Eisessig, im Rohr, auf 155°, treten nur 79,7 % des Gemisches in Verbindung. Nach 1 Stunde haben bereits 58,3 % des Gemisches sich in Acetanilid und Wasser umgesetzt; nach 12 Stunden ist die Reaktion fast ganz beendet (= 78,1 %). Die Acetanilidbildung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur: nach 3 Monaten ist die Hälfte des Gemisches in Wechselwirkung getreten. Mit Erhöhung der Temperatur wächst die Geschwindigkeit; so werden etwa 13 % des Gemisches in Acetanilid umgewandelt: bei Zimmertemperatur in 31 Tagen, bei 100° in 1 Stunde, bei 125° in 15 Minuten, bei 155° in 5 Minuten.

Der Grenzwerth der Acetanilidbildung sinkt mit steigender Temperatur. Derselbe beträgt bei 100° — 85,05 %, bei 125° — 83,11 %, bei 145° — 81,22 % und bei 155° — 79,68 %. Erhitzt man Essigsäure mit überschüssigem Anilin auf 155°, so steigt der Grenzwerth. Dieser ist bei 2 Mol. Anilin 91,65 %, bei 4 Mol. — 96,17 %, bei 8 Mol. — 97,22 %. Zugleich sinkt aber die Anfangsgeschwindigkeit. Wendet man überschüssige Essigsäure an, so steigt der Grenzwerth rascher. Derselbe beträgt bei 2 Mol. Essigsäure 96,8 % und bei 4 Mol. — 99,8 %, d. h. es wird die ganze Menge des Anilins in Acetanilid umgewandelt. Erhitzt man äquivalente Mengen Essigsäure und Anilin 1 Stunde lang auf verschiedene Temperaturen, so entstehen von der theoretisch möglichen Menge Acetanilid:

bei 82°	— 6,08 %	bei 162°	— 61,57 %
„ 102°	— 14,59 „	„ 172°	— 66,39 „
„ 122°	— 30,71 „	„ 182,5°	— 68,87 „
„ 142°	— 47,65 „	„ 212,5°	— 72,19 „

(MENSCHUTKIN, *Ж.* 16, 358; vgl. Geschwindigkeit der Bildung von Essigsäureäthylester Bd. I, S. 373.

Einfluſs der Koncentration der Essigsäure auf die Acetanilidbildung: TOBIAS, *B.* 15, 2868.

Natriumacetanilid $C_2H_3O.N(C_6H_5)Na$ entsteht beim Eintragen von Natrium in eine heiſse Xylollösung von Acetanilid (BUNGE, *A. Spl.* 7, 122). — *Darstellung.* Man löst (1 Atom) Natrium in absolutem Alkohol, destillirt den meisten Alkohol ab, fügt zum Rückstande (1 Mol.) Acetanilid und erhitzt das Gemisch schlieſslich auf 150—160° (SEIFERT, *B.* 18, 1358). — Krystallinisches Pulver. Absorbirt, in der Kälte, CO_2 unter Bildung von Acetylphenylcarbaminsäuresalz $N(C_6H_5,C_2H_3O).CO_2Na$.

$(C_2H_3O.N.C_6H_5)_2.Hg$. *Bildung.* Durch Schmelzen von Acetanilid mit HgO (PFAFF, OPPENHEIM, *B.* 7, 624). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 215°.

$(C_8H_9NO)_2.HCl$. Fällt, beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Acetanilid in Aceton, in Nadeln aus (NÖLTING, WEINGÄRTNER, *B.* 18, 1340). Zieht an der Luft stark Wasser an und zerfällt, nach einiger Zeit, in Essigsäure und salzsaures Anilin. Bei $^1/_2$ stündigem Erhitzen des Salzes, im Rohr, auf 250° zerfällt es in Essigsäure und salzsaures Aethenyldiphenylamidin. Bei 6stündigem Erhitzen auf 280° entsteht Flavanilin; bei 10stündigem Erhitzen auf 280—300° werden Chinolinbasen $C_{11}H_{11}N$, $C_{12}H_{13}N$ u. a. gebildet (N., W.).

Acetanilid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 86). Mengt man gleiche Moleküle Acetanilid und PCl_5, so erfolgt eine Reaktion nach der Gleichung: $CH_3.CO.NH(C_6H_5) + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH(C_6H_5) + POCl_3$. Das flüssige Produkt erstarrt beim Abkühlen durch Abscheidung des Körpers $CH_3.CCl_2.NH(C_6H_5)$, der sich aber schon an feuchter Luft sofort zersetzt. Er verliert bei gewöhnlicher Temperatur HCl und geht in Acetanilidchlorid $CH_3.CCl:NC_6H_5$ über. Dieses zerfällt mit Wasser heftig in HCl und Acetanilid; mit Anilin liefert es Aethenyldiphenylamidin. $CH_3.CCl:NC_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = CH_3.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + HCl$. Acetanilidchlorid verliert bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure. Es schmilzt unterhalb 50° und geht, nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, in das salzsaure Salz der Base $C_{16}H_{15}ClN_2$ über. $2CH_3.CCl.NC_6H_5 = C_{16}H_{15}ClN_2.HCl$.

Die freie **Base** $C_{16}H_{15}ClN_2 = \begin{matrix} CH_3.C:N.C_6H_5 \\ \vdots \\ CH_2.CCl:NC_6H_5 \end{matrix}$ wird aus der Lösung des salzsauren Salzes durch NH_3 gefällt. Sie krystallisirt aus Ligroïn in Prismen. Schmelzp.: 116—117°. Zersetzt sich oberhalb 125°. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, in HCl und Acetanilid. $C_{16}H_{15}ClN_2 + 2H_2O = 2C_2H_3O.NH.C_6H_5 + HCl$. Beim Erhitzen mit (2 Mol.) Anilin entsteht Aethenyldiphenylamidin. $C_{16}H_{15}ClN_2 + 2C_6H_5.NH_2 = 2C_{14}H_{14}N_2 + HCl$. — Die Salze krystallisiren schwer oder gar nicht. — $(C_{16}H_{15}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Große rothe Krystalle (aus alkoholischer Salzsäure).

Erhitzt man die Base $C_{16}H_{15}ClN_2$ auf 150—160 %, so geht sie in das salzsaure Salz einer chlorfreien Base $C_{16}H_{14}N_2$ über. $C_{16}H_{15}ClN_2 = C_{16}H_{14}N_2.HCl$.

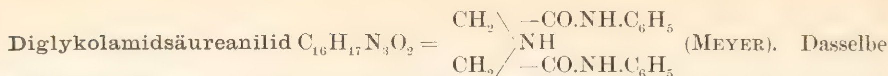
Die **Base** $C_{16}H_{14}N_2$ ist amorph und geht durch Wasser leicht in Aethenyldiphenylamidin über. $C_{16}H_{14}N_2 + 2H_2O = C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $+ C_{14}H_{14}N_2$. Das Platindoppelsalz ist amorph und in kochendem Wasser und Weingeist sehr schwer löslich.

Acetylchloramidobenzol $C_8H_8ClNO = C_6H_5.NCl(C_2H_3O)$. *Bildung.* Man versetzt eine wässerige Lösung von Acetanilid mit überschüssiger Essigsäure und dann mit koncentrirter Chlorkalklösung (BENDER, *B.* 19, 2272). — Krystalle (aus essigsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 91°. Kaum löslich in kaltem Wasser. Wandelt sich bei 172° heftig in p-Chloracetanilid $C_6H_4Cl.NH.C_2H_3O$ um, ebenso beim Uebergießen mit konc. HCl oder Erwärmen mit absolutem Alkohol, wird aber durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Kalilauge erzeugt Acetanilid. Beim Erwärmen mit p-Nitroanilin entstehen, unter heftigem Aufwallen, Acetanilid und Chlornitranilin.

Nitrosoacetanilid $C_8H_8N_2O_2 = C_2H_3O.N.C_6H_5(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Acetanilid (FISCHER, *B.* 9, 463). — Sehr unbeständig. Lässt sich nicht umkrystallisiren. Schmilzt bei 40—41° und ist bei 46° völlig zersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig und daraus durch Wasser fällbar. Leicht löslich in Aether; bei raschem Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt das Nitrosoacetanilid in Nadeln zurück. Mit Alkohol und Zinkstaub oder Eisessig und Zinkstaub wird Acetanilid regenerirt.

Diacetanilid $C_{10}H_{11}NO_2 = (C_2H_3O)_2.N.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl $C_6H_5.NCS$ und Essigsäure bei 130—140° (HOFMANN, *B.* 3, 770). $C_6H_5.NCS + 2C_2H_4O_2 = (C_2H_3O)_2N.C_6H_5 + CO_2 + H_2S$. — Krystalle. Schmelzp.: 111°. Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Acetanilid (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 294). Zerfällt mit Alkalien in Anilin und Essigsäure.

Chloracetanilid $C_8H_8ClNO = C_2H_2ClO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Anilin und Chloracetylchlorid $C_2H_2ClO.Cl$ (TOMMASI, *Bl.* 19, 400). Aus Chloressigsäure, Anilin und P_2O_5 (CECH, *B.* 10, 1376). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134,5° (MEYER, *B.* 8, 1152). Sublimirbar. Leicht löslich in Aether und Essigsäure. Verbindet sich nicht mit HgO. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht das Salz $C_{16}H_{12}Cl_2N_2.HCl$ (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 221). Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen, hellgelben, seideglänzenden Nadeln und löst sich nicht in Wasser, Aether und Benzol. Es löst sich in Alkohol und verdünnten Säuren. Von Wasser wird es in HCl und Chloracetanilid zerlegt. — $(C_{16}H_{12}Cl_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe Schüppchen. — Erhitzt man das Salz $C_{16}H_{12}Cl_2N_2.HCl$ mit mäßig koncentrirtem, alkoholischem Ammoniak, im Rohr auf 100°, so entsteht

Diglykolamidsäureanilid $C_{16}H_{17}N_3O_2$ =


(MEYER). Dasselbe krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln, die bei 140,5° schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Sein in Nadeln krystallisirendes salpetersaures Salz schmilzt bei etwa 172°.

Nach TOMMASI (*Bl.* 22, 3) soll bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Chloracetanilid bei 40—50° ein amorpher Körper $C_8H_{11}NO_3$ entstehen, der bei 65° weich wird und bei 115° geschmolzen ist. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig. TOMMASI betrachtet ihn als Glykolsäureanilid $CH_2(OH).CO.NH(C_6H_5) + H_2O$. Das Wasser entweicht aber nicht bei 100°. Acetylchlorid ist ohne Wirkung auf den Körper.

Dichloracetanilid $C_8H_7Cl_2NO = CHCl_2.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Anilin auf Chloralcyanidcyanat $C_2HCl_3O.CNH.CNOH$ (CECH, *B.* 9, 337). Aus Chloral und Anilin, bei Gegenwart von KCN (CECH, *B.* 9, 1022); aus Chloralacetylcyanid $C_2HCl_3O.C_2H_3O.CN$ und Anilin (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1063). Aus Dichloressigsäure, Anilin und P_2O_5 (CECH, *B.* 10, 1265). Beim Erwärmen von Dichloracetamid $C_2HCl_2O.NH_2$ mit Anilin (CECH, *B.* 10, 1266). — Krystallschuppen (aus Wasser); monokline Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Aether, CS_2, Alkohol. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch Säuren gefällt.

Trichloracetanilid $C_8H_6Cl_3NO = C_2Cl_3O.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Anilin und $C_2Cl_3O.Cl$, in ätherischer Lösung (JUDSON, *B.* 3, 783). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94° (TOMMASI, MELDOLA, *Bl.* 21, 399). Unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2. — Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 226.

Acetylderivate der Chloraniline $C_8H_8ClNO = C_6H_4Cl.NH(C_2H_3O)$. 1. Acet-o-Chloranilid. Lange, breite Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 87—88° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 100). In Benzol (C_6H_6) leichter löslich als p-Chloracetanilid.

2. Acet-m-Chloranilid. Nadeln (aus 50procentiger Essigsäure). Schmelzp.: 72,5° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 104). Leicht löslich in Alkohol, CS_2, C_6H_6, sehr schwer in Ligroïn.

Methylacetchloranilid $C_9H_{10}ClNO = C_6H_4Cl.N(CH_3,C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Dimethyl-m-Chloranilin $C_6H_4Cl.N(CH_3)_2$ mit Acetylbromid (STÄDEL, *B.* 19, 1948). — Tafeln. Schmelzp.: 92,5°. Sehr leicht löslich in Benzol.

3. Acet-p-Chloranilid. Dicke Nadeln (aus wässeriger Essigsäure). Schmelzp.: 172,5° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 98). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2.

Acetylderivate der Dichloraniline $C_8H_7Cl_2NO = C_6H_3Cl_2.NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 215). 1. (v-)o-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3). Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Essigsäure (von 50 %), leichter in Alkohol.

2. (a-)o-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 4). Kleine Nadeln. Schmelzp.: 120,5°. Ziemlich löslich in 50procentiger Essigsäure.

3. (v-)m-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 6). Nadeln. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Alkohol und in Essigsäure (von 50 %).

4. (a-)m-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4). *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Acetanilid in 4 Thln. Essigsäure (von 90 %) und leitet Chlor ein, unter Abkühlung, bis eine Gewichtszunahme von 1,05 Thln. erfolgt (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 95; WITT, *B.* 7, 1602). — Grofse Rhomboëder. Monokline Krystalle (LEHMANN, *J.* 1882, 369). Schmelzp.: 143°.

Verbindung mit unterchloriger Säure $C_6H_3Cl_2.NH(C_2H_3O) + HClO$. *Bildung.* Beim Eintragen von Chlorkalklösung in eine essigsaure Lösung von Acetanilid (WITT, *B.* 8, 1226). — Oel. Spec. Gew. = 1,3893 bei 20°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Verliert beim Behandeln mit Alkohol, Alkalien, sogar Aether, unterchlorige Säure und hinterlässt Dichloracetanilid.

5. (s-)m-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 3 : 5). Schmelzp.: 186—187°.

6. p-Dichloranilin (NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 5). Kleine Nadeln (aus 50procentiger Essigsäure). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in 50procentiger Essigsäure und noch schwerer in kaltem Benzol.

Acetylderivate der Trichloraniline $C_8H_6Cl_3NO = C_6H_2Cl_3.NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 232). 1. (v-)Trichloranilin (NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4). Nadeln. Schmelzp.: 120—122°. Sehr leicht löslich in Alkohol und C_6H_6.

2. (a-)Trichloranilin (NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 5). Nadeln. Schmelzp.: 184—185°. Schwer löslich in Benzol und noch viel schwerer in Essigsäure (von 50 %).

3. (s-)Trichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$). Nadeln. Schmelzp.: 204°. Sehr wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol und Essigsäure (von 50 %).

Tetrachloracetanilid $C_8H_5Cl_4NO = C_6HCl_4.NH(C_2H_3O)$ ($NH_2 : Cl : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$). Nadeln. Schmelzp.: 173—174° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 237). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigsäure (von 50 %). Wird nicht zerlegt beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure.

Acetbromanilid $C_8H_8BrNO = C_6H_4Br.NH(C_2H_3O)$. 1. Acet-o-Bromanilid. Lange Nadeln. Schmelzp.: 99° (KÖRNER, *G.* 4, 330). In Alkohol löslicher als die p-Verbindung.

2. Acet-m-Bromanilid. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 87,5° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 175). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. Acet-p-Bromanilid. *Darstellung.* Man trägt die theoretische Menge Brom in eine Eisessiglösung von Acetanilid ein (REMMERS, *B.* 7, 346) und reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol (GÜRCKE, *B.* 8, 1114). — Monokline Prismen (MÜGGE, *J.* 1880, 376). Schmelzp.: 165,4° (KÖRNER, *J.* 1875, 342); 167—168° (HÜBNER, *A.* 209, 355). Mäfsig löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat des (a-)m-**Dibromanilins** $C_8H_7Br_2NO = C_6H_3Br_2.NH(C_2H_3O)$ ($NH_2 : Br : Br = 1 : 2 : 4$). Lange Nadeln oder kleine Rhomboëder. Monokline Krystalle (MÜGGE, *J.* 1880, 376). Schmelzp.: 146° (REMMERS, *B.* 7, 348).

Acetylderivat des (s-)**Tribromanilins** $C_8H_6Br_3NO = C_6H_2Br_3.NH(C_2H_3O)$ ($NH_2 : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus (s-)Tribromanilin und Acetylchlorid (REMMERS, *B.* 7, 349). — Lange Nadeln oder Rhomboëder. Schmelzp.: 232°.

Diacettribromanilid $C_{10}H_8Br_3NO_2 = C_6H_2Br_3.N(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus (s-)Tribromanilin und Essigsäureanhydrid (REMMERS, *B.* 7, 350). — Lange Nadeln oder Rhomboëder. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acet-p-Jodanilid $C_8H_8JNO = p\text{-}C_6H_4J.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Acetanilid mit 1 Mol. Chlorjod (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 108). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 181,5°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Eisessig.

Acetnitranilide $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).NH(C_2H_3O)$. 1. Acet-o-Nitranilid. *Bildung.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Lösen von Acetanilid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). — *Darstellung.* Siehe p-Acetnitranilid. — Gelbe Blätter. Schmelzp.: 78° (GRETHEN, *B.* 9, 775); 92—93° (HÜBNER, *A.* 209, 352). Mäfsig löslich in Wasser von 15—30°, leicht in kochendem Wasser. Zerfliefst in $CHCl_3$ und absolutem Alkohol. Löst sich sehr leicht in kalter Kalilauge (1 : 2) und wird dadurch rasch verseift (KLEEMANN, *B.* 19, 336).

2. Acet-m-Nitranilid. Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 141—143° (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 183). Unlöslich in wässerigem, koncentrirtem Kali; wird davon nur sehr langsam zersetzt (KLEEMANN).

Aethylacetnitranilid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).N(C_2H_5).C_2H_3O$. *Bildung.* Aus m-Nitroäthylanilin und Essigsäureanhydrid (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 550). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 88—89°.

3. Acet-p-Nitranilid. *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Acetanilid in 3 Thle. kalt gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein, versetzt, nach erfolgter Lösung, mit Eiswasser und filtrirt das Acet-p-Nitranilid ab. Aus dem Filtrate wird durch $CHCl_3$ das Acet-o-Nitranilid ausgeschüttelt (GRETHEN, *B.* 9, 775; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 83). — Eine durch Eis und Kochsalz gekühlte Lösung von 1 kg Acetanilid in 4 kg Schwefelsäure (von 66 % B.) wird allmählich mit 590 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,478) versetzt. Man lässt einige Zeit stehen, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 262). — Rhombische Prismen (ARZRUNI, *J.* 1877, 684). Schmelzp.: 207° (RUDNEW, *Z.* 1871, 202). Liefert mit Sn + HCl p-Phenylendiamin und Essigsäure (HOBRECKER, *B.* 5, 920), während mit Essigsäure und Eisen Acetphenylendiamin entsteht. Löst sich in kaltem, konzentrirtem, wässerigem Kali und wird davon bald verseift (KLEEMANN).

Acetdinitranilide $C_8H_7N_3O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. 1. (v-)m-Dinitroanilid ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6$). Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 197° (SALKOWSKI, *B.* 10, 1695).

2. (a-)m-Dinitroanilid ($NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Darstellung.* Durch Eintragen von 10 Thln. Acetanilid in ein abgekühltes Gemisch von 40 Thln. Vitriolöl und 50 Thln. rauchender Salpetersäure (RUDNEW, *Z.* 1871, 202). LADENBURG (*B.* 17, 148) empfiehlt, 60 Thle. Vitriolöl und 60 Thle. rauchende Salpetersäure anzuwenden. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol.

Trichloracetdinitranilid $C_8H_4Cl_3N_3O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.NH.C_2Cl_3O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichloracetanilid mit koncentrirter, kochender Salpetersäure (TOMMASI, MELDOLA, *Bl.* 21, 399). — Feine gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Alkohol, Aether, Natronlauge.

Acetylderivate der Chlornitraniline $C_8H_7ClN_2O_3 = C_6H_3Cl(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 182, 98). 1. m-Nitro-o-Chloranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 5$). Nadeln. Schmelzp.: 153—154°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

2. p-Nitro-o-Chloranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4$). Nadeln. Schmelzp.: 139°. Schwer löslich in Alkohol.

3. o-Nitro-m-Chloranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6$). Nadeln. Schmelzp.: 115°. In Alkohol ziemlich schwer löslich.

4. p-Nitro-m-Chloranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4$). Kleine hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 141—142°. Schwer löslich in Benzol.

Acetylderivate der Dichlornitraniline $C_8H_6Cl_2N_2O_3 = C_6H_2Cl_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 222). 1. (v-)Nitro-o-Dichloranilin ($NH_2:NO_2:Cl:Cl = 1 : 2 : 3 : 4$). Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol.

2. (s-)Nitro-o-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$). Blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 123—124°.

3. p-Nitro-(v-)m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$). Sehr grofse Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (WITT, *B.* 8, 144).

4. o-Nitro-(a-)m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Eintragen von Acet-(a-)m-Dichloranilid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (WITT, *B.* 7, 1603). — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 188°.

5. o-Nitro-(s-)m-Dichloranilin ($NH_2 : NO_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 3 : 5$). Blättchen. Schmelzp.: 138—139°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigsäure (von 50 %).

6. p-Nitro-(s-)m-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 3 : 4 : 5$). Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol.

7. (v-)Nitro-p-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 5 : 6$). Schmelzp.: 204 bis 205°.

8. (s-)Nitro-p-Dichloranilin ($NH_2 : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 5$). Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in Essigsäure (von 50 %).

Acetdichlordinitranilid $C_8H_5Cl_2N_3O_5 = C_6HCl_2(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$ ($NH_2 : NO_2 : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$) (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Acet-(a-)o-Dichloranilid (Schmelzp.: 120,5°) in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), neben zwei isomeren Acetdichlornitraniliden (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 227). — Schmelzp.: 245—246°. Schwer löslich in Essigsäure (von 50 %), leichter in Alkohol.

Acettrichlornitranilid $C_8H_5Cl_3N_2O_3 = C_6HCl_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$ ($NH_2 : NO_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 6 (?) : 2 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Nitriren von Acet-a-Trichloranilid (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 196, 235). — Nadeln. Schmelzp.: 193°. Schwer löslich in Essigsäure (von 50 %), leichter in kochendem Benzol.

Acet-p-Brom-o-Nitranilid $C_8H_7BrN_2O_3 = C_6H_3Br(NO_2).NH(C_2H_3O)$ ($NH_2 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Nitriren von Acet-p-Bromanilid (HÜBNER, *A.* 209, 356). — Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 104°; 102° (REMMERS, *B.* 7, 347).

Acetdibromnitranilid $C_8H_6Br_2N_2O_3 = C_6H_2Br_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$ ($NH_2 : Br : Br : NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Nitriren von Acet-(m-)Dibromanilid (Schmelzp.: 146°) (REMMERS, *B.* 7, 348). — Gelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 209°. Leicht löslich in Alkalien.

Acettribromnitranilid $C_8H_5Br_3N_2O_3 = C_6HBr_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$ ($NH_2 : Br : NO_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Nitriren von Acettribromanilid (Schmelzp.: 232°) (REMMERS, *B.* 7, 351). — Gelbliche Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Diacettribromnitranilid $C_{10}H_7Br_3N_2O_4 = C_6HBr_3(NO_2).N(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Nitriren von Tribromdiacetanilid (REMMERS, *B.* 7, 351). — Geht durch anhaltendes Kochen mit Alkalien in Acettribromnitranilid über.

Methylacetanilid $C_9H_{11}NO = C_6H_5.N(CH_3).C_2H_3O$. *Darstellung.* Aus Natriumacetanilid und Methyljodid (s. Methylanilin) (HEPP, *B.* 10, 328). — Schmelzp.: 101—102° (HEPP). Siedep.: 245° (HOFMANN, *B.* 10, 599). Liefert beim Kochen mit (100 Thln.) verdünnter Salpetersäure op-Dinitromethylanilin. Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, *A.* 214, 236.

Methylacet-p-Bromanilid $C_9H_{10}BrNO = C_6H_4Br.N(CH_3).C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Methyl-p-Bromanilin oder Methyl-p-Bromnitrosoanilin und Essigsäureanhydrid (WURSTER, SCHEIBE, *B.* 12, 1818). — Schmelzp.: 99°.

Aethylacetanilid $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.N(C_2H_5).C_2H_3O$. *Darstellung.* Aus Natriumacetanilid und Aethyljodid (ELSBACH, *B.* 15, 690). — Trimetrische (WICKEL, *J.* 1884, 464)

— Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 54,5°; Siedep.: 248—250° (REINHARDT, STÄDEL, *B.* 16, 30). Sehr leicht löslich in Aether. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 255—257° (NÖLTING, *J.* 1883, 703).

p-Aethylacetnitranilid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).N(C_2H_5).C_2H_3O$. *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Aethylacetanilid in 4 Thln. kaltgehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein und fällt nach kurzer Zeit mit Wasser (WELLER, *B.* 16, 31; NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 267). — Blättchen oder platte, kurze, monokline (?) Säulen. Schmelzp.: 117,5°. Schwer löslich in Wasser und Aether, unlöslich in Ligroïn und CS_2, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Propylacetanilid $C_{11}H_{15}NO = C_6H_5.N(C_3H_7).C_2H_3O$. *Darstellung.* Aus Propylanilin und Essigsäureanhydrid (CLAUS, ROQUES, *B.* 16, 913). - Grofse, sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 56° (CL., R.). Schmelzp.: 46—48°; Siedep.: 262° (NÖLTING, *J.* 1883, 703). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Butylacetanilid $C_{12}H_{17}NO = C_6H_5.N(C_4H_9).C_2H_3O$. 1. Mit Normalbutyl. Flüssig. Siedep.: 273—275° bei 718 mm (KAHN, *B.* 18, 3367).

2. Mit Isobutyl. Flüssig. Siedep.: 266—268° (NÖLTING, *J.* 1883, 703).

Isoamylacetanilid $C_{13}H_{19}NO = C_6H_5.N(C_5H_{11}).C_2H_3O$. Flüssig. Siedep.: 278° bei 720 mm (SPADY, *B.* 18, 3378). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenylacetanilid (Diphenylacetamid) $C_{14}H_{13}NO = (C_6H_5)_2.N(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Aus Diphenylamin und Essigsäureanhydrid (CLAUS, *B.* 14, 2366). — Grofse Krystalle (aus Aether), keilförmige Krystalle (aus Alkohol). Grofse Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 99,5° (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1510); 101—102° (WALLACH, *A.* 214, 235); 103° (CLAUS). Ziemlich löslich in kochendem Wasser. Sublimirt unzersetzt in feinen Nadeln.

Diphenylacetamid und PCl_5 (CLAUS, *B.* 14, 2367; vgl. WALLACH, *B.* 14, 2613). PCl_5 wirkt nur beim Erwärmen auf Diphenylacetamid ein. 1 Mol. PCl_5 vermag 2 Mol. Diphenylacetamid zu zerlegen, wobei fortwährend HCl entweicht. Behandelt man das Reaktionsprodukt mit $CHCl_3$ und schüttelt die Chloroformlösung mit Wasser, so geht in das Wasser eine phosphorhaltige Säure über, während im Chloroform ein chlorhaltiges Oel $(C_6H_5)_2.N.CCl_2.CH_3$ (?) gelöst bleibt. Dieses chlorhaltige Oel regenerirt, beim Kochen mit Wasser, Diphenylacetamid. Lässt man es mit starkem, alkoholischem Ammoniak einige Zeit stehen, so scheiden sich sternförmig gruppirte Nadeln $C_{28}H_{30}N_4O$ aus, die bei 186° schmelzen, sich wenig in Aether und kaltem Alkohol lösen, aber leicht in heifsem Alkohol und aus dieser Lösung durch Wasser gefällt werden. Schon bei 100° fangen die Nadeln an, Diphenylamin zu entwickeln. Von verdünnten Mineralsäuren werden die Nadeln sofort zerlegt in NH_3 und die Verbindung $C_{28}H_{28}N_2O_3$. Diese bildet kleine Nadeln, löst sich in Alkohol, Aether und Säuren, aber nicht in Wasser. Von koncentrirter Salzsäure wird sie, beim Abdampfen, in NH_3 und Diphenylamin gespalten.

Phosphorhaltige Säure $C_{14}H_{15}ClNPO_3 + H_2O$ (oder $2H_2O$?) $= (C_6H_5)_2N.C_2H_3Cl.PO_3H_2$ (CLAUS). Die oben erwähnte phosphorhaltige Säure entsteht in gröfserer Menge bei 7—8stündigem Erwärmen von 1 Mol. Diphenylacetamid mit 2 Mol. PCl_5 auf dem Wasserbade. Man behandelt das Produkt mit $CHCl_3$ und schüttelt die Chloroformlösung mit dem doppelten Volumen Wasser, wo dann die Säure aus der wässerigen Schicht auskrystallisirt. — Aus Alkohol krystallisirt die Säure (mit verschiedenem Wassergehalte?) in rhombischen Prismen und in monoklinen Tafeln. Sie ist unlöslich in Aether. Bei 100° verliert sie das Krystallwasser, bei 150° hinterlässt sie den Körper $C_{14}H_{13}ClNPO_2$. — Zweibasische Säure. — $Na_2.C_{14}H_{13}ClNPO_3$. — $Ag_2.C_{14}H_{13}ClNPO_3$.

Thiacetanilid $C_8H_9NS = CH_3.CS.NH(C_6H_5) = CH_3.C(SH):N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Acetanilidchlorid $CH_3.CCl:N.C_6H_5$ und H_2S (LEO, *B.* 10, 2134). Durch Erhitzen von Acetanilid mit Schwefelphosphor (HOFMANN, *B.* 11, 339). — *Darstellung.* Man zerreibt 54 g Acetanilid mit 33 g P_2S_5, erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde lang, nachdem es geschmolzen ist, giefst dann sofort 250 ccm warmen Alkohol (anfangs in kleinen Antheilen) hinzu, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Natron, giebt das vierfache Volumen Wasser hinzu und lässt stehen. Hierbei fällt Aethenyldiphenylamidin, gemengt mit Acetanilid, aus. Das Filtrat davon versetzt man mit H_2SO_4 bis zur Trübung und fällt dann Thiacetanilid durch CO_2 aus. Es wird in Natron gelöst und wieder durch CO_2 gefällt (JACOBSEN, *B.* 19, 1071).

Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Verhält sich wie eine Säure; der Wasserstoff des Anilinrestes $NH.C_6H_5$ kann durch Metalle (Na) und Alkyle vertreten werden. Löslich in Natronlauge und daraus durch Säuren fällbar. Mit Natriumalkoholat entsteht $C_2H_3S.N(C_6H_5)Na$. Eine alkoholische Lösung dieses Natriumsalzes wird von Chloressigester heftig angegriffen und liefert Aethenyldiphenylamidin $NH(C_6H_5).C(CH_3).N(C_6H_5)$ (WALLACH, *B.* 11, 1595). Zersetzt sich beim Destilliren unter Bildung von Aethenyldiphenylamidin. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz zu Aethenylamidothiophenol oxydirt.

Wird der Wasserstoff des Anilinrestes $NH.C_6H_5$ im Thioacetanilid durch Alkyle vertreten, so entstehen zwei Reihen isomerer Derivate. Lässt man auf das Natriumsalz des Thiacetanilids Alkyljodide einwirken, so entstehen Isothioanilide $CH_3.C(SR).N(C_6H_5)$, infolge einer Umlagerung, und man mufs daher annehmen, dafs schon im Natriumsalze das Natrium an Schwefel gebunden ist. — Die Isothioanilide zersetzen sich beim Schütteln mit (1 Mol.) Salzsäure in Thiacetsäureester und Anilinsalz. Schon in der Kälte wirken Basen ein und erzeugen Amidine; kocht man die Isothioanilide mit salzsauren Basen, so entstehen Mercaptane und salzsaure Amidinsalze (Darstellung von Amidinen). — Die normalen alkylirten Thioanilide $CH_3.CS.N(R)C_6H_5$ entstehen bei der Einwirkung von P_2S_5 auf alkylirte Anilide. Sie haben einen viel höheren Siedepunkt als die Isothioanilide.

Methylthiacetanilid $C_9H_{11}NS = CH_3.CS.N(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Methylacetanilid $CH_3.CO.N(CH_3)C_6H_5$ und Schwefelphosphor (WALLACH, *B.* 13, 528). — Monokline Tafeln (aus Chloroform). Schmelzp.: 58—59°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 290°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

Methylisothiacetanilid $C_9H_{11}NS = CH_3.C(SCH_3).N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Natriumthiacetanilid, Natriumäthylat und Methyljodid (WALLACH, *B.* 11, 1595). — Siedep.: 244 bis 245° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061). Zerfällt, beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100°, in Thiacetsäuremethylester und jodwasserstoffsaures Methylanilin (WALLACH, *B.* 13, 529).

Aethylisothiacetanilid $C_{10}H_{13}NS = CH_3.C(SC_2H_5).N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Thiacetanilid, (1 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Aethylbromid (WALLACH, *B.* 11, 1590). Man verjagt den Alkohol und destillirt den Rückstand mit Wasser. — Flüssig. Siedep.: 255—257° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061). Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit (1 Mol.) verdünnter Salzsäure in Thiacetsäureäthylester und salzsaures Anilin. Wird Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Aethylisothiacetanilids geleitet, so fällt das salzsaure Salz aus, welches mit $PtCl_4$ das wenig lösliche Doppelsalz $(C_{10}H_{13}NS.HCl)_2PtCl_4$ bildet. Beim Erhitzen des trockenen salzsauren Salzes entstehen C_2H_5Cl und Aethenyldiphenylamidin. Diese Base entsteht auch beim Kochen des Aethylisothiacetanilids mit krystallisirter Oxalsäure. Bleibt Aethylisothiacetanilid einige Zeit mit Anilin kalt stehen, oder erwärmt man es mit trockenem salzsauren Anilin, so entstehen Aethenyldiphenylamidin und Mercaptan.

Propylisothiacetanilid $C_{11}H_{15}NS = CH_3.C(S.C_3H_7).NC_6H_5$. Flüssig. Siedep.: 270 bis 273° (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061).

Isopropylisothiacetanilid $C_{11}H_{15}NS$. Flüssig (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061).

Isobutylisothiacetanilid $C_{12}H_{17}NS = CH_3.C(S.C_4H_9).N(C_6H_5)$. Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061).

Allylisothiacetanilid $C_{11}H_{13}NS = CH_3.C(S.C_3H_5).N(C_6H_5)$. Flüssig. Siedet oberhalb 260° unter Zersetzung (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1061).

Thiacetdiphenylamin $C_{14}H_{13}NS = CH_3.CS.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethenylisodiphenylamidin und CS_2 bei 100° (BERNTHSEN, *A.* 192, 39). $CH_3.C(NH)N(C_6H_5)_2 + CS_2 = CH_3.CS.N(C_6H_5)_2 + CNHS$. — Kleine Tafeln. Schmelzp.: 110,5—111°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether und Benzol.

Propionanilid $C_9H_{11}NO = C_6H_5.NH.C_3H_5O$. Blättchen. Schmelzp.: 92° (SESTINI, *Z.* 1871, 35); 105° (KELBE, *B.* 16, 1200). 100 Thle. Wasser von 24° lösen 0,42 Thle. Viel leichter löslich in Alkohol und Aether.

Propion-o-Nitranilid $C_9H_{10}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).NH.C_3H_5O$. *Bildung.* Aus o-Nitranilin und Propionylchlorid (E. SMITH, *Am.* 6, 172). — Grofse, citronengelbe Krystalle. Schmelzp.: 63°.

Methylpropionanilid $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.N(CH_3).C_3H_5O$. *Bildung.* Aus Natriumpropionanilid und CH_3J (NORTON, ALLEN, *B.* 18, 1998). — Schmelzp.: 58,5°. Liefert beim Kochen mit 100 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,029) op-Dinitromethylanilin.

Butyranilid $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.NH.C_4H_7O$. Blättchen (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 90° (GERHARDT, *A.* 87, 166). Siedet unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Isobutyranilid $C_6H_5.NH.C_4H_7O$. Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 102,5° (NORTON, *Am.* 7, 117). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether.

Isobutyr-p-Bromanilid $C_{10}H_{12}BrNO = C_6H_4Br.NH.C_4H_7O$. *Bildung.* Beim Einblasen von bromhaltiger Luft in eine wässerige Lösung von Isobutyranilid (NORTON, *Am.* 7, 117). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in Alkohol. Salzsäure spaltet bei 125° p-Bromanilin ab.

Isovaleranilid $C_{11}H_{15}NO = C_6H_5.NH.C_5H_9O$. Blättchen. Schmelzp.: 115°. Wenig

löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether (CHIOZZA, *A.* 84, 109). — Das aus synthetisch dargestellter Isobutylameisensäure bereitete Anilid schmilzt bei 100° (SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* 193, 102).

Capronanilid $C_{12}H_{17}NO = C_6H_5.NH.C_6H_{11}O$. Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95° (KELBE, *B.* 16, 1200). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Myristinanilid $C_{20}H_{33}NO = C_6H_5.NH.C_{14}H_{27}O$. *Darstellung.* Durch mehrtägiges Kochen von Myristinsäure mit Anilin (MASINO, *A.* 202, 174). — Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 84°. Sehr löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Stearinanilid $C_{22}H_{37}NO = C_6H_5.NH.C_{16}H_{31}O$. *Darstellung.* Man destillirt Stearinsäure mit überschüssigem Anilin bei 230° (PEBAL, *A.* 91, 152). — Sehr feine Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 93,6°.

c. Anilide der Säuren $C_nH_{2n}O_3$. *Anilide der Kohlensäure.* **Carbanilsäure** (Phenylcarbaminsäure) $C_7H_7NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2H$. Die freie Säure ist nicht bekannt. Es existiren nur die Ester derselben. Man erhält Diese bei der Einwirkung von Anilin auf Chlorameisensäureester oder beim Zusammenbringen von Carbanil $C_6H_5.N.CO$ mit Alkoholen.

Methylester $C_8H_9NO_2 = C_7H_6NO_2.CH_3$. *Darstellung.* Man vermischt Chlorameisensäuremethylester mit etwas überschüssigem Anilin, in Gegenwart von Wasser, und wäscht das Produkt mit HCl (HENTSCHEL, *B.* 18, 978). — Große Prismen. Schmelzp.: 47°. Liefert mit SO_3 die Sulfonsäure $CH_3O.CO.NH.C_6H_4.SO_3H$. Erwärmt man den Ester mit Vitriolöl und fügt dann viel Bromwasser hinzu, so entsteht Dibromcarbanilsäuremethylester; versetzt man die schwefelsaure Lösung mit konc. HNO_3, so entsteht Tetranitrocarbanilid $CO[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$.

Aethylester (Phenylurethan) $C_9H_{11}NO_2 = C_7H_6NO_2.C_2H_5$. Entsteht auch aus Cyanameisensäureester und Anilin bei 100° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 207). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 51,5—52° (WILM, WISCHIN, *A.* 147, 157). Siedet bei 237—238° unter geringer Zersetzung in Carbanil und Alkohol (HOFMANN, *B.* 3, 654). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in CO_2, Alkohol und Anilin. Beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, entstehen Harnstoff und Anilin. Beim Erhitzen mit Anilin auf 160° wird Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ gebildet. Dieser Körper entsteht auch bei der Destillation des Aethylesters mit Phenolnatrium (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 27, 499). $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + C_6H_5O.Na = C_6H_5O.C_2H_5 + NH(C_6H_5).CO_2.Na$ und $2NH(C_6H_5).CO_2.Na = CO(NH.C_6H_5)_2 + Na_2CO_3$. P_2O_5 spaltet in Alkohol und Phenylcarbimid. Mit P_2S_5 entsteht Phenylsenföl. Bei der Destillation von nicht völlig gereinigtem Carbanilsäureester erhielt SCHIFF (*B.* 3, 649) im Destillat: Carbanilid, cyanursaures Phenyl und Triphenylbiuret (Schmelzp.: 105°).

Chloräthylester $C_9H_{10}ClNO_2 = C_7H_6NO_2.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäurechloräthylester und Anilin (NEMIROWSKY, *J. pr.* [2] 31, 174). — Nadeln. Schmelzp.: 51°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wandelt sich in der Hitze in einen Körper $C_9H_9NO_2$ um.

Verbindung $C_9H_9NO_2 = \begin{matrix} CH_2.N.C_6H_5 \\ \vert \quad\quad \diagdown \\ CH_2.O.CO \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Carbanilsäurechloräthylester erst für sich und dann mit koncentrirter Kalilauge (NEMIROWSKY, *J. pr.* [2] 31, 175). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 124°. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 170°, in CO_2 und Chloräthylanilin $NH(C_2H_4Cl).C_6H_5$.

Propylester $C_{10}H_{13}NO_2 = C_7H_6NO_2.C_3H_7$. a. Normalpropylester. Nadeln. Schmelzp.: 57—59° (RÖMER, *B.* 6, 1103).

b. Isopropylester. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 90° (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 279).

Isobutylester $C_{11}H_{15}NO_2 = C_7H_6NO_2.C_4H_9$. Nadeln. Schmelzp.: 80°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 216°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether (MYLIUS, *B.* 5, 973).

Aethylenester $C_{16}H_{16}N_2O_4 = [NH(C_6H_5).CO_2]_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus Glykol und Phenylcarbimid (SNAPE, *B.* 18, 2430). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157,5°.

Glycerinester $C_{24}H_{23}N_3O_6 = [NH(C_6H_5).CO_2]_3.C_3H_5$. *Bildung.* Bei raschem Aufkochen von 1 Mol. Glycerin mit 3 Mol. Phenylcarbimid (TESMER, *B.* 18, 969). Man wäscht das Produkt mit Benzol, dann mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um. — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—180°. Sehr schwer löslich in Wasser und Benzol. Wird beim Kochen mit Baryt oder Salzsäure nur wenig zersetzt.

Erythritester $C_{32}H_{30}N_4O_8 = (C_7H_6NO_2)_4.C_4H_6$. *Bildung.* Aus Phenylcarbimid und Erythrit (TESMER, *B.* 18, 970). — Mikrokrystallinisch. Schmilzt bei 215° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w.

Quercitester $C_{41}H_{37}N_5O_{10} = [NH(C_6H_5).CO_2]_5.C_6H_7$. *Bildung.* Aus Quercit und Phenylcarbimid bei 165° (TESMER, *B.* 18, 2606). Man löst das Produkt in Benzol und fällt mit Ligroïn. — Amorph. Schmelzp.: 120—140°. Unlöslich in Ligroïn, zerfliefst in allen anderen Lösungsmitteln.

Mannitester $C_{41}H_{39}N_5O_{11} = (C_7H_6NO_2)_5.C_6H_8.OH$. *Bildung.* Aus Phenylcarbimid und Mannit (TESMER, *B.* 18, 970). — Wird gegen 250° weich und schmilzt unter Gasentwickelung bei 260°. Sehr beständig.

Dulcitester $C_{41}H_{39}N_5O_{11} = (C_7H_6NO_2)_5.C_6H_8.OH$. *Bildung.* Aus Phenylcarbimid und Dulcit (TESMER, *B.* 18, 971). — Schmilzt unter Gasentwickelung gegen 250—252°. Sehr schwer löslich.

Phenylcarbaminsaccharin $C_6H_{10}O_5 + 5C_6H_5.NCO$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen von Saccharin $C_6H_{10}O_5$ (s. Bd. 1, 667) mit Phenylcarbimid auf 165° (TESMER, *B.* 18, 2607). Man kocht das Produkt mit Wasser und Alkohol aus und löst es dann in Aceton. — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 230—240°. Schwer löslich in Benzol und Alkohol, etwas leichter in Aceton, sehr leicht in heifsem Anilin. Wird von Baryt bei 160° glatt in CO_2, Anilin und Saccharinsäure zerlegt.

Phenylcarbaminmetasaccharin $C_6H_{10}O_5 + 4C_6H_5.NCO$. *Bildung.* Aus Metasaccharin und $C_6H_5.NCO$ bei 165° (TESMER, *B.* 18, 2608). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 210°. Leicht löslich.

Phenylcarbaminisosaccharin $C_6H_{10}O_5 + 4C_6H_5.NCO$. Amorphes Pulver. Schmelzp.: 181° (TESMER, *B.* 18, 2609). Leicht löslich.

p-Bromcarbanilsäure $C_7H_6BrNO_2$. **Methylester** $C_8H_8BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).CO_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 124° (DENNSTEDT, *B.* 13, 229). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_9H_{10}BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureäthylester und p-Bromanilin (DENNSTEDT, *B.* 13, 229). Aus Carbanilsäureäthylester und Bromwasser (BEHREND, *A.* 233, 7). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84—85° (D.); 81° (B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

op-**Dibromcarbanilsäuremethylester** $C_8H_7Br_2NO_2 = NH(C_6H_3Br_2).CO_2.CH_3$. *Bildung.* Man erwärmt 1 Thl. Carbanilsäuremethylester mit 3 Thln. Vitriolöl, bis CO_2 aufzutreten anfängt, verdünnt mit Wasser und lässt mit überschüssigem Bromwasser stehen (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 34, 423). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96,5°. Beim Erwärmen mit Vitriolöl werden CO_2 und op-Dibromanilin gebildet.

Nitrocarbanilsäureäthylester $C_9H_{10}N_2O_4 = NH[C_6H_4(NO_2)].CO_2.C_2H_5$. a. o-Nitroderivat. *Bildung.* Beim Kochen von in Chloroform gelöstem o-Nitranilin mit Chlorameisensäureester (RUDOLPH, *B.* 12, 1295). — Schwefelgelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 58°.

b. p-Nitroderivat. *Bildung.* Aus gleichen Theilen p-Nitranilin und Chlorameisensäureäthylester bei 120—130° (HAGER, *B.* 17, 2625). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Carbanilsäureester (BEHREND, *A.* 233, 9). — Lange, seideglänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129° (H.); 127° (B.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Dinitrocarbanilsäureäthylester $C_9H_9N_3O_6 = NH[C_6H_3(NO_2)_2].CO_2.C_2H_5$. a. op-Derivat. *Bildung.* Beim Eintragen von o- oder p-Nitrocarbanilsäureester in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) (HAGER, *B.* 17, 2629). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in CO_2, NH_3 und Tetranitrodiphenylamin. Mit Schwefelammonium entsteht p-Nitro-o-Amidophenylurethan $NH_2.C_6H_3(NO_2).NH.CO_2.C_2H_5$. Mit Sn + HCl entsteht Amidophenylenharnstoff $NH_2.C_6H_3(NH)_2.CO$.

b. Dinitrocarbanilsäureäthylester. *Bildung.* Aus Thiocarbanilsäureester $NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5$ und koncentrirter Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 10, 691). — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

op-**Dibrom-o-Nitrocarbanilsäuremethylester** $C_8H_6Br_2N_2O_4 = NH(C_6H_2Br_2.NO_2).CO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von op-Dibromcarbanilsäuremethylester in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 34, 425). — Seideglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Liefert, beim Erhitzen mit wässerigem NH_3 im Rohr, (a-)m-Dibromnitranilin.

Methylphenylcarbaminsäureäthylester (Methylphenylurethan) $C_{10}H_{13}NO_2 = N(CH_3)(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Chlorameisensäureäthylester in ein abgekühltes Gemisch aus Methylanilin und viel Aether (GEBHARDT, *B.* 17, 3042). — Flüssig. Siedep.: 243—244°. Wird von Anilin bei 200° nicht angegriffen.

Chlorid $C_8H_8ClNO = N(CH_3)(C_6H_5).COCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von Methylanilin (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1165). —

Quadratische Tafeln des rhombischen Systems (aus Alkohol; vgl. *J.* 1881, 335). Schmelzp.: 88°; Siedep.: 280°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenylcarbaminsäureäthylester (Diphenylurethan) $C_{15}H_{15}NO_2 = N(C_6H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester und Diphenylamin (MERZ, WEITH, *B.* 5, 284). Man behandelt das Rohprodukt mit Benzol, verdunstet die Benzollösung, presst den Rückstand ab und krystallisirt ihn aus Fuselöl um (HAGER, *B.* 18, 2574). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°.

Hexabromdiphenylurethan $C_{15}H_9Br_6NO_2 = N(C_6H_2Br_3)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Diphenylurethan (HAGER, *B.* 18, 2577). — Lange, hellgrünlichbraune Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 184°. Fast unlöslich in Alkohol.

Dinitrodiphenylurethan $C_{15}H_{13}N_3O_6 = N(C_6H_4.NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. a. o-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben dem p-Derivat, beim Eintragen von Diphenylurethan in kalt gehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,44) (HAGER, *B.* 18, 2574). Man fällt mit Wasser und löst den Niederschlag in wenig heifsem Benzol. Beim Erkalten krystallisirt das p-Derivat aus. — Syrup. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Zersetzt sich bei der Destillation unter Abspaltung einer bei 141—143° siedenden Flüssigkeit $C_8H_{10}O$ (?). Alkalien spalten o-Dinitrodiphenylamin ab.

b. p-Derivat. *Bildung.* Siehe das o-Derivat (HAGER, *B.* 18, 2576). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol. Alkalien spalten p-Dinitrodiphenylamin ab.

p-Diamidodiphenylurethan $C_{15}H_{17}N_3O_2 + H_2O = N(C_6H_4.NH_2)_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Dinitrodiphenylurethan mit Sn und HCl (HAGER, *B.* 18, 2576). — Violette Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 101° unter Gasentwickelung.

Chlorid $N(C_6H_5)_2.CO.Cl$ s. S. 283.

Acetylphenylcarbaminsäure $C_9H_9NO_3 = N(C_6H_5, C_2H_3O).CO_2H$. *Bildung.* Das Natriumsalz $C_9H_8NO_3.Na$ entsteht beim Ueberleiten von CO_2 über die Natriumverbindung des Acetanilids (SEIFERT, *B.* 18, 1358). — Das Natriumsalz ist ein Krystallpulver, das, beim Schütteln mit Aether und Wasser, in Acetanilid und $NaHCO_3$ zerfällt. Das trockene Salz verliert schon unter 100° CO_2; beim Erhitzen auf 110° entsteht etwas malonanilsaures Natrium $NH(C_6H_5).CO.CH_2.CO_2Na$.

Phenylallophansäureäthylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenylparabansäure, beim Erwärmen von Phenylharnstoff mit Aethoxalylchlorid (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 18). $NH(C_6H_5).CO.NH_2 + C_2H_5O.C_2O_2.Cl = C_{10}H_{12}N_2O_3 + CO + HCl$. Man löst das Produkt in möglichst wenig kochendem absolutem Alkohol und erhält beim Erkalten zunächst Phenylallophansäureester, während bei längerem Stehen auch die Phenylparabansäure auskrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkalien und in koncentrirten Säuren.

Diphenylallophansäure $C_{14}H_{12}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO_2H$. Die Ester dieser Säure entstehen beim Behandeln von Diphenyldiisocyanat $(C_6H_5.NCO)_2$ mit Alkoholen (HOFMANN, *B.* 4, 246). Beim Behandeln des Esters $NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ der entsprechenden Thioallophansäure mit HgO, in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak, erfolgt Austausch von Schwefel gegen Sauerstoff und Bildung der Verbindung $2NH(C_6H_5)CO.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + HgO$ (SEIDEL, *J. pr.* [2] 32, 266).

Methylester $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_{14}H_{11}N_2O_3.CH_3$. Schwerlösliche Krystallnadeln. Schmelzp.: 231° (HOFMANN).

Aethylester $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_{14}H_{11}N_2O_3.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 98° (HOFMANN). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether. Spaltet sich bei der Destillation in Alkohol und Diphenyldiisocyanat.

$2C_{16}H_{16}N_2O_3.3HgO$. *Bildung.* Siehe oben (SEIDEL, *J. pr.* [2] 32, 266). — Warzenförmig vereinigte, sehr feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Beim Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung entsteht der Thioallophansäureester $NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$.

Isoamylester $C_{19}H_{22}N_2O_3 = C_{14}H_{11}N_2O_3.C_5H_{11}$. Krystalle. Schmelzp.: 58° (HOFMANN). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibromdiphenylallophansäureäthylester $C_{16}H_{14}Br_2N_2O_3 = NH(C_6H_4Br).CO.N(C_6H_4Br).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Di-p-Bromphenyldiisocyanat $(CO.NC_6H_4Br)_2$ mit Alkohol (DENNSTEDT, *B.* 13, 229). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 153°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Geht bei längerer Berührung mit Alkohol in p-Bromcarbanilsäurester $NH(C_6H_4Br).CO_2.C_2H_5$ über.

Thiodiphenylallophansäure-Isoamylester $C_{19}H_{22}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.S.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Diphenyldiisocyanat und Isoamylmercaptan bei 160° (HOFMANN, *B.* 4. 248). — Lange Nadeln. Geruchlos. Schmelzp.: 70°.

Phenylbiuret $C_8H_9N_3O_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Phenylharnstoff $NH_2.CO.NH(C_6H_5)$ und PCl_3 (WEITH, *B.* 10, 1744). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht durch Kochen mit Anilin in α-Diphenylbiuret über.

Diphenylbiuret $C_{14}H_{13}N_3O_2$. a. α-Diphenylbiuret $NH(C_6H_5).CO.NH.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei längerem Sieden von Allophansäureäthylester oder Biuret mit Anilin (HOFMANN, *B.* 4, 265). Aus Thioallophansäureester und Anilin (PEITZSCH, SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 477). — Krystalle. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Alkohol. Zerfällt beim Ueberleiten von Salzsäuregas in Carbanil, Anilin und Cyansäure (?). $NH(C_6H_5).CO.NH.CO.NH.C_6H_5 = C_6H_5.NCO + C_6H_5.NH_2 + HNCO$. Beim Erhitzen mit Anilin wird Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ gebildet.

b. β-Diphenylbiuret $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Diphenyldiisocyanat mit alkoholischem Ammoniak (HOFMANN, *B.* 4, 250). — Prismen. Schmelzp.: 165°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Anilin zu Carbanilid. Beim Ueberleiten von Salzsäuregas tritt Spaltung in Carbanil und Ammoniak ein. $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH_2 = 2C_6H_5.NCO + NH_3$.

Dibromdiphenylbiuret $C_{14}H_{11}Br_2N_3O_2 = NH(C_6H_4Br).CO.NH.CO.NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Aus Di-p-Bromphenyldiisocyanat $(CO.NC_6H_4Br)_2$ und alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (DENNSTEDT, *B.* 13, 230). — Fest. Beginnt bei 240° zu sublimiren, ohne zu schmelzen. Zersetzt sich bei 280° unter Schwärzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem und in Aether.

Triphenylbiuret $C_{20}H_{17}N_3O_2$. a. α-Triphenylbiuret $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch längere Digestion von Diphenyldiisocyanat mit Anilin bei 100° (HOFMANN, *B.* 4, 250). — Prismen. Schmelzp.: 147°. Geht beim Sieden mit Anilin in Carbanilid über.

b. β-Triphenylbiuret. *Bildung.* Entsteht bei der Destillation von rohem Carbanilsäureäthylester (SCHIFF, *B.* 3, 651). — Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

Phenylcarbimid (Carbanil, Phenylisocyanat) $C_7H_5NO = C_6H_5.N.CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Oxamelanil $C_{15}H_{11}N_3O_2$ (HOFMANN, *A.* 74, 9). Bei der Destillation des Oxanilids $C_2O_2(NH.C_6H_5)_2$ für sich oder besser mit P_2O_5 (HOFMANN, *A.* 74, 33). Aus Carbanilid und P_2O_5 (HOFMANN, *J.* 1858, 348). Bei der Destillation von Carbanilsäureester mit P_2O_5 (HOFMANN, *B.* 3, 655). $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5 = CO.NC_6H_5 + C_2H_5.OH$. Beim Ueberleiten von $COCl_2$ über geschmolzenes Carbanilid oder einfacher über geschmolzenes salzsaures Anilin (HENTSCHEL, *B.* 17, 1284). $2C_6H_5.NH_2 + 2COCl_2 = 2C_6H_5.N.CO + 2HCl$ (Darstellung von Phenylcarbimid). — Stark riechende und heftig zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep.: 166° bei 769 mm (HOFMANN, *B.* 18, 764). Spec. Gew. = 1,092 bei 15°. Dampfdichte = 4,09 (ber. = 4,13). Zerfällt durch Wasser in CO_2 und Carbanilid. Wird durch Triäthylphosphin oder Pyridin in Diphenyldiisocyanat umgewandelt. Wandelt sich beim Erhitzen mit trockenen Salzen (Kaliumacetat, Natriumformiat, Na_2CO_3) in Triphenylisocyanurat um. Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Chlor oder Brom. Mit PCl_5 entsteht ein Chlorid, welches durch Glühen mit Zinkstaub Methylanilin liefert. Verbindet sich mit Alkoholen zu Carbanilidsäureestern; mit Ammoniak, Alkoholbasen, Säureamiden (primären: $C_2H_3O.NH_2$ und sekundären: $C_2H_3O.NH.C_6H_5$), Amidosäuren u. s. w. zu substituirten Harnstoffen. Verbindet sich mit Phenol zu Carbanilidsäurephenylester; verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anilin (GUMPERT, *J. pr.* [2] 31, 121). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° entstehen CO_2 und Acetanilid. Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus Phenylcarbamid und Benzol entsteht Benzanilid $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$. Ebenso verhalten sich die Homologen des Benzols, und zwar erfolgt hierbei der Eintritt der Gruppe $CO_2.NH.C_6H_5$ in die p-Stelle des Kohlenwasserstoffes, man erhält also mit Toluol p-Toluylsäureanilid $CH_3.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$ (LEUCKART, *B.* 18, 875). Die Reaktion gelingt aber nicht mit den Cl-, Br-, NO_2- oder CN-Derivaten des Benzols. Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus Phenylcarbimid und Phenoläthern entstehen Anilide alkylirter Oxysäuren (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* 18, 2338). $C_6H_5.NCO + C_6H_5.OCH_3 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$ (Anilide des Methylätherderivates der o- und p-Oxybenzoësäure). Phenylcarbimid verbindet sich mit Isatin.

Chlorid $C_7H_5NO.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Thl. Phenylcarbimid in 10—15 Thln. $CHCl_3$ (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 294). — Krystalle. Aeufserst unbeständig. Zerfällt leicht in Chlor und $C_6H_5.NCO$. Mit Wasser entsteht bald Carbanilid.

Bromid $C_7H_5NO.Br_2$. Krystalle (GUMPERT). Zerfällt an der Luft leicht in Brom und $C_6H_5.NCO$.

$C_7H_5NO.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in Phenylcarbimid (HENTSCHEL, *B.* 18, 1178). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 45°.

Verbindung mit Phosgen. $2C_6H_5N.CO + COCl_2 = ClCO.N(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).COCl$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von $COCl_2$ auf Phenylcarbimid (LEUCKART, *B.* 18, 874; vgl. HENTSCHEL, *B.* 17, 1284). — Feste Masse. Zerfällt bei 100° in $COCl_2 + C_6H_5.NCO$. — Ist ein bloſses Gemenge (HENTSCHEL, *B.* 18, 1178).

Phenylcarbimid und Kyanmethin. 1. **Carbanilidokyanmethin** $C_{13}H_{14}N_4O = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_7N_2$. *Bildung.* Beim Kochen von (5 g) Kyanmethin $C_6H_9N_3$ mit 6 g Phenylcarbimid, gelöst in Benzol (P. KELLER, *J. pr.* [2] 31, 373). — Nadeln. Schmelzp.: 225°. Wenig löslich in heiſsem Benzol, $CHCl_3$ und Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 180—200°, in CO_2, Anilin und Kyanmethin. Giebt mit Brom ein Dibromderivat.

2. **Carbanilidobromkyanmethin** $C_{13}H_{13}BrN_4O = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_6BrN_2$. *Bildung.* Aus Bromkyanmethin, $CO.N.C_6H_5$ und Benzol (KELLER, *J. pr.* [2] 31, 375). — Nadeln. Schmelzp.: 190°. Unlöslich in absolutem Alkohol.

3. **Dibromcarbanilidokyanmethin** $C_{13}H_{12}Br_2N_4O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine salzsaure Lösung von Carbanilidokyanmethin (KELLER, *J. pr.* [2] 31, 374). — Schmilzt bei 238° unter Bräunung.

Diphenyldiisocyanat $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.N\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Carbanil, mit einigen Tropfen Triäthylphosphin in Berührung, wandelt sich in diese polymere Modifikation um (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 57). Entsteht leichter beim Kochen von Phenylcarbimid mit Pyridin (SNAPE, *Soc.* 49, 254). — Kleine, quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175° (HOFMANN, *B.* 4, 246). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, schwer löslich in siedendem Weingeist. Geht beim Erhitzen wieder in Carbanil über. Verbindet sich beim Kochen mit Alkohol zu Diphenylallophansäureester. Verbindet sich mit Phenol bei 150° zu carbanilsaurem Phenylester $NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. Alkoholisches Ammoniak erzeugt sofort β-Diphenylbiuret; mit Anilin entsteht α-Triphenylbiuret.

Diphenyl-o-Isocyanursäure $C_{15}H_{11}N_3O_3 = OH.C\langle{N(C_6H_5).CO \atop N\text{———}CO}\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von a-Triphenylmelamin mit koncentrirter Salzsäure auf 150° (HOFMANN, *B.* 18, 3230). $C_{21}H_{18}N_6 + 3H_2O = C_{15}H_{11}N_3O_3 + 2NH_3 + C_6H_5.NH_2$. Man löst die ausgeschiedenen Krystalle in NH_3 und fällt die filtrirte Lösung mit HCl. — Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 261°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 280° in CO_2, NH_3 und Anilin zerlegt. — $Ag.C_{15}H_{10}N_3O_3$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $AgNO_3$.

Triphenylcyanurat $C_{21}H_{15}N_3O_3 = (C_6H_5.OCN)_3$. *Bildung.* Man leitet Chlorcyan (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 275) oder besser Cyanurchlorid (CLAËSSON, *B.* 18 [2] 499; HOFMANN, *B.* 18, 765; 19, 2083) in eine Lösung von Natriumphenylat in absolutem Alkohol, filtrirt vom Kochsalz ab und fällt die Lösung mit Wasser. Das gefällte Oel wird destillirt, bis ein Tropfen des Rückstandes erstarrt. — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 224°. Destillirt zum gröſseren Theile unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser und Aether. Löslich in Benzol. Wird durch Kochen mit Alkalien oder Säuren kaum angegriffen; erst beim Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr, auf 180° erfolgt Spaltung in Phenol und Cyanursäure.

Triphenylisocyanurat $(C_7H_5NO)_3 = C_6H_5.N\langle{CO.N(C_6H_5) \atop CO.N(C_6H_5)}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Kochen von Triphenylisomelamin mit Alkohol und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 3, 268). $(CN.NH.C_6H_5)_3 + 3H_2O = (C_6H_5N.CO)_3 + 3NH_3$. Bei 3stündigem Erhitzen von 3 Thln. Phenylcarbimid mit 1 Thl. trockenem Kaliumacetat auf 100° (HOFMANN, *B.* 18, 765). — Prismen. Schmelzp.: 274—275° (H., *B.* 18, 3225). Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heiſsem. Verflüchtigt sich zum gröſsten Theile unzersetzt.

p-Bromphenylcarbimid (p-Bromphenylisocyanat) $C_7H_4BrNO = CO.N.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus dem p-Bromcarbanilidsäureäthylester und P_2O_5 (DENNSTEDT, *B.* 13, 228). — Schmelzp.: 39°; Siedep.: 226°. Leicht löslich in Aether.

Di-p-Bromphenyldicarbimid $(CO.N.C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Beim Berühren von p-Bromphenylcarbimid mit Triäthylphosphin (DENNSTEDT). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 199°. Wenig löslich in kochendem, absolutem Aether. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Alkohol, in Dibromdiphenylallophansäureester um. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Dibromdiphenylbiuret.

Verbindung $C_7H_5NO = C_6H_5.C:NO$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von β-Diphenylglyoxim $C_{14}H_{12}N_2O_2$ mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (KOREFF, *B.* 19, 184). $C_{14}H_{12}N_2O_2 + O = 2C_7H_5NO + H_2O$. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Natriumsalzes von Nitrobenzolphtalid mit einer wässerigen Lösung von Jod in HJ (GABRIEL, KOPPE, *B.* 19, 1146). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(ONa).C(NO_2)Na.C_6H_5\\CO>O\end{matrix}\right.$ $= C_7H_5NO + Na_2.C_8H_4O_4$. — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Dampfdichte = 4,3 (ber. = 4,1). Wandelt sich beim Vergasen in Phenylcarbimid um. Wird von HCl bei 200° nicht verändert.

Phenylharnstoff $C_7H_8N_2O = NH_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eindampfen eines Gemenges von Kaliumcyanat und Anilinsulfat (HOFMANN, *A.* 57, 265). Bei der Einwirkung von feuchtem Chlorcyan auf Anilin (HOFMANN, *A.* 70, 130). Beim Einleiten von Cyansäuredampf in trockenes Anilin (HOFMANN). Aus Phenylcarbimid $C_6H_5.NCO$ und NH_3 (HOFMANN, *A.* 74, 13). Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von (3 Mol.) Anilin auf Knallquecksilber, in der Kälte, neben Diphenylguanidin (STEINER, *B.* 8, 518). Beim Erhitzen gleicher Moleküle Harnstoff und Anilin auf 150—170° (FLEISCHER, *B.* 9, 995). $CO(NH_2)_2 + C_6H_5(NH_2) = NH(C_6H_5)CO.NH_2 + NH_3$. — *Darstellung.* Man vermischt äquivalente Mengen Kaliumcyanat und salzsaures Anilin u. s. w. (WEITH, *B.* 9, 820). - Nadeln. Monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1874, 798). Schmelzp.: 147° (STEINER). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in siedendem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung. Verbindet sich nicht mit Salpetersäure oder Oxalsäure. Zerfällt beim Erhitzen auf 150° in CO_2, NH_3 und s-Diphenylharnstoff. $2NH_2.CO.NH(C_6H_5) = CO(NH.C_6H_5)_2 + CO(NH_2)_2$ (HOFMANN; STEINER). Geht, beim Erhitzen mit 1 Mol. Anilin auf 180—190°, in Diphenylharnstoff über. Löst sich in 4 Thln. rauchender Schwefelsäure unter Bildung von p-Anilinsulfonsäure und Sulfocarbanilsäure $SO_3H.C_6H_4.NH.CO_2H$ (HENTSCHEL, *B.* 18, 978). Beim Erwärmen mit Aethoxalylchlorid $C_2H_5O.C_2O_2.Cl$ entstehen Phenylallophansäureester $C_8H_7N_2O_3.C_2H_5$ und Phenylparabansäure. Liefert, beim Erhitzen mit Alkohol auf 150°, Phenylurethan, NH_3, Anilin und Harnstoff (HOFMANN, *B.* 18, 3228). Liefert mit Acetessigsäureäthylester die Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{13}H_{16}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.NC(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$ (?). *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 140—150° von 10 g Phenylharnstoff mit 20 g Acetessigsäureäthylester und 10 ccm Aether (BEHREND, *A.* 233, 2). $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_2.CO.NH.C_6H_5 = C_{13}H_{16}N_2O_3 + H_2O$. Man wäscht das Produkt mit verdünnter Kalilauge, löst es dann in Aether und verdunstet die vorher entwässerte, ätherische Lösung. — Dickflüssiges, gelbes Oel. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure. Mischt sich mit Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird von alkoholischem Kali zerlegt nach der Gleichung $C_{13}H_{16}N_2O_3 + 4KOH + H_2O = 2K_2CO_3 + C_2H_5.OH + NH_3 + NH_2.C_6H_5 + CO(CH_3)_2$. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen Carbanilsäureester u. s. w. $C_{13}H_{16}N_2O_3 + HCl + 2H_2O = NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl + CO_2 + CO(CH_3)_2$.

m-Nitrophenylharnstoff $C_7H_7N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von feuchtem Chlorcyan auf eine ätherische Lösung von m-Nitranilin (HOFMANN, *A.* 67, 156; 70, 137). — Lange, gelbe Nadeln (aus siedendem Wasser).

a-Methylphenylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.N(CH_3)(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus salzsaurem Methylanilin und Kaliumcyanat (GEBHARDT, *B.* 17, 2095). — Lange, breite, sehr dünne, gestreifte, fettglänzende Rhomben (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 82°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (aufser Wasser und Ligroïn).

Dimethylphenylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = N(CH_3)_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Benzollösung von Anilin mit Dimethylharnstoffchlorid $N(CH_3)_2.COCl$ (MICHLER, ESCHERICH, *B.* 12, 1163). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dimethylamidophenylharnstoff $C_9H_{13}N_3O = N(CH_3)_2.NH.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylcarbimid und Dimethylhydrazin $N(CH_3)_2.NH_2$ (RENOUF, *B.* 13, 2172). — Doppelpyramiden. Schmelzp.: 108°. Zerfällt beim Erwärmen mit HCl in Phenylcarbimid und Dimethylhydrazin.

Aethylphenylharnstoff $C_9H_{12}N_2O$. 1. (a-)Äthylphenylharnstoff $NH_2.CO.N(C_2H_5)(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus salzsaurem Aethylanilin und Kaliumcyanat (GEBHARDT, *B.* 17, 2095). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 62°. Aeufserst löslich in Alkohol u. s. w.

2. (s-)Aethylphenylharnstoff $NH(C_2H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylcarbimid und Anilin (WÜRTZ, *Bl.* [1862] 4, 203). — Kleine Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 99°.

Nitrosoäthylphenylharnstoff $C_9H_{11}N_3O_2 = N(NO)(C_2H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von s-Aethylphenylharnstoff mit HCl und etwas

überschüssigem Natriumnitrit und fällt mit Wasser (E. FISCHER, *A.* 199, 286). Monokline Prismen. Schmelzp.: 59,5°. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung, neben Aethylphenylharnstoff, eine kleine Menge Aethylphenylhydrazinharnstoff $NH(C_6H_5).CO.N(C_2H_5)(NH_2)$. Letzterer zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° in CO_2, Anilin und Aethylhydrazin $C_2H_5.NH.NH_2$.

Aethylphenylsemicarbazid $C_9H_{13}N_3O = NH(C_2H_5).NH.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Phenylcarbimid verbindet sich, in Gegenwart von viel (10 Vol.) Aether, lebhaft mit Aethylhydrazin $C_2H_5.NH(NH_2)$ (E. FISCHER, *A.* 199, 295). — Dünne Blättchen. Schmelzp.: 111—112°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Leicht löslich in kalten verdünnten Säuren (Unterschied von Carbanilid) und daraus durch Alkalien fällbar. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Aethylhydrazin und Phenylcarbimid. — Versetzt man eine neutrale, schwefelsaure Lösung von Aethylphenylsemicarbazid mit Natriumnitritlösung, so scheidet sich ein bald krystallinisch erstarrendes Oel aus, offenbar das Nitrosoderivat $NH(C_6H_5).CO.NH.N(NO)C_2H_5$. Dasselbe wird von Alkalien sofort zerlegt unter Entwickelung von Stickstoff und Abscheidung von Anilin.

Diäthylphenylharnstoff $C_{11}H_{16}N_2O = N(C_2H_5)_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Diäthylamin und Phenylcarbimid (GEBHARDT, *B.* 17, 3039. — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol.

Allylphenylharnstoff $C_{10}H_{12}N_2O = NH(C_3H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Allylphenyloxalylharnstoff mit Baryt (MALY, *Z.* 1869, 263). $CO\left\langle\begin{matrix}N.C_3H_5\\N.C_6H_5\end{matrix}\right\rangle C_2O_2 + 2H_2O = CO.N_2H_2(C_3H_5)(C_6H_5) + C_2H_2O_4$. — Nadeln. Schmelzp.: 96—97°.

Carbanilidokyanäthin $C_{16}H_{20}N_4O = C_9H_{13}N_2.NH.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Carboxyäthylkyanäthin (s. Bd. I, S. 1158) mit Anilin (MEYER, *J. pr.* [2] 30, 118). $C_9H_{13}N_2.NH.CO.OC_2H_5 + NH_2.C_6H_5 = C_{16}H_{20}N_4O + C_2H_6O$. Beim Erwärmen von Kyanäthin mit überschüssigem Phenylcarbimid (MEYER). $C_9H_{15}N_3 + CO.N.C_6H_5 = C_{16}H_{20}N_4O$. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol. Leicht löslich in verdünnten Säuren. Wird von heifsem, alkoholischem Kali nicht verändert. Verbindet sich mit Acetylchlorid. Zerfällt, beim Erhitzen im Salzsäurestrome, in Kyanäthin und Phenylcarbimid.

Diphenylharnstoff $C_{13}H_{12}N_2O$. a. Symmetrischer (α-)Diphenylharnstoff (Carbanilid) $CO(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Phenylcarbimid $CO.NC_6H_5$ und Anilin oder Wasser (HOFMANN, *A.* 74, 15). Beim Erhitzen von Phenylharnstoff (s. S. 280). Aus Anilin und $COCl_2$ (HOFMANN, *A.* 70, 138). Aus Thiocarbanilid und alkoholischem Kali (HOFMANN, *A.* 70, 148). Beim Erhitzen von Cyanursäure mit überschüssigem Anilin auf 180° (CLAUS, *A.* 179, 126). Beim Durchleiten von Acetanilid durch ein rothglühendes Rohr (NIETZKI s. Acetanilid S. 268). Aus Carbanilidsäureester $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ und Anilin bei 160° oder beim Kochen dieses Esters mit koncentrirter Kalilauge (WILM, WISCHIN, A. 147, 160). $2NH(C_6H_5)CO.OC_2H_5 + H_2O = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2C_2H_6O + CO_2$. Beim Erhitzen von Anilin mit Orthokohlensäureäthyläther $C(OC_2H_5)_4$ auf 280° (BENDER, *B.* 13, 699). Aus Phenylcarbonat $CO_3(C_6H_5)_2$ und Anilin bei 150—180° (ECKENROTH, *B.* 18, 516). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Harnstoff mit 3 Thln. Anilin auf 150—170° (BAEYER, *A.* 131, 252) oder besser: gleiche Moleküle Phenylharnstoff und Anilin werden auf 180—190° erhitzt (WEITH, *B.* 9, 821). Man leitet $CO.Cl_2$ in ein Gemenge von Anilin und Wasser, kocht den erhaltenen Niederschlag mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus, destillirt ihn dann und krystallisirt das Destillat aus Alkohol um (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 27, 499).

Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 235° (WEITH). Siedep.: 260° (HENTSCHEL). Sehr wenig löslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 3—4stündigem Kochen, für sich, zum gröfsten Theil in Triphenylguanidin, CO_2 und etwas Anilin (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 585; BARR, *B.* 19. 1765). Wird von P_2O_5 in Anilin und Phenylcarbimid gespalten. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140—150° werden 2 Mol. Anilin und 1 Mol. Harnstoff gebildet. [Eine analoge Spaltung scheinen alle substituirten Harnstoffe zu erleiden (CLAUS, *B.* 9, 693).] Liefert bei der Destillation mit (trockenem) Natron oder Natriumäthylat Triphenylguanidin. $COCl_2$ und $CSCl_2$ wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Carbanilid ein (W. WILL, *B.* 14, 1488). Beim Ueberleiten von $COCl_2$ über geschmolzenes Carbanilid entweicht aber Phenylcarbimid. Liefert, beim Erhitzen von 5 Thln. Vitriolöl auf 100°, p-Anilinsulfonsäure und Sulfocarbanilsäure $SO_3H.C_6H_4.NH.CO_2H$ (HENTSCHEL, *B.* 17, 1288). Erhitzt man stärker, so entsteht nur p-Anilinsulfonsäure (HENTSCHEL, *B.* 18, 977). Bei der Destillation mit Diphenylcarbonat entstehen Phenylcarbimid und Phenol, die sich zu Carbanilidsäurephenylester vereinigen (ECKENROTH, *B.* 18, 516). $CO_3(C_6H_5)_2 + CO(NH.C_6H_5)_2 = 2CO.N.C_6H_5 + 2C_6H_5.OH = 2NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. Liefert mit Aethoxalylchlorid $C_2H_5O.C_2O_2Cl$ Diphenylparabansäure,

Verbindung mit Acetessigsäureäthylester $C_{19}H_{22}N_2O_4 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).C(OH,CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen gleicher Gewichtstheile Acetessigsäureäthylester und s-Diphenylharnstoff mit etwas Aether auf 150° (BEHREND, *A.* 233, 11). Man behandelt das Produkt mit Aether, wäscht die Aetherlösung mit Kali, entwässert sie über $CaCl_2$ und verdunstet sie. — Oel. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in CO_2, Anilin u. s. w.

Di-p-Chlorcarbanilid $C_{13}H_{10}Cl_2N_2O = CO(NH.C_6H_4Cl)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben mehreren anderen Körpern, bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von p-Dichlordiphenylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_4Cl)_2$ (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 51). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, Alkohol, CS_2 u. s. w. Verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung oberhalb 270°, ohne zu schmelzen.

Di-p-Bromcarbanilid $C_{13}H_{10}Br_2N_2O = CO(NH.C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_5)_2$ mit Brom; aus p-Bromanilin und Harnstoff bei 150—170° (W. OTTO, *B.* 2, 409). Beim Sättigen einer Lösung von p-Bromanilin in Chloroform mit $COCl_2$ (SARAUW, *B.* 15, 45). — Silberglänzende Blättchen. Beginnt bei 215—225° zu sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, $CHCl_3$, Benzol; schwer löslich in siedendem Alkohol.

Tetrabromcarbanilid $C_{13}H_8Br_4N_2O = CO(NH.C_6H_3Br_2)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylthioharnstoff $CS.(NH.C_6H_5)_2$ mit Alkohol und Brom bei 100° (OTTO, *B.* 2, 410). — Nadeln. Schwer löslich. Sublimirt, ohne zu schmelzen.

m-Nitrocarbanilid $C_{13}H_{11}N_3O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus m-Nitrophenylthioharnstoff $NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4(NO_2)$ und Bleioxyd (BRÜCKNER, *B.* 7, 1236). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187°.

Di-m-Nitrocarbanilid $C_{13}H_{10}N_4O_5 = CO[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Bildung.* Aus dem entsprechenden Thioharnstoff $CS.(NH.C_6H_4.NO_2)_2$ und PbO (BRÜCKNER). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 233° (LOSANITSCH, *B.* 16, 50). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Tetranitrocarbanilid $C_{13}H_8N_6O_9 = CO[NH.C_6H_3(NO_2)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Carbanilid, Diphenylguanidin oder Thiocarbanilid mit koncentrirter Salpetersäure (LOSANITSCH, *B.* 10, 690; FLEISCHER, NEMES, *B.* 10, 1295). Man löst diese Körper in kalter, koncentrirter Salpetersäure und kocht dann so lange, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln (LOSANITSCH, *B.* 11, 1541). Entseht beim Versetzen einer vorher erwärmten und wieder erkalteten Lösung von Carbanilsäuremethylester in Vitriolöl mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45), vermischt mit Vitriolöl (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 34, 426). — Gelbe Nadeln (aus koncentrirter Salpetersäure). Schmelzp.: über 200° (L.). Krystallisirt, nach HENTSCHEL, aus Alkohol in feinen Blättchen oder Prismen, die bei 189° schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Wird von Zinnchlorür zu Diamidocarbanilid $CO(NH.C_6H_4.NH_2)_2$ reducirt. Verbindet sich mit Basen; löst sich in Kalkwasser und alkoholischem Ammoniak unter Bildung äufserst unbeständiger Salze. Nur beim Kochen von Tetranitrocarbanilid mit alkoholischem Kali wird ein grünes Krystallpulver des Kaliumsalzes $CO.[N.K.C_6H_3(NO_2)_2]_2$ erhalten. Säuren scheiden daraus wieder Tetranitrocarbanilid ab. Beim Kochen mit Wasser tritt Spaltung in K_2CO_3 und m-Dinitroanilin ein.

Dichlordinitrocarbanilid $C_{13}H_8Cl_2N_4O_5 = CO[NH.C_6H_3(NO_2)Cl]_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dichlordiphenylguanidin in Salpetersäure (LOSANITSCH, *Bl.* 32, 170). — Gelbe Krystalltafeln. Schmelzp.: 208—210°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Methylcarbanilid $C_{14}H_{14}N_2O = N(CH_3)(C_6H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Methylanilin und Phenylcarbimid (GEBHARDT, *B.* 17, 2093). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°; Siedep.: 203—205°. Sehr löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, wenig in kaltem Alkohol und in heifsem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Zerfällt bei der Destillation in Methylanilin und Phenylcarbimid (G., *B.* 17, 3036).

Dimethylcarbanilid $C_{15}H_{16}N_2O = CO(N.CH_3,C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Methylphenylharnstoffchlorid mit Methylanilin und etwas Zinkstaub, oder beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1166). $2Cl.CO.N(CH_3)(C_6H_5) + 2NH_3 = CO.(NCH_3,C_6H_5)_2 + CO(NH_2)_2 + 2HCl$. — Monokline Tafeln (aus Alkohol; vgl. *J.* 1881, 335). Schmelzp.: 120—121°; Siedep.: 350°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Aethylcarbanilid $C_{15}H_{16}N_2O = N(C_2H_5)(C_6H_5).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Phenylcarbimid (GEBHARDT, *B.* 17, 2093). — Grofse, durchsichtige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°. Zerfällt bei der Destillation in Aethylanilin und Phenylcarbimid (G. *B.* 17, 3036).

Diäthylcarbanilid $C_{17}H_{20}N_2O = CO(NC_6H_5,C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylphenylharnstoffchlorid $COCl.N(C_6H_5, C_2H_5)$ (aus Aethylanilin und $CO.Cl_2$) mit

Aethylanilin auf 130° (MICHLER, *B.* 9, 712). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 79°. Unlöslich in Wasser.

Diphenyltaurocarbaminsäure $C_{15}H_{16}N_2SO_4 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei der Oxydation von Aethylenthiocarbanilid $N(C_6H_5).C\langle{}^{S\ —\ CH_2}_{N(C_6H_5).CH_2}$ (ANDREASCH, *M.* 4, 134). — *Darstellung.* Man löst je 5 g Aethylenthiocarbanilid in 50 cc Salzsäure (gleiche Volumen rauchende Säure und Wasser) und trägt allmählich 2,4 g $KClO_3$ ein. Man lässt einige Stunden kalt stehen, filtrirt den gebildeten harzigen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und krystallisirt ihn aus heifsem Alkohol um.

Das Anhydrid $C_{15}H_{14}N_2SO_3$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in dünnen, schimmernden Blättchen oder in glänzenden Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 186—187°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Aether, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in CO_2, Anilin und Phenylamidoisäthionsäure.

Aethylencarbanilid $C_{15}H_{14}N_2O = CO(N.C_6H_5)_2.C_2H_4$. Leitet man $CO.Cl_2$ in eine Lösung von Aethylendiphenylamin in Benzol ein, so scheidet sich ein **Chlorid** $C_{31}H_{28}N_4Cl_2O_3 = CO[N(C_6H_5).C_2H_4.N(C_6H_5).CO.Cl]_2$ aus (MICHLER, KELLER, *B.* 14, 2183). Dieses Chlorid krystallisirt gut aus Alkohol. Es schmilzt bei 167° und liefert hierbei Aethylencarbanilid. Auch beim Erhitzen mit Alkalien bildet das Chlorid Aethylencarbanilid. Bei der trockenen Destillation zerfällt es in $COCl_2$ und Aethylencarbanilid. Aethylencarbanilid krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 209°. Destillirbar.

b. Unsymmetrischer (β-)Diphenylharnstoff $NH_2.CO.N(C_6H_5)_2$. Leitet man $COCl_2$ in eine Lösung von Diphenylamin in Chloroform, so scheidet sich salzsaures Diphenylamin ab, während aus der Lösung **Diphenylharnstoffchlorid** $Cl.CO.N(C_6H_5)_2$ krystallisirt (MICHLER, *B.* 8, 1665; 9, 396; vgl. GIRARD, WILM, *Bl.* 25, 251). Das Chlorid krystallisirt aus Alkohol in Blättchen; Schmelzp.: 85°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali zerfällt es in Diphenylamin, HCl und CO_2. Erhitzt man es, im Rohr auf 100°, mit alkoholischem Ammoniak, so resultirt β-Diphenylharnstoff. — Lange Krystallnadeln, Schmelzp.: 189°. Giebt beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure eine blaue Lösung. Zerfällt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 150° oder bei der Destillation mit Kali in Diphenylamin, CO_2 und NH_3. Bei der trockenen Destillation treten Cyansäure und Diphenylamin auf (MICHLER, *B.* 9, 715).

Diäthyldiphenylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = N(C_2H_5)_2.CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Harnstoffchlorid $ClCO.N(C_6H_5)_2$ und Diäthylamin (MICHLER, *B.* 9, 711). — Kleine, blätterige Krystalle. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Alkohol.

Triphenylharnstoff $C_{19}H_{16}N_2O = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylharnstoffchlorid $ClCO.N(C_6H_5)_2$, in Chloroform gelöst, und Anilin bei 130° (MICHLER, *B.* 9, 398). Aus Phenylcarbimid und Diphenylamin (GEBHARDT, *B.* 17, 2093). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Wird durch festes Kali in CO_2, Anilin und Diphenylamin gespalten. Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° entstehen Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ und Diphenylamin. Zerfällt bei der trockenen Destillation in Carbanil $CO.N.C_6H_5$ und Diphenylamin (MICHLER, *B.* 9, 715).

Aethyltriphenylharnstoff $C_{21}H_{20}N_2O = N(C_2H_5,C_6H_5).CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Harnstoffchlorid $ClCO.N(C_6H_5)_2$ und Aethylanilin bei 130° (MICHLER, *B.* 9, 712). Aus dem Chloride $N(C_2H_5, C_6H_5).COCl$ und Diphenylamin (KAUFMANN, *B.* 14, 2185). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 89° (K.).

Tetraphenylharnstoff $C_{25}H_{20}N_2O = N(C_6H_5)_2.CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylharnstoffchlorid $Cl.CO.N(C_6H_5)_2$ und (2 Mol.) Diphenylamin bei 200—220° (MICHLER, *B.* 9, 710). — *Darstellung.* Man erhitzt einige Minuten lang Diphenylharnstoffchlorid und Diphenylamin, unter Zusatz von etwas Zinkstaub (MICHLER, ZIMMERMANN, *B.* 12, 1166). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) bei 250° glatt in CO_2 und Diphenylamin.

Acetylphenylharnstoff $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylharnstoff oder Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid bei 100° (CREATH, *B.* 8, 1181). $CH_3(C_6H_5)_2N_3 + (C_2H_3O)_2O = NH(C_6H_5).CO.NH(C_2H_3O) + C_6H_5.NH(C_2H_3O)$ (Acetanilid). Aus Acetamid und Phenylcarbimid (KÜHN, *B.* 17, 2882). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183°.

Acetyldiphenylharnstoff (Acetylcarbanilid) $C_{15}H_{14}N_2O_2 = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5, C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Diphenylguanidin und Essigsäureanhydrid bei 150° (CREATH, *B.* 8, 1181). $CH_3(C_6H_5)_2N_3 + (C_2H_3O)_2O = CO.N_2(H.C_6H_5)_2.C_2H_3O + C_2H_3O.NH_2$. Aus Acetanilid und Phenylcarbimid (KÜHN, *B.* 17, 2882). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 115°.

s-Propionylphenylharnstoff $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_3H_5O$. *Bildung.* Aus Propionamid und Phenylcarbimid (KÜHN, *B.* 17, 2881). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Phenylparabansäure $C_9H_6N_2O_3 = CO\left\langle\begin{matrix}NH\\N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_2O_2$. *Bildung.* Aus Phenylharnstoff und Aethoxalylchlorid (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 20). $NH_2.CO.NH(C_6H_5) + C_2H_5O.C_2O_2.Cl = C_9H_6N_2O_3 + C_2H_5Cl + H_2O$. — *Darstellung.* Siehe Phenylallophansäureester. — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Durch Kochen mit Alkalien wird Oxalsäure abgespalten.

Allylphenyloxalylharnstoff $C_{12}H_{10}N_2O_3 = CO\left\langle\begin{matrix}N(C_3H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Allylphenyloxalylthioharnstoff mit Silbernitrat, in der Wärme (MALY, *Z.* 1869, 262). $CS\left\langle\begin{matrix}N(C_3H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_2O_2 + Ag_2O = CO\left\langle\begin{matrix}N(C_3H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle C_2O_2 + Ag_2S$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 107—108°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, CS_2. Zerfällt, beim Behandeln mit Baryt, in Oxalsäure und Allylphenylharnstoff.

Oxalylcarbanilid (Diphenylparabansäure) $C_{15}H_{10}N_2O_3 = CO(N.C_6H_5)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenylguanidincyanid (oder Melanoximid) mit alkoholischer Salzsäure (HOFMANN, *Z.* 1861, 529). $CH_3N_3(C_6H_5)_2(CN)_2 + 3H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + 3NH_3$. Aus α-Triphenylguanidincyanid und alkoholischer Salzsäure (HOFMANN, *B.* 3, 764). $C_{19}H_{17}N_3(CN)_2 + 3H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + C_6H_5.NH_2 + 2NH_3$ Beim Erwärmen von Thiocarbanilidothiooxanilid (S. 295) mit Alkohol und $AgNO_3$ (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 9). $C_{21}H_{17}N_3S_2O + 4AgNO_3 + 2H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + 2Ag_2S + C_6H_5.NH_2 + 4HNO_3$. Aus s-Diphenylharnstoff und Aethoxalylchlorid (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 21). $CO(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_5O.C_2O_2Cl = C_{15}H_{10}N_2O_3 + C_2H_5Cl + H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 204° (HOFMANN, *B.* 2, 688). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Sieden mit Kali in CO_2, Anilin und Oxalsäure. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entsteht Dinitrodiphenylparabansäure $C_{15}H_8N_2(NO_2)_2O_3$, die in kleinen Nadeln krystallisirt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 11).

Oxaluranilid $C_9H_9N_3O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_2O_2.NH_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Parabansäure mit Anilin (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 25). — Krystallpulver. Unlöslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol.

Derivate der Thiokohlensäure. **Thiocarbanilsäureäthylester** (Anilidothiocarbonsäureäthylester, Phenylthiourethan, Xanthogenanilid) $C_9H_{11}NSO = NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 = N(C_6H_5):C(SH).OC_2H_5$ (?). *Bildung.* Aus Phenylsenföl und Alkohol bei 110—115° (HOFMANN, *B.* 2, 120; *B.* 3, 772) und sogar bei gewöhnlicher Temperatur (BAMBERGER, *B.* 15, 2164) oder aus Phenylsenföl und alkoholischem Kali (R. SCHIFF, *B.* 9, 1316). Aus Aethyldioxysulfocarbonat und Anilin (HOFMANN). $(C_2H_5.CS_2O)_2 + 3C_6H_5.NH_2 = C_2H_5O.CS.NH(C_6H_5) + CS(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_6O + H_2S + S$.

Trikline Säulen. Schmelzp.: 71—72° (LIEBERMANN, *A.* 207, 145); 68—69° (BAMBERGER, *B.* 15, 2164). Verhält sich wie eine schwache Säure. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar; wird aus der Lösung in Barytwasser durch CO_2 gefällt. Unlöslich in Soda. Mit Alkoholdämpfen flüchtig. Zerfällt bei der Destillation theilweise in Alkohol und Phenylsenföl. Diese Spaltung erfolgt vollständiger beim Behandeln mit P_2O_5, wobei aber stets auch Phenylcarbimid gebildet wird. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° tritt Spaltung in Alkohol, Anilin, CO_2 und H_2S ein. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 150° werden Anilin, H_2S u. s. w. gebildet. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, in der Kälte, zu Phenylurethansulfid $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2$ oxydirt. Dieser Körper entsteht auch beim Behandeln des Silbersalzes des Phenylthiourethans mit Jod. Mit rothem Blutlaugensalz und Kali entsteht, in der Wärme, wesentlich Oxymethenylamidothiophenoläthyläther $C_2H_5.O.$



$(C_9H_{10}NSO)_2Hg$. Entsteht beim Auflösen von HgO in einer alkoholischen Lösung von Phenylthiourethan (STEPHANOWITZ, *B.* 7, 692). — Tafeln. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Aether. Vermischt man eine alkoholische Lösung des Salzes mit alkoholischer Silbernitratlösung, so fällt ein krystallinischer Niederschlag des Doppelsalzes $Hg(C_9H_{10}SO)_2 + AgNO_3$ aus. — $C_9H_{11}NSO.HgCl_2$. Nadeln (LIEBERMANN). — $(C_9H_{10}NSO)_2Pb + 2H_2O$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Esters, durch Bleiessig, in kleinen Nädelchen gefällt (LIEBERMANN). — $C_9H_{10}NSO.Ag = C_6H_5.N.C(OC_2H_5)SAg$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Phenylthiourethan mit einer ammoniakalischen, alkoholhaltigen Silberlösung als flockiger Niederschlag erhalten, der bald krystallinisch wird (L.).

Aether des Phenylthiourethans. Aus den Salzen des Phenylthiourethans können durch Behandeln mit Alkyljodiden Aether dargestellt werden. Diese Aether entstehen aber nicht bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf freies Phenylthiourethan (LIEBERMANN, *A.* 207, 148). — Die Aether sieden nicht ganz unzersetzt. Sie lösen sich in koncentrirter Salzsäure und werden daraus durch Wasser gefällt. Erhitzt man sie mit der Säure, so entweichen Alkylchloride, und Phenylthiourethan wird zurückgebildet. $N(C_6H_5):C(SC_2H_5).OC_6H_5 + HCl = N(C_6H_5):C(SH).OC_2H_5 + C_2H_5Cl$. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° werden die Aether in Anilin und Thiokohlensäureester gespalten. $N(C_6H_5):C(SC_2H_5).OC_2H_5 + H_2O = NH_2(C_6H_5) + C_2H_5O.CO.SC_2H_5$. Heifse Kalilauge zerlegt die Aether in Mercaptane, CO_2 und Carbanilid. $2N(C_6H_5).C(SC_2H_5).OC_2H_5 + 3H_2O = 2C_2H_6S + 2C_2H_6O + CO_2 + CO(NH.C_6H_5)_2$. Beim Erhitzen mit Alkohol und Anilin auf 160° entstehen Mercaptane und Carbanilid. $N(C_6H_5).C(SCH_3).OC_2H_5 + C_6H_5.NH_2 + H_2O = CH_3(SH) + CO(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_6O$. Auch mit alkoholischem Ammoniak entstehen bei 160° Mercaptane.

Methyläther $C_{10}H_{13}NSO = C_6H_5\,N.C\langle{}^{OC_2H_5}_{SCH_3}$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid bei 100° oder einfacher durch Kochen von Phenylthiourethan mit verdünnter Kalilauge und CH_3J (LIEBERMANN). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 260—265°. Liefert ein Platindoppelsalz.

Aethyläther $C_{11}H_{15}NSO = C_6H_5.N.C\langle{}^{OC_2H_5}_{SC_2H_5}$. *Darstellung.* Man kocht 4 Stunden lang ein Gemisch von 25 g Phenylthiourethan, 10 g KHO, 60 g H_2O und 30 g $C_2H_5.J$ (LIEBERMANN). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 29,5—30,5°; siedet nicht ganz unzersetzt bei 278—280° (kor.). Ungemein leicht löslich in Alkohol.

Phenylthiourethansulfid $C_{18}H_{20}N_2S_2O_2 = C_6H_5.N:C(OC_2H_5).S.S.C(OC_2H_5):N.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Durch Uebergiefsen des Silbersalzes des Phenylthiourethans mit alkoholischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* 207, 159). $2NAg(C_6H_5).CS.OC_2H_5 + J_2 = C_{18}H_{20}N_2S_2O_2 + 2AgJ$. Das freie Phenylthiourethan wird von warmer alkoholischer Jodlösung nur schwer angegriffen; dabei wird Schwefel gefällt, aber kein Phenylthiourethansulfid gebildet. Entsteht auch beim Behandeln von Phenylthiourethan mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (JACOBSON, *B.* 19, 1076). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Wird durch Zinkstaub und Essigsäure zu Phenylthiourethan reducirt. Wird durch warmes alkoholisches Kali fast momentan und quantitativ in Phenylthiourethan umgewandelt (JACOBSON, *B.* 19, 1813).

Thiocarbanilsäure-Isobutylester $C_{11}H_{15}NSO = C_7H_6NSO.C_4H_9$. *Bildung.* Beim Vermischen einer ätherischen Lösung von Isobutyldioxysulfocarbonat $(C_4H_9.CS_2O)_2$ mit Anilin, in der Kälte (MYLIUS, *B.* 5, 977). — Krystalle. Schmelzp.: 75°.

p-Chlorphenylthiourethan $C_9H_{10}ClNSO = C_2H_5O.CS.NH.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von p-Dichlordiphenylthioharnstoff oder aus p-Chlorphenylsenföl und Alkohol bei 140° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 52). — Nadeln. Schmelzp.: 102,5°. Siedet nicht ohne Zersetzung. Giebt mit P_2O_5 p-Chlorphenylsenföl.

p-Bromphenylthiourethan $C_9H_{10}BrNSO = C_2H_5.O.CS.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus p-Bromphenylsenföl und absolutem Alkohol bei 120° (DENNSTEDT, *B.* 13, 231). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 105°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Nitrothiocarbanilsäuremethylester $C_8H_8N_2SO_3 = CH_3O.CS.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Kochen von m-Nitrophenylsenföl mit Holzgeist (STEUDEMANN, *B.* 16, 551). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 119—120°.

Nitrophenylthiourethan $C_9H_{10}N_2SO_3 = C_2H_5O.CS.NH.C_6H_4(NO_2)$. 1. m-Verbindung. *Bildung.* Bei längerem Kochen von m-Nitranilin mit CS_2 und Alkohol; bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von m-Nitrodiphenylthioharnstoff $NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4(NO_2)$ (LOSANITSCH, *B.* 16, 49). Beim Kochen von m-Nitrophenylsenföl mit Alkohol (STEUDEMANN, *B.* 16, 550). — Grofse, gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol; löslich in Kalilauge.

2. p-Verbindung. *Bildung.* p-Nitranilin bildet, beim Kochen mit CS_2 und Alkohol, keinen Thioharnstoff, sondern bleibt unverändert. Setzt man dem Gemisch aber Kali zu und kocht eine Woche lang, so bildet sich p-Nitrophenylthiourethan (LOSANITSCH, *B.* 15, 470). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 175—176°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Phenylcarbaminthiosäure $C_7H_7NSO = NH(C_6H_5).CO.SH$. *Bildung.* Die Ester dieser Säure entstehen beim Erhitzen der Alkylderivate des Thiocarbanilids mit 20procentiger Schwefelsäure auf 160—180° (W. WILL, *B.* 15, 339). $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SCH_3 + H_2O = C_6H_5.NH_2 + NH(C_6H_5).CO.SCH_3$. Dieselben entstehen auch bei der Einwirkung

von Thiochlorameisenester auf Anilin. $CClO.SC_2H_5 + NH_2(C_6H_5) = HCl + NH(C_6H_5).CO.SC_2H_5$. Die Ester sind fest, unlöslich in Wasser. Sie geben mit Thalliumoxydullösung einen gelbrothen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt. Mit Blei- und Silberlösung werden farblose Niederschläge erhalten.

Methylester $C_8H_9NSO = C_7H_6NSO.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 83—84° (WILL). Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich unzersetzt in koncentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. Zerfällt beim Erwärmen mit Kali in CO_2, Anilin und Methylmercaptan. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak, Methylmercaptan und Phenylharnstoff; mit Anilin entsteht Diphenylharnstoff.

Aethylester $C_9H_{11}NSO = C_7H_6NSO.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 73° (WILL). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Isoamylester $C_{12}H_{17}NSO = C_7H_6NSO.C_5H_{11}$. *Bildung.* Beim Vermischen des Chlorids $C_5H_{11}S.COCl$ (1 Mol.) mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin (H. SCHÖNE, *J. pr* [2] 32, 249). Man wäscht das Produkt mit Salzsäure und Wasser und krystallisirt das Ungelöste aus Aether um. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 67°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Ammoniak in $C_5H_{11}.SH$ und Phenylharnstoff zerlegt.

Aethylenester $C_9H_9NSO = CO\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylenthiocarbanilid mit verdünnter Salzsäure auf 200° (W. WILL, *B.* 15, 344). $N(C_6H_5)C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4 + H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_9H_9NSO$. Bei der Oxydation von Dithiocarbanilsäureäthylenester mit Chromsäuregemisch (WILL). — Glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 79°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Unzersetzt löslich in koncentrirten Säuren. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali und NH_3 nicht verändert. Wird nicht gefällt durch Thalliumoxydullösung.

Phenylsenfölglykolid (Phenylcarbaminthiosäureglykolyl) $C_9H_7NSO_2 = CO\langle{}^{S\,.\,CH_2}_{N.C_6H_5}\rangle CO$ [isomer mit dem Acetylderivat des Methenylamidothiophenol $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C(C_2H_3O_2)$]. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Phenylsenföl und Chloressigsäure mit etwas Alkohol auf 160—170°. Beim Erhitzen von Phenylthiourethan mit Chloressigsäure und etwas Alkohol auf 150—160° (LIEBERMANN, VOELTZKOW, *A.* 207, 127). $NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 + CH_2Cl.CO_2H = C_9H_7NSO_2 + HCl + C_2H_6O$. Beim Kochen von Diphenylthiohydantoïn mit verdünnter Salzsäure. $C_{15}H_{12}N_2SO + H_2O = C_9H_7NSO_2 + C_6H_5.NH_2$; entsteht auch bei der Darstellung von Diphenylthiohydantoïn aus Thiocarbanilid und Monochloressigsäure (LANGE, *B.* 12, 597). Beim Kochen von Phenylthiohydantoïn oder o-Phenylthiohydantoïnsäure mit verdünnter Salzsäure (P. MEYER, *B.* 14, 1662). — Blättchen (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 148°. Unlöslich in kaltem Wasser; löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether, koncentrirten Säuren und Alkalien. Fast unzersetzt flüchtig. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser nahezu quantitativ in Anilin, CO_2 und Thioglykolsäure. $C_9H_7NSO_2 + 2H_2O = C_6H_5.NH_2 + CO_2 + C_2H_4SO_2$ (L., V.).

Phenyldithiocarbaminsäure (Dithiocarbanilsäure) $C_7H_7NS_2 = NH(C_6H_5).CS.SH$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $K.C_7H_6NS_2.C_7H_7NS_2 + 14H_2O$ entsteht beim Kochen gleicher Moleküle Kaliumxanthogenat und Anilin mit Alkohol (RATHKE, *B.* 11, 958). $C_2H_5O.CS.SK + C_6H_5.NH_2 = C_2H_5.OH + NH(C_6H_5).CS.SK$. Daneben bildet sich Thiocarbanilid, das beim Koncentriren der Flüssigkeit zunächst auskrystallisirt. — Das Kaliumsalz bildet goldgelbe, monokline Krystalle. Es schmilzt bei 60—70° und erzeugt bei weiterem Erhitzen Thiocarbanilid. Kupfervitriol bewirkt in seiner wässerigen Lösung einen schwarzen Niederschlag, der bei vorsichtigem Erwärmen gelb wird. Beim Kochen tritt Spaltung in CuS und Phenylsenföl ein. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Wasser treten Phenylsenföl und Thiocarbanilid auf. Die freie Säure existirt nicht: beim Versetzen des Kaliumsalzes mit Salzsäure werden CS_2 und Anilin gebildet.

Methylester $C_8H_9NS_2 = NH(C_6H_5).CS_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylthiocarbanilid mit CS_2 auf 160° (W. WILL, *B.* 15, 342). $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SCH_3 + CS_2 = NH(C_6H_5).CS_2.CH_3 + CS.N.C_6H_5$. — Blättchen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 87—88°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkalien, in Methylmercaptan und Anilin. Setzt sich leicht mit Anilin um in Thiocarbanilid und Methylmercaptan. Giebt mit Thalliumoxydullösung einen weifsen Niederschlag, der beim Kochen schwarz wird.

Aethylester $C_9H_{11}NS_2 = NH(C_6H_5).CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und Mercaptan (HOFMANN, *B.* 2, 120). Beim Erhitzen von Thiocarbanilidäthyläther mit

CS_2 auf 160—200° (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* 15, 566). $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SC_2H_5 + CS_2 = NH(C_6H_5).CS_2.C_2H_5 + C_6H_5N.CS$. — *Darstellung.* Man erhitzt Thiocarbanilid mit Aethyljodid und erhitzt dann weiter 3 Stunden lang auf 150—160° den gebildeten Aethylester $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).S.C_2H_5$ mit CS_2. Das Produkt wird mit HCl übersättigt, mit Wasser destillirt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt (W. WILL, *B.* 15, 1305). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 60° (W.). Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Löslich in Alkalien. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak, Mercaptan und Phenylthioharnstoff; ebenso mit Anilin: Mercaptan und Thiocarbanilid. Zerfällt beim Erhitzen für sich in Phenylsenföl und Mercaptan. Scheidet aus alkalischer Bleilösung sofort Bleisulfid ab. Aus der alkoholischen Lösung fällt $AgNO_3$ ein Salz $Ag.C_9H_{10}NS_2$ (?) in Nadeln aus, das aber schon beim Trocknen Phenylsenföl und Mercaptan abgiebt.

Isoamylester $C_{12}H_{17}NS_2 = NH(C_6H_5).CS_2.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus Phenylmercaptan und Isoamylsenföl bei 160° (W. WILL, *B.* 15, 1306). — Blätter. Schmelzp.: 71°. Löslich in verdünnten Alkalien.

Aethylenester $C_9H_9NS_2 = CS\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylenthiocarbanilid mit CS_2 auf 200° (W. WILL, *B.* 15, 345). $N(C_6H_5).C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4 + CS_2 = C_6H_5.N.CS + C_9H_9NS_2$. — Spiefse. Schmelzp.: 134°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Wenig löslich in heifsem Wasser und Alkohol, leichter in heifsem Alkohol oder Aether. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch Phenylcarbaminthiosäureäthylenester. Wird von Alkalien langsam angegriffen; Reduktionsmittel spalten aber rasch H_2S ab.

Jodmethylat $C_{10}H_{12}NS_2J = C_9H_9NS_2.CH_3J = CH_3S.CJ\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Dithiocarbanilsäureäthylenester verbindet sich leicht mit Methyljodid (WILL). — Krystalle. Schmelzp.: 149°. Löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Digeriren mit Kali in HJ, Methylmercaptan und Phenylcarbaminthiosäureäthylenester. $C_{10}H_{12}NS_2J + H_2O = HJ + CH_3.SH + CO\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4$. Ebenso wirkt Ag_2O. Wird von Anilin glatt zerlegt in HJ, Methylmercaptan und Aethylenthiocarbanilid.

Aethylphenyldithiourethan $C_{11}H_{15}NS_2 = N(C_2H_5)(C_6H_5).CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylimidoäthylphenyl-Carbaminthiosäureäthylester (S. 291) mit CS_2 auf 130—150° (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* 15, 568). $N(C_6H_5).C(N.C_2H_5,C_6H_5).SC_2H_5 + CS_2 = C_{11}H_{15}NS_2 + C_6H_5.NCS$. Bei der Destillation des Produktes mit Wasser entweicht zunächst Phenylsenföl. Den Rückstand krystallisirt man wiederholt aus Alkohol um. — Lange Prismen. Schmelzp.: 68,4—68,5°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 305—315°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn, Eisessig und in heifsem Alkohol. Sehr beständig; wird durch HgO, ammoniakalische Silberlösung und Jod nicht entschwefelt. Alkalische Bleilösung scheidet, erst nach Zusatz von Natriumamalgam, PbS aus. Kochende Salzsäure ist ohne Wirkung; bei 250° bewirkt koncentrirte Salzsäure völlige Spaltung in CO_2, H_2S, $C_2H_5.SH$ und Aethylanilin. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Mit HNO_3 entsteht ein Nitroprodukt, mit Brom eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. Alkoholisches Ammoniak ist bei 250° ohne Wirkung. Kalium entwickelt Mercaptan und bildet K_2S. Verbindet sich nicht mit Aethyljodid. Mit Methyljodid entsteht aber bei 130—150° ein Additionsprodukt, das in feinen Nädelchen krystallisirt (vgl. B., F., *B.* 15, 1533).

p-Bromdithiocarbanilsäureester $C_9H_{10}BrNS_2 = NH(C_6H_4Br).CS_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Bromphenylsenföl und Mercaptan bei 140° (DENNSTEDT, *B.* 13, 232). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

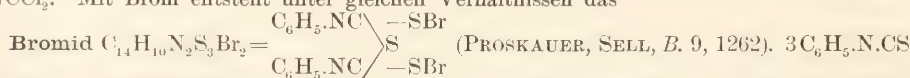
Phenylammoniumthiuramsulfür $C_{14}H_{18}N_4S_3 = {}^{NH(NH_3.C_6H_5).CS}_{NH(NH_3.C_6H_5).CS}\rangle S$. *Bildung.* Scheidet sich beim Mischen von Anilin mit CS_2 und NH_3 aus (HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 142). $2C_6H_5.NH_2 + 2CS_2 + 2NH_3 = C_{14}H_{18}N_4S_3 + H_2S$. — Krystalle. Ziemlich zersetzlich. Zerfällt beim Kochen mit Wasser glatt in Thiocarbanilid, CS_2 und NH_3. $C_{14}H_{18}N_4S_3 = CS(NH.C_6H_5)_2 + CS_2 + 2NH_3$.

Thiocarbanil (Phenylsenföl) $C_7H_5NS = C_6H_5.N.CS$. *Bildung.* Aus Thiocarbanilid und P_2O_5 (HOFMANN, *J.* 1858, 349). Beim Erhitzen von Thiocarbanilid mit koncentrirter Salzsäure (WEITH, MERZ, *Z.* 1869, 589). Aus Thiocarbonylchlorid $CS.Cl_2$ und Anilin (RATHKE, *B.* 3, 861). Beim Erhitzen von Phenylisocyanid mit Schwefel (WEITH,

B. 6, 211). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Thiocarbanilid mit Jod, neben Triphenylguanidin (HOFMANN, *B.* 2, 453) und Anilin (RUDNEW, *Ж.* 10, 184). $3CS(NH.C_6H_5)_2 + 2J = 2C_6H_5.NCS + CH_2(C_6H_5)_3N_3.HJ + C_6H_5.NH_2.HJ + S$. Um die Bildung von Nebenprodukten (Carbanilid u. s. w.) zu vermeiden, wendet man am besten eine Benzollösung von Thiocarbanilid an (RUDNEW). Beim Erhitzen von Phenylcarbimid oder von Phenylurethan $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ mit P_2S_5 auf 160° (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 258). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Thiocarbanilid mit 2—3 Thln. Phosphorsäurelösung (spec. Gew. = 1,7) 1/2 Stunde lang, bis das Schäumen aufhört (HOFMANN, *B.* 15, 986).

Nach Senföl riechende Flüssigkeit. Siedep.: 222°; spec. Gew. = 1,135 bei 15,5° (HOFMANN). Siedep.: 95° bei 11,92 mm; 117,1° bei 32,08 mm; 121,0° bei 37,3 mm; 131,8° bei 63 mm; 218,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 96). Siedep.: 219,8° bei 748,8 mm; spec. Gew. = 0,9398 bei 220°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 568). Kupferpulver entzieht dem Phenylsenföle bei 200° Schwefel und erzeugt Benzonitril $C_6H_5.CN$. Salzsäuregas, in eine Lösung von Phenylsenföl in absolutem Alkohol (oder in Isobutylalkohol) geleitet, spaltet Anilin ab (PINNER, *B.* 14, 1083). $C_6H_5.N.CS + H_2O = C_6H_5.NH_2 + CSO$. Schwefelwasserstoff wirkt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Bildung von CS_2 und Thiocarbanilid (PROSKAUER, SELL, *B.* 9, 1266). $2C_6H_5N.CS + H_2S = CS(NH.C_6H_5)_2 + CS_2$. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, H_2S und Thiocarbanilid (BAMBERGER, *B.* 14, 2642). $2CS.NC_6H_5 + 2H_2O = CO_2 + H_2S + CS(NH.C_6H_5)_2$. Beim Erhitzen mit Eisessig auf 130° entstehen CO_2, H_2S und Diacetanilid $C_6H_5.N(C_2H_3O)_2$ (H.). Nach KLAUS und VÖLTZKOW (*B.* 14, 445) sollen hierbei Acetanilid und COS entstehen. Verbindet sich mit SO_3 zu $C_6H_4\langle{NH.CS \atop SO_2.O}$ (MAGATTI, *B.* 11, 2267). Beim Erhitzen mit PCl_5, im Rohr, auf 100° entstehen Isocyanphenylchlorid, das Thioanhydroderivat $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle CCl$ und daneben PCl_3 und $PSCl_3$ (HOFMANN, *B.* 12, 1127). Verbindet sich direkt mit Ammoniak und Basen zu substituirten Thioharnstoffen. Phenylsenföl verbindet sich direkt mit Amidosäuren der Fettreihe (Glycin, Alanin), schon beim einfachen Zusammenschmelzen, zu Anhydriden von Thiocarbamidsäuren. $C_6H_5.NCS + NH_2.CH_2.CO_2H = C_6H_5.\overline{N.CS.NH.CH_2.}CO + H_2O$. Diese Anhydride werden von alkoholischem Kali in Säuren übergeführt, die aber schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Wasser und Anhydrid zerfallen. (Die Senföle der Fettreihe verbinden sich nicht mit jenen Amidosäuren zu analogen Körpern.) Mit Amidobenzoësäure verbindet sich Phenylsenföl sehr leicht zu Phenylthiocarbamidobenzoësäure. Alkoholisches Kali erzeugt Thiocarbanilid und dann Carbanilid. Beim Erhitzen mit Alkoholen entstehen Thiocarbanilsäureester (HOFMANN, *B.* 3, 772). Aldehydammoniak und Phenylsenföl s. Anilin und Aldehyde.

Chlor, in eine Chloroformlösung von Phenylsenföl geleitet, erzeugt Isocyanphenylchlorid $C_6H_5.NCCl_2$ (s. Phenylisocyanid), neben wenig p-Chlorisocyanphenylchlorid $C_6H_4Cl.NCCl_2$. Mit Brom entsteht unter gleichen Verhältnissen das



Bromid $C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 = {C_6H_5.NC \atop C_6H_5.NC}\rangle S {-SBr \atop -SBr}$ (PROSKAUER, SELL, *B.* 9, 1262). $3C_6H_5.N.CS + 2Br = C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 + C_6H_5.NC$. Tief orangerothe krystallinische Masse. In $CHCl_3$ sehr schwer löslich. Wird von Wasser, Alkohol und Essigsäure rasch zersetzt. Beim Kochen des Bromids mit Wasser entsteht eine **Base** $C_6H_5NO[C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 + 5H_2O = C_6H_5NO + C_6H_5.NH_2 + 2HBr + 3H_2S + 2CO_2]$. Die Base krystallisirt aus wässerigem Alkohol in langen Nadeln. Schmelzp.: 156°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. — Kocht man das Bromid mit Alkohol oder mit Essigsäure, so werden gelbe **Krystallnadeln** $C_{14}H_{10}N_2S_3$ erhalten, neben der Base C_6H_5NO. Die Nadeln schmelzen bei 152°, sind in Wasser unlöslich, lösen sich sehr schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol.

Chlorphenylsenföl $C_7H_4ClNS = C_6H_4Cl.NCS$. 1. o-Chlorphenylsenföl. Krystalle. Schmelzp.: 44—45°; Siedep.: 249—250° (P. MEYER, *B.* 13, 14).

2. m-Chlorphenylsenföl. Flüssig. Siedep.: 249—250° (P. MEYER).

3. p-Chlorphenylsenföl. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Dichlordiphenylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_4Cl)_2$ mit Jod (LOSANITSCH, *B.* 5, 156). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 45—47° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 51). Schmelzp.: 44,5°; Siedep.: 249—250° (MEYER, *B.* 13, 13). Zerfällt, beim Erhitzen mit Säuren, in p-Chloranilin, CO_2 und H_2S (HOFMANN, *B.* 12, 1128).

p-Bromphenylsenföl $C_7H_4BrNS = C_6H_4Br.N.CS$. *Bildung.* Aus p-Dibromdiphenylthioharnstoff und koncentrirter Salzsäure bei 150—160° (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 716). Krystalle. Schmelzp.: 60—61°.

p-Jodphenylsenföl $C_7H_4JNS = C_6H_4J.N.CS$. *Bildung.* Aus p-Dijoddiphenylthioharnstoff (in alkoholischer Lösung) und Jod (LOSANITSCH, *B.* 5, 158). — Krystalle. Schmelzp.: 65°.

m-Nitrophenylsenföl $C_7H_4N_2SO_2 = C_6H_4(NO_2).S.CN$. *Darstellung.* Man löst m-Nitrodiphenylthioharnstoff in heifsem Essigsäureanhydrid, setzt etwas Wasser zu und kocht. Man lässt erkalten, fällt mit Wasser, presst den erhaltenen Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus CS_2 und Eisessig um (STEUDEMANN, *B.* 16, 549 u. 2331). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 60,5°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275 bis 280°. Riecht nur in der Wärme stechend. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Verbindet sich mit Basen und sehr leicht mit Alkoholen. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, im Rohr, entstehen CO_2, H_2S und Dinitrodiphenylthioharnstoff $CS[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. Beim Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung entsteht glatt m-Nitranilin.

Phenylthioharnstoff (Phenylsulfocarbamid) $C_7H_8N_2S = NH_2.CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und Ammoniak (HOFMANN, *J.* 1858, 349). Beim Kochen von Rhodanammonium mit Anilin (SCHIFF, *A.* 148, 338). $N : CS.NH_4 + C_6H_5.NH_2 = NH_2.C(N.C_6H_5).S.NH_4 = NH_2.C(N.C_6H_5).SH + NH_3$ und $NH_2.C(N.C_6H_5).SH = NH_2.CS.NH.C_6H_5$ (RATHKE, *B.* 18, 3104). Beim Einleiten von H_2S in eine Benzollösung von Cyananilid $CN.NH(C_6H_5)$ WEITH, *B.* 9, 819). — *Darstellung.* Ein Gemenge von Rhodanammonium und salzsaurem Anilin wird auf 100° erhitzt, dann zur Trockene verdampft und durch kaltes Wasser der Salmiak ausgezogen (CLERMONT, *B.* 9, 446; vgl. LIEBERMANN, *A.* 207, 122). Hierbei tritt die Umwandlung des Rhodananilins im Momente des Freiwerdens ein. Fertig gebildetes Rhodananilin geht selbst bei 190° nicht in Phenylthioharnstoff über (CLERMONT, *B.* 10, 494). — Nadeln. Schmelzp.: 154° (C.). Schmeckt äufserst bitter. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 0,26 Thle. und bei 100° 5,93 Thle.; 100 Thle. Alkohol lösen bei 16° 5,59 Thle. und bei Siedehitze 67,97 Thle. (C.). Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Zerfällt, für sich im Rohr auf 180° erhitzt, in Thiocarbanilid, Rhodanammonium, NH_3, $(NH_4)HS$, Anilin. Ammoniak bildet bei 130—140° Rhodanammonium und Anilin. Beim Kochen mit Anilin entsteht Thiocarbanilid (GEBHARDT, *B.* 17, 3037). Beim Erwärmen mit Aethoxalylchlorid $C_2H_5O.C_2O_2Cl$ entsteht Oxalyldiphenyldithiobiuret (S. 296). Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$ erzeugt den Aethylester der Phenylthioallophansäure $NH(C_6H_5).CS.NH.CO_2.C_2H_5$. Ebenso erzeugt $C_5H_{11}.S.COCl$ den Ester $NH(C_6H_5).CS.NH.CO.S.C_5H_{11}$. Beim Erwärmen mit Silberlösung oder Eisenchlorid entsteht Carbanilid. Bleioxyd erzeugt Cyananilid. — $(C_7H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ (HOFMANN). — $6C_7H_8N_2S.Cu_2Cl_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Man kocht eine wässerige Lösung von Thioharnstoff mit Cu_2Cl_2 und krystallisirt das ausgeschiedene Produkt aus kochendem Alhohol um (RATHKE, *B.* 17, 305). — Kleine, trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 143—145°. Entsteht auch beim Kochen der Verbindung $2CS(NH_2)_2.Cu_2Cl_2$ mit Phenylthioharnstoff. Umgekehrt, kocht man die Verbindung $6C_7H_8N_2S.Cu_2Cl_2$ mit einer wässerigen Lösung von Thioharnstoff, so krystallisirt Phenylthioharnstoff aus. Mit mehr Cu_2Cl_2 giebt Phenylthioharnstoff eine in Wasser und Alkohol unlösliche Verbindung.

p-Bromphenylthioharnstoff $C_7H_7BrN_2S = NH_2.CS.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Aus p-Bromphenylsenföl $CS.NC_6H_4Br$ und alkoholischem Ammoniak (DENNSTEDT, *B.* 13, 231). — Nadeln. Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Nitrophenylthioharnstoff $C_7H_7N_3SO_2 = NH_2.CS.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus m-Nitrophenylsenföl und alkoholischem Ammoniak (STEUDEMANN, *B.* 16, 550). — Citronengelbe Krystalle. Schmelzp.: 157—158°.

Methylphenylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S$. 1. a-Derivat $NH_2.CS.N(CH_3)(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Abdampfen von salzsaurem Methylanilin mit Rhodankalium (GEBHARDT, *B.* 17, 2094). — Sehr grofse, dicke, wasserklare, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 107°. Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Thiocarbanilid und Methylanilin (G., *B.* 17, 3036).

2. s-Derivat $NH(CH_3).CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Anilin und Methylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3038). — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Anilin, Thiocarbanilid.

Dimethylphenylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = NH(CH_3).CS.N(CH_3).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Methylanilin und Methylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3037). — Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 114°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Methylamin, Methylanilin und Thiocarbanilid.

Aethylphenylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S$. 1. a-Derivat $NH_2.CS.N(C_2H_5)(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus salzsaurem Aethylanilin und Rhodankalium (GEBHARDT, *B.* 17, 2094). — Lange, perlmutterglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°.

2. s-Derivat $NH(C_2H_5).CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und, in Aether gelöstem, Aethylamin oder aus Anilin und Aethylensenföl (in Aether gelöst) (WEITH, B. 8, 1524). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 99,5°. Zerfällt mit koncentrirter Salzsäure bei 200° in CO_2, H_2S, Aethylamin und Anilin. Beim Kochen mit Anilin werden Aethylamin und Thiocarbanilid gebildet.

Methyläthylphenylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH(CH_3).CS.N(C_2H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Methylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3037). — Krystalle. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Methylanilin, Methylamin und Thiocarbanilid.

Aethylphenylthiosemicarbazid $C_9H_{13}N_3S = C_6H_5.NH.CS.N_2H_2(C_2H_5)$. *Bildung.* Durch Zusammengiefsen koncentrirter, alkoholischer Lösungen von Phenylsenföl und Aethylhydrazin $C_2H_5.NH(NH_2)$ (E. FISCHER, *A.* 199, 296). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Wird, beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, in Aethylhydrazin und Phenylsenföl gespalten.

Phenyloktylthioharnstoff $C_{15}H_{24}N_2S = NH(C_8H_{17}).CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Anilin und Oktylsenföl (aus sekundärem Oktylalkohol bereitet) (JAHN, *B.* 8, 804). — Nadeln. Schmelzp.: 52—53°.

Allylphenylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Anilin und Senföl (ZININ, *A.* 84, 348) oder aus Allylamin und Phenylsenföl (WEITH, B. 8, 1529). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 98° (W.). Eine bei 16° gesättigte alkoholische Lösung hält 41,5% Thioharnstoff (W.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Mit Bleioxyd entsteht Allylcyanilid.

Cyanid $C_{10}H_{12}N_2S(CN)_2$. *Bildung.* Man leitet Cyangas in eine alkoholische Lösung von Allylphenylthioharnstoff und fällt dann mit Wasser (MALY, *Z.* 1869, 261). — Feine Krystalle. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure, in NH_3 und Allylphenyloxalylthioharnstoff.

Aethylallylphenylthioharnstoff $C_{12}H_{16}N_2S = NH(C_3H_5).CS.N(C_2H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Allylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3037). — Krystalle. Schmelzp.: 26°. Aeufsert leicht löslich in Lösungsmitteln.

Phenylcamphylthioharnstoff $C_{17}H_{24}N_2S = NH(C_{10}H_{17}).CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Camphylamin und Phenylsenföl (GOLDSCHMIDT, SCHULHOF, *B.* 19, 712). — Glänzende, kurze Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn.

Aethylendiphenyldithioharnstoff $C_{16}H_{18}N_4S_2 = C_2H_4(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von überschüssigem Phenylsenföl in eine alkoholische Lösung von Aethylendiamin (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 234). — Schuppen. Schmelzp.: 193°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Eisessig. Spaltet beim Schmelzen Thiocarbanilid ab.

Trimethylendiphenyldithioharnstoff $C_{17}H_{20}N_4S_2 = C_3H_6(NH.CS.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus 1 g Trimethylendiamin $C_3H_6(NH_2)_2$, 3,65 g Phenylsenföl und 15 ccm Alkohol (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 236). — Scheidet sich, aus der alkoholischen Lösung, erst in Warzen ab, die bei 60° schmelzen, und dann in Blättchen, die bei 115° schmelzen. Zersetzt sich nicht beim Schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Thiocarbanilid (Sulfocarbanilid, s-Diphenylthioharnstoff) $C_{13}H_{12}N_2S = CS(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Anilin mit CS_2 und Alkohol; beim Destilliren von Rhodananilin, neben Rhodanammonium (u. s. w.) (HOFMANN, *B.* 70, 142). $2C_6H_5.NH_2.CNSH = CS(NH.C_6H_5)_2 + NH_4.SCN$. Beim Destilliren eines Gemenges von Anilin, Rhodankalium und Schwefelsäure (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 39). $2C_6H_5.NH_2 + CNSH = CS(NH.C_6H_5)_2 + NH_3$. Aus Anilin und Phenylsenföl oder bei der Einwirkung von Schwefel auf ein Gemenge von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kali, wobei zunächst Phenylisocyanid entsteht (WEITH, *B.* 6, 210). $C_6H_5.NC + C_6H_5.NH_2 + S = CS(NH.C_6H_5)_2$. Aus Carbodiphenylamid und H_2S (WEITH, *B.* 7, 1303). Beim Kochen von s-Diphenylguanidin (S. 260) mit CS_2 (HOFMANN, *B.* 2, 460). Beim Erhitzen von s-Aethylphenylthioharnstoff mit Anilin (WEITH, *B.* 8, 1527). Beim Erhitzen von Diphenyl-o-Phenylendithioharnstoff (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 201). $C_6H_4(NH.CS.NH.C_6H_5)_2 = C_{13}H_{12}N_2S + C_6H_4(NH)_2.CS$. Eine kleine Menge Thiocarbanilid entsteht beim Erhitzen von Phenylthiourethan mit Alkohol und wenig Salzsäure auf 150—160° (LIEBERMANN, *A.* 207, 139). $2NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 = CS(NH.C_6H_5)_2 + CS(OC_2H_5)_2$. — *Darstellung.* Man kocht 1 Stunde lang Anilin mit Alkohol, (1 Mol.) Aetzkali und überschüssigem CS_2, giefst das Gemenge in salzsäurehaltiges Wasser und kocht den Alkohol weg (WEITH, *B.* 6, 967). Man kocht die Verbindung $C_2S_3(NH_4.N.C_6H_5)_2$ (s. S. 287) mit Wasser (HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 143).

Blättchen; trimetrische Tafeln (ARZRUNI, *B.* 19, 1821). Schmelzp.: 153° (BAMBERGER,

B. 14, 2638); 150,5° (LELLMANN, *A.* 221, 21; LOSANITSCH, *B.* 19, 1821). Spec. Gew. = 1,3205 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren (selbst CO_2) fällbar (RATHKE, *B.* 12, 772). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in H_2S, CS_2 und Triphenylguanidin. Beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure tritt Spaltung in Phenylsenföl und Anilin ein (MERZ, WEITH, *Z.* 1869, 584). Kocht man längere Zeit, so werden daneben CS_2, Triphenylguanidin und Carbanilid gebildet. Beim Ueberleiten von H_2S bei 160 bis 170° über Thiocarbanilid tritt quantitative Zerlegung in Anilin und CS_2 ein (WEITH, *B.* 7, 1304). $CS(NH.C_6H_5)_2 + H_2S = CS_2 + 2C_6H_5.NH_2$. Lässt man HgO auf eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid einwirken, so entsteht Carbanilid wendet man aber dabei eine Benzollösung von Thiocarbanilid an, so resultirt Diphenylcarbimid. Jod, in eine alkoholische Lösung von Thiocarbanilid eingetragen, erzeugt Phenylsenföl, Anilin und Triphenylguanidin. Auch beim Erhitzen mit Anilin entsteht Triphenylguanidin. Beim Behandeln mit einer alkoholischen Lösung von rothem Blutlaugensalz wird Carbanilid gebildet (JACOBSON, *B.* 19, 1077). In Benzol suspendirtes Thiocarbanilid löst sich beim Einleiten von $CO.Cl_2$, wahrscheinlich unter Bildung einer Verbindung $CS(NH.C_6H_5)_2.COCl_2 = [N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).S.COCl].HCl$, die sich aber bald zersetzt, HCl entwickelt und Carbonylthiocarbanilid $N(C_6H_5).C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle CO$ hinterlässt (W. WILL, *B.* 14, 1486). $CSCl_2$ wirkt, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht auf Thiocarbanilid ein. Mit Alkyljodiden entstehen Alkylderivate, welche sich wie Basen verhalten. Aethoxalylchlorid $C_2H_5O.C_2O_2.Cl$ liefert mit Thiocarbanilid Thiocarbanilidothiooxanilid $C_{21}H_{17}N_3S_2O$ (S. 295). Thiocarbanilid zerfällt bei kurzem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 100° in Anilin und Phenylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3045). Liefert mit Chlorameisenester $Cl.CO_2.C_2H_5$ den Aethylester der Diphenylthioallophansäure $NH(C_6H_5).CSN(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Ebenso entsteht mit $C_5H_{11}S.COCl$ der Ester $NH(C_6H_5).CSN(C_6H_5).CO.S.C_5H_{11}$.

Alkylderivate (WILL, *B.* 14, 1489). Durch Behandeln von Thiocarbanilid mit Alkyljodiden entstehen Hydrojodide von Alkylthiocarbaniliden. Diese Alkylderivate sind fest, nicht flüchtig. Bei der Destillation zerfallen sie in Mercaptane und Carbodiphenylimid (WILL, *B.* 15, 339; vgl. RATHKE, *B.* 14, 1779). $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SCH_3 = CH_3.SH + C(N.C_6H_5)_2$. Von verdünnten Säuren werden die Alkylderivate nicht angegriffen; beim Erhitzen mit 20procentiger Schwefelsäure auf 160—180° zerfallen sie in Anilin und Phenylcarbaminthiosäureester (WILL, *B.* 15, 339). $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).S.CH_3 + H_2O = C_6H_5.NH_2 + NH(C_6H_5).CO.SCH_3$. Von alkoholischem Kali werden sie, beim Erhitzen, zerlegt in Merkaptane und Carbanilid. $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SCH_3 + H_2O = CH_3.SH + CO(NH.C_6H_5)_2$. Mit CS_2 setzen sich die Alkylderivate bei 160° um in Phenylsenföl und Dithiocarbanilsäureester. $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SCH_3 + CS_2 = CS.N.C_6H_5 + NH(C_6H_5).CS_2.CH_3$.

Methyläther (Phenylimidophenylcarbamin-Thiomethyläther) $C_{14}H_{14}N_2S = N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SCH_3$. *Bildung.* Das Hydrojodid $C_{14}H_{14}N_2S.HJ$ entsteht rasch beim Erwärmen von Thiocarbanilid mit Methyljodid. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Wird von kochender Salzsäure nicht verändert; mit koncentrirter Salzsäure entstehen bei 150° Anilin und Methylmercaptan. — $C_{14}H_{14}N_2S.HJ$ Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethyläther $C_{15}H_{16}N_2S = N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).SC_2H_5$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht leicht beim Kochen von Thiocarbanilid mit Aethylbromid und Alkohol. Man zerlegt das Salz durch Kochen mit Soda (RATHKE, *B.* 14, 1776). Der freie Aether entsteht durch längeres Zusammenstehen von Carbodiphenylimid mit Mercaptan (W. WILL, *B.* 15, 1308). $C.(N.C_6H_5)_2 + C_2H_5.SH = C_{15}H_{16}N_2S$. — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 73° (R.), 79° (WILL). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. und auch in Säuren. Zerfällt beim Erhitzen, für sich, in Carbodiphenylimid und Mercaptan. Wird von Zink und Salzsäure oder von Natriumamalgam kaum angegriffen. Chlor (oder Brom), in die wässerige Lösung eines Salzes des Aethyläthers geleitet, erzeugt Aethansulfonsäure $C_2H_5.SO_3H$ und einen chlorhaltigen, in Wasser unlöslichen Körper, der aus Alkohol krystallisirt. Alkoholisches Ammoniak wirkt schwerer als alkoholisches Kali ein; bei 120° entstehen dann Mercaptan und Diphenylguanidin. $C_{15}H_{16}N_2S + NH_3 = C_2H_5.SH + NH.C(NH.C_6H_5)_2$. Mit CS_2 entsteht bei 180° Phenyldithiourethan $NH(C_6H_5).CS_2.C_2H_5$. Die alkoholische Lösung des Aethers giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen weifsen, amorphen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt. Die Salze verlieren, beim Erhitzen mit Wasser, einen Theil ihrer Säure.

Salze: RATHKE. — $C_{15}H_{16}N_2S.HCl$. Ziemlich grofse (rhombische?) Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{15}H_{16}N_2S.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. Schmilzt in kochendem Wasser. — $C_{15}H_{16}N_2S$.

HJ + H_2O. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem. Schmilzt (wasserfrei) bei 157,5° (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* 15, 567). — Bildet an der Luft leicht ein Perjodid, das in Wasser unlöslich, aber in Alkohol sehr leicht löslich ist und daraus in grofsen, glänzenden, dunklen Krystallen anschiefst.

Diäthyläther $C_{17}H_{20}N_2S = N(C_6H_5).C(N.C_2H_5, C_6H_5).SC_2H_5$. *Bildung.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen des Monäthyläthers mit Aethyljodid auf 120—150° (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* 15, 567). — Das Hydrojodid ist ein allmählich krystallinisch erstarrendes Oel, das beim Lösen in Wasser einen Theil der Säure verliert. Der freie Diäthyläther ist ölig und destillirt unzersetzt (?). Die alkoholische Lösung reagirt schwach alkalisch. Zerfällt, beim Erhitzen mit CS_2 auf 150°, in Phenylsenföl und Aethylphenyldithiourethan $N(C_2H_5, C_6H_5).CS_2.C_2H_5$. — $(C_{17}H_{20}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 110°). Blassgelblicher Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Aethylenäther $C_{15}H_{14}N_2S = N(C_6H_5).C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Thiocarbanilid mit Aethylenbromid (WILL, *B.* 14, 1490). Hierbei entsteht wahrscheinlich zunächst eine Verbindung $[N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).S.C_2H_4Br].HBr$, die aber sehr rasch in HBr und $C_{15}H_{14}N_2S.HBr$ zerfällt. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird durch Kochen mit Säuren oder mit alkoholischem Kali nicht verändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° in Anilin, H_2S und Phenylcarbaminthiosäureäthylester. Mit CS_2 entstehen, bei 200°, Phenylsenföl und Dithiocarbanilsäureäthylenester. Liefert bei der Oxydatton Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid. — Das Nitrat ist wenig löslich. — $C_{15}H_{14}N_2S.H_2SO_4$. Dicke Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Dichlordiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}Cl_2N_2S = CS(NH.C_6H_4Cl)_2$. 1. o-Dichlordiphenylthioharnstoff. Schmelzp.: 145—146° (P. MEYER, *B.* 13, 14).

2. m-Dichlordiphenylthioharnstoff. Schmelzp.: 121—122° (P. MEYER).

3. p-Dichlordiphenylthioharnstoff. *Bildung.* Beim Kochen von p-Chloranilin mit CS_2 und Alkohol (LOSANITSCH, B. 5, 156). — Nadeln. Schmelzp.: 186°. 1000 Thle. CS_2 von 13,7° lösen 0,264 Thle.; 1000 Thle. Alkohol (von 91,4%) lösen bei 13,7° 6,29 Thle. (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 47). Bei der Einwirkung von Jod auf eine Lösung des Körpers in absolutem Alkohol entstehen p-Dichlorphenylharnstoff, Tri-p-Chlortriphenylguanidin, p-Chlorphenylsenföl und das Thiourethan $NH(C_6H_4Cl).CS.OC_2H_5$.

p-Bromdiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{11}BrN_2S = NH(C_6H_4Br).CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-Bromphenylsenföl $CS.N.C_6H_4Br$ und Anilin (DENNSTEDT, *B.* 13, 231). — Nadeln. Schmelzp.: 158°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem und in Aether.

p-Dibromdiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}Br_2N_2S = CS(NH.C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Aus p-Bromanilin, CS_2 und Alkohol (OTTO, *B.* 2, 409), unter Zusatz von etwas Natronlauge (DENNSTEDT, *B.* 13, 230). — Lange Säulen. Schmelzp.: 178°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

p-Dijoddiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}J_2N_2S = CS(NH.C_6H_4J)_2$. *Bildung.* Aus p-Jodanilin, CS_2 und Alkohol (LOSANITSCH, *B.* 5, 157). — Schmelzp.: 173°. Sehr schwer lösiich in Alkohol und Aether.

m-Nitrodiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{11}N_3SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus m-Nitranilin und Phenylsenföl bei 100° (BRÜCKNER, *B.* 7, 1235). [o- und p-Nitranilin verbinden sich selbst bei 220° nicht mit Phenylsenföl (LOSANITSCH, *B.* 14, 2365).] — Kleine Nadeln oder gelbe Krusten. Schmelzp.: 145° (B.), 155° (L.). Wenig löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und in kaltem Alkohol, leicht in warmem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Anilin, m-Nitranilin und Thiocarbanilid (GEBHARDT, *B.* 17, 3045). Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, Phenylsenföl, m-Nitrophenylsenföl, Acetanilid uud m-Nitracetanilid (STEUDEMANN, *B.* 16, 2331).

m-Dinitrodiphenylthioharnstoff $C_{13}H_{10}N_4SO_4 = CS.[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Bildung.* Aus m-Nitranilin, Alkohol, CS_2 und (1 Mol.) Kali (BRÜCKNER). — Kleine gelbe Nadeln. Schmelzp.: 160—161° (BRÜCKNER, *B.* 6, 1103).

Methyl-s-Diphenylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.N(CH_3)(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und Methylanilin (GEBHARDT, *B.* 17, 2089). — Grofse, glasglänzende, dicke, rhombische Prismen oder lange Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Siedep.: 204—206°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig und in heifsem Alkohol. Zerfällt mit P_2O_5 und auch beim Kochen mit Wasser in Phenylsenföl und Methylanilin. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 100° in Methylanilin und Phenylthioharnstoff (G., *B.* 17, 3034). Beim Kochen mit Anilin entstehen Methylanilin und Thiocarbanilid; mit o-Toluidin: Anilin, Methylanilin und Ditolylthioharnstoff (G., *B.* 17, 3034).

Aethyl-s-Diphenylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = NH(C_6H_5).CS.N(C_2H_5)(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Phenylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 2090). — Schmelzp.: 89°. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Aethylanilin und Thiocarbanilid.

Triphenylthioharnstoff $C_{19}H_{16}N_2S = NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylamin und Phenylsenföl bei 280° (GEBHARDT, *B.* 17, 2092). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Thiocarbanilid und Diphenylamin (G., *B.* 17, 3036).

Tetraphenylthioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S = CS[N(C_6H_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetraphenylguanidin $NH.C[N(C_6H_5)_2]_2$ mit CS_2 auf 260—270° (BERNTHSEN, FRIESE, *B.* 15, 1531). Das Produkt wird mit CS_2 (oder Aether) behandelt, die erhaltene Lösung verdunstet und der Rückstand aus Benzol und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 194,5—195,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol. Ziemlich leicht löslich in Aether, sehr wenig in kaltem Alkohol. Unlöslich in Kalilauge, unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Wird durch HgO oder alkalische Bleilösung nicht entschwefelt, wohl aber durch Natriumamalgam. Jod wirkt nicht ein. Beim Erhitzen mit Anilin entweicht kein H_2S. Entwickelt bei der trockenen Destillation oder beim Kochen mit Schwefelsäure (von 70 %) Diphenylamin.

Acetylphenylthioharnstoff $C_9H_{10}N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Acetylrhodanid mit Anilin (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 318). Beim Erhitzen des Körpers $C_{22}H_{31}N_5O_2S_2$ (aus Phenylsenföl und Aldehydammoniak) mit Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 9, 570). — Dünne Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 169—170° (M.); 173° (S.). Kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Wird von Kali und Schwefelsäure rasch zersetzt. Verbindet sich mit 1 Mol. Haloïdsäure.

$C_9H_{10}N_2SO.HBr$ entsteht beim Lösen von Acetylphenylthioharnstoff in Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 126°). — Grofse Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Das salzsaure Salz ist viel unbeständiger.

Carbonylthiocarbanilid $C_{14}H_{10}N_2SO = N(C_6H_5){:}C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Vermischen von, in Benzol suspendirtem, Thiocarbanilid mit einer überschüssigen Lösung von $COCl_2$ in Benzol (WILL, *B.* 14, 1486). Man filtrirt vom Niederschlage (Carbanilid, Thiocarbanilid und Triphenylguanidin) ab, wäscht ihn mit kaltem Aether und verdunstet das Filtrat. — Glasglänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 87°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, CS_2, weniger leicht in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, rascher mit Alkalien und Säuren, in Carbanilid, CO_2 und H_2S. Beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak entstehen Harnstoff und Thiocarbanilid; mit Anilin entstehen glatt Thiocarbanilid und Carbanilid. Zerfällt, wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, in COS und Carbodiphenylimid.

Phenylthioallophansäureäthylester $C_{10}H_{12}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phenylthioharnstoff mit Chlorameisensäureäthylester (SEIDEL, *J. pr.* [2] 32, 270). — Sehr unbeständig. Zerfällt, beim Erwärmen mit Acetylchlorid, in CO_2, C_2H_5Cl und $NH(C_6H_5).CS.NH(C_2H_3O)$.

Isophenylthioallophansäureäthylester $C_{10}H_{12}N_2SO_2 = NH_2.CS.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Acetylphenylthioharnstoff mit Chlorameisensäureäthylester (SEIDEL, *J. pr.* [2] 32, 274). $NH(C_6H_5).CS.NH(C_2H_3O) + Cl.CO_2.C_2H_5 = C_{10}H_{12}N_2SO_2 + C_2H_3O.Cl$. — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 127°. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 100° entsteht Phenylthioharnstoff.

Diphenylthioallophansäureäthylester $C_{16}H_{16}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Thiocarbanilid mit Chlorameisensäureäthylester (SEIDEL, *J. pr.* [2] 32, 263). Entsteht auch beim Einleiten von H_2S in die alkoholische Lösung der HgO-Verbindung des analogen Esters $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (S.). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Liefert mit $AgNO_3$ ein Additionsprodukt. Wird von wässerigem Ammoniak bei 100° zerlegt in Phenylthioharnstoff und Phenylurethan $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Ebenso wirkt Anilin bei 150° ein. Durch HgO entsteht, in Gegenwart von alkoholischem Ammoniak, der Ester $NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Beim Ueberleiten von HCl über den geschmolzenen Ester erfolgt Zersetzung nach der Gleichung: $C_{16}H_{16}N_2SO_2 + HCl = CS(NH.C_6H_5)_2$ ($= CS.N.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5$) $+ CO_2 + C_2H_5Cl$. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. — $C_{16}H_{16}N_2SO_2 + AgNO_3$. Flockiger Niederschlag.

Phenyldithioallophansäureisoamylester $C_{13}H_{18}N_2S_2O = NH(C_6H_5).CS.NH.CO.S.C_5H_{11}$. *Bildung.* Bei vorsichtigem Erwärmen des Chlorids $C_5H_{11}S.COCl$ mit Phenylthioharnstoff (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 256). — Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 102°.

Sehr leicht zersetzbar. Liefert mit Acetylchlorid ein bei 240° schmelzendes Acetylderivat.

Diphenyldithioallophansäureisoamylester $C_{19}H_{22}N_2S_2O = NH(C_6H_5).CS.N(C_6H_5).CO.SC_5H_{11}$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Chlorids $C_5H_{11}S.COCl$ mit Thiocarbanilid (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 258). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen mit Wasser wird Isoamylmercaptan abgespalten. Beim Eintragen von HgO in eine Lösung des Esters in alkoholischem Ammoniak entsteht Diphenylguanidin (Schmelzp.: 147°).

Phenylthiocarbamidcyamid $C_8H_7N_3S = NH(C_6H_5).CS.NH.CN$. *Bildung.* Das Natriumsalz $Na.C_8H_6N_3S$ entsteht beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid mit Phenylsenföl (WUNDERLICH, *B.* 19, 450). — Verhält sich wie die analogen Alkylderivate des Thiocarbamincyamids in der Fettreihe (Bd. I, S. 1138). Mit C_2H_5J liefert das Natriumsalz den bei 119° schmelzenden Aether $NH(C_6H_5).CN(C_2H_5).CN$.

Phenyldithiobiuret $C_8H_9N_3S_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anilin mit Persulfocyansäure (GLUTZ, *A.* 154, 44). $C_2H_2N_2S_3 + C_6H_5.NH_2 = C_8H_9N_3S_2 + S$. Beim Kochen von Phenylthiocarbamincyamid $C_8H_7N_3S$ mit Schwefelammonium (WUNDERLICH, *B.* 19, 452). — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether. Löst sich in Alkalien. Verbindet sich mit Säuren. — $C_8H_9N_3S_2.HCl$. *Darstellung.* Man löst Phenylthiodibiuret in verdünnter Eisenchloridlösung unter Erwärmen. — Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_9N_3S_2.HNO_3$. Schwer löslich in Wasser. — Auch das oxalsaure und rhondanwasserstoffsaure Salz lösen sich schwer in Wasser.

Aethylderivat $C_{10}H_{13}N_3S_2 = C_8H_8N_3S_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen von Phenyldithiobiuret mit Alkohol, wässerigem Ammoniak und (1 Mol.) Aethyljodid (TURSINI, *B.* 17, 585). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°.

Phenylimidocarbaminthioglykolsäure (Phenylthiohydantoïnsäure, Phenylcarbodiimidothioglykolsäure) $C_9H_{10}N_2SO_2 = \frac{NH_2}{N(C_6H_5)}\!\!>\!C.S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Anilin (gelöst in 2 Thln. absolutem Alkohol), Chloressigsäure und Rhodanammonium werden auf dem Wasserbade erwärmt (JÄGER, *J. pr.* [2] 16, 17). $C_6H_5.NH_2 + CH_2Cl.CO_2H + NH_4.SCN = C_9H_{10}N_2SO_2 + NH_4Cl$. Die ausgeschiedenen Krystalle wäscht man mit kaltem Wasser, krystallisirt sie wiederholt aus absolutem Alkohol um und wäscht sie schliefslich mit kochendem Aether aus. — Bei dieser Reaktion entsteht zunächst Rhodanessigsäure (CLAËSSON, *B.* 14, 732). Wird eine ätherische Lösung dieser Säure mit Anilin versetzt, so scheidet sich sofort Phenylthiohydantoïnsäure aus.

Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 148—152°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem. Schwer löslich in Aether. Essigsäureanhydrid und Chlor sind ohne Wirkung. Zerfällt, beim Kochen mit 20procentiger Schwefelsäure, in Phenylharnstoff und Thioglykolsäure $CH_2(SH).CO_2H$. Reibt man Phenylthiohydantoïnsäure mit kalter Natronlauge zusammen, so entweicht NH_3, und aus der Lösung wird durch Säuren ein Körper $C_{18}H_{17}N_3S_2O_4$ (= $2C_9H_{10}N_2SO_2 - NH_3$) gefällt, der aus kochendem Wasser krystallisirt und bei 112—115° schmilzt (LIEBERMANN, *A.* 207, 129).

o-Phenylthiohydantoïnsäure $C_9H_{10}N_2SO_2 = \frac{NH(C_6H_5)}{NH}\!\!>\!C.S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erwärmen der alkoholischen Lösungen von Phenylthioharnstoff und chloressigsaurem Ammoniak (P. MEYER, *B.* 14, 1660). — Mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol; etwas löslich in CS_2; ziemlich leicht löslich in Säuren und Alkalien. Geht bei kurzem Kochen mit Eisessig oder mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak in Phenylthiohydantoïn über. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht Phenylsenfölglykolid.

Phenylthiohydantoïn $C_9H_8N_2SO = \frac{NH:C.S.CH_2}{N(C_6H_5)}\!\!>\!CO$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Aequivalente Chloressigsäureanilid und Thioharnstoff mit Alkohol; oder: man kocht Chloressigester mit Thiocarbanilid und Alkohol und fügt dann Alkali hinzu (P. MEYER, *B.* 10, 1965). Beim Kochen von o-Phenylthiohydantoïnsäure mit Eisessig (P. MEYER, *B.* 14, 1661). Durch Stehenlassen einer mit Thioglykolsäure versetzten, alkoholischen Lösung von Phenylcyanamid (ANDREASCH, *M.* 2, 775). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 178°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem; schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, in Aether und in Säuren. Giebt mit Natron ein krystallisirendes, sehr lösliches Natriumsalz, aus welchem durch Säure wieder Phenylthiohydantoïn gefällt wird (LIEBERMANN, *A.* 207, 129). Liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Phenylsenfölglykolid.

Phenylthiohydantoïnsäure (Phenylthiocarbamidessigsäure) $C_9H_{10}N_2SO_2 =$

$NH(C_6H_5).CS.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Zusammenschmelzen von Glycin mit Phenylsenföl (ASCHAN, *B.* 17, 424). — Die freie Säure ist äufserst unbeständig. Durch Behandeln des Anhydrides mit alkoholischem Kali erhält man das Kaliumsalz der Säure, aus welchem Mineralsäuren die freie Säure als ein Oel abscheiden, das sehr bald in das Anhydrid übergeht. — $K.C_9H_9N_2SO_2$.

Anhydrid $C_9H_8N_2SO = \overline{N(C_6H_5).CS.NH.CH_2.CO}$. Goldgelbe, monokline Blätter. Zersetzt sich bei 20°. Scheidet, beim Kochen mit Wasser und PbO, fast momentan PbS aus. Beim Kochen mit alkoholischem Kali färbt sich die Lösung roth.

Phenyl-α-Methylthiohydantoïnsäure (α-Phenylthiocarbamidpropionsäure) $C_{10}H_{12}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Schmelzen von Alanin mit Phenylsenföl (ASCHAN. *B.* 17, 421). — Die freie Säure ist ölig, zerfällt aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Anhydrid. — $K.C_{10}H_{11}N_2SO_2$. Mikroskopische Nadeln.

Anhydrid $C_{10}H_{10}N_2SO$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol und Eisessig. Löslich in Natronlauge; schwerer in NH_3 und daraus durch Säuren fällbar. Scheidet, beim Kochen mit PbO und Wasser, rasch PbS ab. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 150°, in CO_2, H_2S, Anilin und Alanin.

Phenyl-α-Butylthiohydantoïnsäure (α-Phenylthiocarbamidocapronsäure) $C_{13}H_{18}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.CH(C_4H_9).CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Zusammenschmelzen von Leucin mit Phenylsenföl (ASCHAN, *B.* 17, 426).

Anhydrid $C_{13}H_{16}N_2SO$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°.

Diphenylthiohydantoïnsäure $C_{15}H_{14}N_2SO_2 = {N.C_6H_5 \atop NH.C_6H_5}\rangle C.S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht in geringer Menge, neben Diphenylthiohydantoïn, bei der Einwirkung von monochloressigsaurem Kalium auf Thiocarbanilid (LANGE, *B.* 12, 597). — Hellgelbe Oktaëder.

Diphenylthiohydantoïn $C_{15}H_{12}N_2SO = {N(C_6H_5):C.S.CH_2.CO \atop N(C_6H_5)—|}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Thiocarbanilid $CS(NH.C_6H_5)_2$ mit Monochloressigsäure, in alkoholischer Lösung. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisirt. In der Mutterlauge bleibt Phenylsenfölglykolid gelöst (LANGE, *B.* 12, 595). — Blättchen. Schmelzp.: 176°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol. Löst sich in Mineralsäuren und wird daraus durch Wasser ausgefällt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit alkoholischer Kalilösung, in Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ und Thioglykolsäure $C_2H_4SO_2$ (LIEBERMANN, LANGE, *A.* 207, 123); beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Anilin und Phenylsenfölglykolid und mit alkoholischem Ammoniak bei 150° in Anilin und Thioglykolsäure (L., L.). — $(C_{15}H_{12}N_2SO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen, welche durch Wasser völlig in Platinchlorid und Diphenylthiohydantoïn zersetzt werden

Oxalylallylphenylthioharnstoff $C_{12}H_{10}N_2SO_2 = CS\langle{N(C_3H_5) \atop N(C_6H_5)}\rangle C_2O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Allylphenylthioharnstoffcyanid mit verdünnter Schwefelsäure (MALY, *Z.* 1869, 261). $(NH.C_6H_5).CS(NH.C_3H_5).(CN)_2 + H_2SO_4 + 2H_2O = C_{12}H_{10}N_2SO_2 + (NH_4)_2SO_4$. — Citronengelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Löslich in Alkalien. Zerfällt, mit Baryt, in Oxalsäure und Allylphenylthioharnstoff. Beim Behandeln mit einer alkoholischen Silberlösung entsteht Oxalylallylphenylharnstoff.

Thiocarbanilidothiooxanilid $C_{21}H_{17}N_3S_2O = NH(C_6H_5).CS.CO.N(C_6H_5).CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Aethoxalylchlorid in eine Benzollösung von (2 Mol.) Thiocarbanilid (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 3). $2CS(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_5O.CO.COCl = C_{21}H_{17}N_3S_2O + CO_2 + C_2H_5Cl + NH_2(C_6H_5)$. — Haarfeine, gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 231°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Aether. Beim Erwärmen mit Alkalien wird H_2S abgespalten. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und $AgNO_3$ in Diphenylparabansäure, H_2S und Anilin. $C_{21}H_{17}N_3S_2O + 4AgNO_3 + 2H_2O = C_{15}H_{10}N_2O_3 + 2Ag_2S + C_6H_5.NH_2 + 4HNO_3$. Beim Erwärmen mit Anilin und $AgNO_3$ entstehen Oxalyltriphenylguanidin $C_{21}H_{15}N_3O_2$ und H_2S. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht ein Körper $C_{14}H_{18}N_4O_3$ (s. S. 296). Rauchende Salpetersäure erzeugt eine Verbindung $C_{15}H_8N_4SO_5$.

Verbindung $C_{15}H_8N_4SO_5$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Thiocarbanilidothiooxanilid mit rother, rauchender Salpetersäure (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 31, 6). Man fällt die gebildete Lösung mit Wasser. — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 235°. Unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn, CS_2, etwas löslich in Eisessig; spurenweise löslich, aber nicht unzersetzt, in heifsem Wasser oder Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien wird p-Nitranilin abgespalten.

Verbindung $C_{14}H_{18}N_4O_3$. *Bildung.* Beim Digeriren von Thiocarbanilidothiooxanilid mit alkoholischem Ammoniak (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 13). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 220°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser und Benzol. Liefert mit rauchender Salpetersäure einen krystallisirten Körper $C_{13}H_{14}N_5O_6$ (Schmelzp.: 235°).

Oxalyldiphenyldithiobiuret $C_{16}H_{11}N_3S_2O_2 = NH\langle\begin{smallmatrix}CS.N(C_6H_5)\\CS.N(C_6H_5)\end{smallmatrix}\rangle C_2O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phenylthioharnstoff mit Aethoxalylchlorid und Benzol (STOJENTIN, *J. pr.* [2] 32, 16). $2NH(C_6H_5).CS.NH_2 + C_2H_5O.C_2O_2.Cl = C_{16}H_{11}N_3S_2O_2 + C_2H_5Cl + NH_3 + H_2O$. — Haarfeine Nädelchen. Schmelzp.: 215°. Löslich in Natronlauge unter Abspaltung von H_2S und Oxalsäure.

Phenylselensenföl $C_7H_5NSe = C_6H_5.NCSe$. *Bildung.* Bei eintägigem Stehen von Selennatrium mit Isocyanphenylchlorid $C_6H_5.NCCl_2$ (STOLTE, *B.* 19, 2350). — Schwach riechendes Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht destillirbar. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

Phenylselenharnstoff $C_7H_8N_2Se = NH_2.CSe.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2Se in eine Lösung von Phenylcyanamid in Benzol (STOLTE, *B.* 19, 1579). — Krystalle. Schmelzp.: 182°.

Diphenylselenharnstoff $C_{13}H_{12}N_2Se = CSe(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Phenylselensenföl, gelöst in Aether, und Anilin (STOLTE, *B.* 19, 2351). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 186°. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol.

Glykolsäureanilid $C_8H_9NO_2 = OH.CH_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Glykolid und Anilin bei 130° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 104). — Lange, monokline (HAUSHOFER, *J.* 1882, 362) Nadeln. Schmelzp.: 108°. 1 Thl. löst sich bei 20° in 17,5 Thln. und bei 100° in 1 Thl. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

b. Anilide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$. **Anilbrenztraubensäure** $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.N.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Scheidet sich, bei längerem Stehen einer, mit (2 Mol.) Anilin versetzten, ätherischen Lösung von Brenztraubensäure ab (BÖTTINGER, *A.* 188, 336; *B.* 16, 1924). $C_3H_4O_3 + C_6H_7N = C_9H_9NO_2 + H_2O$. — Krystalle. Schmilzt unter CO_2-Entwickelung bei 122°. Leicht löslich in Wasser. Die sauer reagirende Lösung entwickelt beim Kochen CO_2, Anilin und hält Aniluvitoninsäure $C_{11}H_9NO_2$. — $Ba(C_9H_8NO_2)_2$. Krystallinisch. In Wasser äufserst leicht löslich. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Pentabromanilbrenztraubensäure $C_9H_4Br_5NO_2$ (?) $= C_6H_2Br_3.N.C(CHBr_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus Anilbrenztraubensäure und Brom, beide in $CHCl_3$ gelöst (BÖTTINGER, *B.* 16, 1926). — Kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, CS_2 und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Aceton und Anilin. Zersetzt sich beim Auflösen in Alkohol unter Abscheidung von Tribromanilin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Tribromanilin und Dibromaldehyd (?). Verbindet sich mit HBr.

Verbindung $C_{14}H_{16}N_2O$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von 1 Thl. Brenztraubensäure mit 5—6 Thln. Anilin (BÖTTINGER, *B.* 17, 996). Man trägt das Produkt in stark verdünnte Salzsäure ein und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag erst aus Aetheralkohol und dann aus verdünntem Alkohol um. — Nadeln. Schmelzp.: 194—195°. Destillirt, in kleinen Mengen erhitzt, unzersetzt. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Spaltet, beim Erhitzen mit koncentrirten Säuren, Anilin ab.

Acetessiganilid $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.CO.CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen, im Rohr auf 120—150°, gleicher Moleküle Acetessigsäureäthylester und Anilin (KNORR, *A.* 236, 75). Man verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade, bringt den Rückstand in ein Kältegemisch, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Benzol + Ligroïn und krystallisirt sie aus Benzol oder Ligroïn um. — Krystalle. Schmelzp.: 85°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Schwer löslieh in NH_3, aber leicht in Natronlauge und Säuren. Bei der Destillation für sich, oder glatter mit Anilin, entsteht s-Diphenylharnstoff. $C_{10}H_{11}NO_2 + C_6H_5.NH_2 = CO(NH.C_6H_5)_2 + CO(CH_3)_2$. Bei längerem Kochen mit Kalilauge entstehen Anilin, CO_2, Aceton u. s. w. Liefert mit HNO_2 ein Nitrosoderivat und mit Brom ein Monobromderivat. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Geht durch Vitriolöl, heifse Phosphorsäure oder Salzsäure in Oxylepidin $C_{10}H_9NO$ über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetanilid. — $Cu(C_{10}H_{10}NO_2)_2 + 2CuO$ (bei 100°). Grüner Niederschlag, erhalten durch Kochen einer wässerigen Lösung des Anilids mit $CuSO_4$ und NH_3.

Bromacetessiganilid $C_{10}H_{10}BrNO_2 = CH_3.CO.CHBr.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von Acetessiganilid in $CHCl_3$ mit (1 Mol.) Brom (KNORR, *A.* 236, 79). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmilzt unter Zersetzung

bei 138°. Schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Aether, leicht in heiſsem Alkohol und in Alkalien. Verliert das Brom beim Kochen mit alkoholischem Kali. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetanilid. Vitriolöl erzeugt Bromoxylepidin.

Isonitrosoacetessiganilid $C_{10}H_{10}N_2O_3 = CH_3.CO.C(N.OH).CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Acetessiganilid in mäſsig verdünnter Natronlauge mit 1/2 Thl. $NaNO_2$ und gieſst das Gemisch in überschüssige, kaltgehaltene, verdünnte Schwefelsäure (von 5 %) (KNORR, *A.* 236, 80). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 99 bis 100°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien, in Alkohol, Aether und Eisessig.

e. Anilid der Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$. **Pyromueanilid** $C_{11}H_9NO_2 = C_4H_3O.CO.NH(C_6H_5)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 123,5° (SCHIFF, *B.* 19, 849).

f. Anilid der Säuren $C_nH_{2n}O_4$. **Anilglyoxylsäure** $C_8H_7NO_2 = CH(N.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Anilin und (wässriger) Glyoxylsäure, die sehr lebhaft aufeinander einwirken (BÖTTINGER, *A.* 198, 222). — $Ba(C_8H_6NO_2)_2$. Gelb, äuſserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Anilinsalz $C_8H_7NO_2.C_6H_5(NH_2)$.

Anhydrid der Anilglyoxylsäure $C_{16}H_{12}N_2O_3$. *Bildung.* Bei längerem Kochen des Anilinsalzes der Anilglyoxylsäure mit Wasser (BÖTTINGER). — Rothes Pulver. Schwer löslich in heiſsem Wasser und in Salzsäure; leicht löslich in heiſsem Barytwasser, dabei allmählich in anilglyoxylsaures Salz übergehend.

g. Anilide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$. **Oxanilsäure** $C_8H_7NO_3 + H_2O = NH(C_6H_5).C_2O_2.OH + H_2O$. *Bildung.* Man schmilzt Anilin mit überschüssiger Oxalsäure 8—10 Minuten lang bei starker Hitze (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 15). Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung (zur Fällung der Oxalsäure) mit Kalk gekocht und das Filtrat, nach dem Ansäuern durch Schwefelsäure, mit Aether ausgeschüttelt (CLAUS, *Z.* 1868, 158). — Krystallisirt aus Wasser in Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, aus Benzol in Nadeln, aus Aether in Schuppen. Schmilzt wasserfrei bei 149—150° (KLINGER, *A.* 184, 265). Ziemlich löslich in heiſsem Wasser, weniger in heiſsem Benzol. Sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, in Alkohol (von 80 %) gelöst, durch salpetrige Säure in Phenol, Stickstoff und Oxalsäure. Wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder koncentrirter Kalilauge in Anilin und Oxalsäure gespalten.

Salze: GERHARDT, LAURENT. — $NH_4.C_8H_6NO_3$. Blätter, wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Aus der Lösung des Salzes fällt Salzsäure $NH_4.C_8H_6NO_3 + C_8H_7NO_3$. — $Ca(C_8H_6NO_3)_2$. — $Ba(C_8H_6NO_3)_2$ (bei 120°). Blättchen. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$ erhalten. — $Ag.C_8H_6NO_3$. Tafeln. — Saures Anilinsalz $C_6H_5(NH_2).2C_8H_7NO_3$. *Bildung.* Man schmilzt Anilin mit Oxalsäure (s. oben) und kocht die Schmelze mit Wasser aus. Beim Erkalten krystallisirt das saure Anilinsalz in Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heiſsem Wasser lösen.

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_3 = C_8H_6NO_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Man kocht 4—5 Stunden lang, am Kühler, 250 Thle. Oxalsäurediäthylester mit 156 Thln. Anilin, zieht die Masse mit warmem Alkohol (von 90 %) aus und verdunstet die alkoholische Lösung (KLINGER, *A.* 184, 263). — Tafeln und Prismen. Schmelzp.: 66—67°. Siedet gröſstentheils unzersetzt bei 260—300°. Sehr leicht löslich in heiſsem Alkohol u. s. w.; etwas löslich in heiſsem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, rasch in oxanilsaures Kalium und Alkohol. Ammoniak und Anilin erzeugen sofort Niederschläge von Phenyloxamid, resp. Oxanilid.

Chlorid des Oxanilsäureesters $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2 = NH(C_6H_5).CCl_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Ein Gemisch gleicher Moleküle Oxanilsäureäthylester und PCl_5 wird auf höchstens 70° erwärmt und dann mit Ligroïn (Siedep.: 50—70°) gefällt (KLINGER, *A.* 184, 268). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71—72°. Sehr leicht löslich in Aether, C_6H_6, CS_2. Sehr unbeständig. Zerfällt oberhalb 70° in Salzsäure und das **Chlorid** $N(C_6H_5):CCl.CO_2.C_2H_5$, das aus Ligroïn in Nadeln krystallisirt, die bei 91° schmelzen. Dieses Chlorid $C_{10}H_{10}ClNO_2$ ist ebenso zersetzlich wie das Chlorid $C_{10}H_{11}Cl_2NO_2$. Beide zerfallen an feuchter Luft in Salzsäure und Oxanilsäureester. Mit wässerigem Ammoniak entsteht Phenyloxamid. Anilin erzeugt mit beiden Chloriden das **Amidin** $C_{20}H_{17}N_3O = NH(C_6H_5).CO.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$, welches aus Benzol in Flittern oder Blättchen krystallisirt und bei 234—235° schmilzt. Es löst sich leicht in heiſsem Alkohol und Benzol. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerfällt es in Anilin und Oxanilid. $C_{20}H_{17}N_3O + H_2O = C_6H_5.NH_2 + C_2O_2(NC_6H_5.H)_2$.

Acetyloxanilsäureäthylester $C_{12}H_{13}NO_4 = N(C_6H_5,C_2H_3O).C_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Oxanilsäureester und Acetylchlorid (KLINGER). — Prismen und Tafeln. Schmelzp.: 64—65°.

p-Bromoxanilsäureäthylester $C_{10}H_{10}BrNO_3 = NH(C_6H_4Br).C_2O_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Man fügt Brom zur Lösung des Oxanilsäureesters in CS_2 (KLINGER). — Blättchen oder

Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 154—156°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, aber leicht löslich in der Wärme. Zerfällt mit Alkalien in Oxalsäure und p-Bromanilin.

Nitrooxanilsäuren $C_8H_6N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).NH.C_2O_2.OH$. 1. o-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben o-Nitrooxanilid, beim Erhitzen von 1 Thl. o-Nitranilin mit 3 Thln. möglichst entwässerter Oxalsäure auf 120—140° (HÜBNER, *A.* 209, 367). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. o-Nitranilin mit $1\frac{1}{2}$ Thln. $C_2H_2O_4$ $\frac{3}{4}$ Stunde lang auf 130—140°, wäscht das Produkt mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt es aus kochendem Wasser um. Man reinigt die Krystalle durch Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Wasser (ASCHAN, *B.* 18, 2937). — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Aether. Wird durch Kochen mit Wasser in Oxalsäure und o-Nitranilin zerlegt.

2. m-Säure. **Aethylester** $C_{10}H_{10}N_2O_5 = C_8H_5N_2O_5.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Oxaläther und m-Nitranilin bei 120° (L. WEISS, *N. Hndw.* 4, 965). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol u. s. w.

3. p-Säure. $C_8H_6N_2O_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Oxanilsäure in 4 Thle. rauchender Salpetersäure (ASCHAN, *B.* 18, 2936). — Lange, gelbliche Nadeln (aus Wasser). Wird im Exsiccator wasserfrei. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Liefert mit Sn + HCl p-Phenylendiamin.

Phenyloxamid $C_8H_8N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Zerlegen von Cyananilin mit Salzsäure (HOFMANN, *A.* 73, 183). $(NH)_2.C_2.(NH.C_6H_5)_2 + 2H_2O = C_8H_8N_2O_2 + NH_3 + NH_2.C_6H_5$. Aus Phenyloxaminsäureester $NH(C_6H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Ammoniak (KLINGER, *A.* 184, 279). — Schmelzp.: 224°. Giebt mit PCl_5 einen hellgelben, festen Körper, der von Alkalien zersetzt wird (WALLACH, *B.* 14, 741).

Methylphenyloxamid $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(CH_3).C_2O_2.NH(C_6H_5)$. Aus Methyloxamäthan $NH(CH_3).C_2O_2.OC_2H_5$ und Anilin oder aus Phenyloxaminsäureester $NH(C_6H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Methylamin (WALLACH, *A.* 184, 70). — Nadeln. Schmelzp.: 179—180°. Sublimirt leicht.

Aethylphenyloxamid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH(C_2H_5).C_2O_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Aethyloxamäthan $NH(C_2H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Anilin oder bequemer aus Phenyloxamäthan $NH(C_6H_5).C_2O_2.OC_2H_5$ und Aethylamin (WALLACH, *A.* 184, 66). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem.

Base $C_{10}H_9ClN_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Aethylphenyloxamid mit PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 259). — $(C_{10}H_9ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylphenyldithiooxanilid $C_{10}H_{12}N_2S_2 = NH(C_2H_5).C_2S_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim aufeinander folgenden Behandeln von Aethylphenyloxamid mit PCl_5 und H_2S (WALLACH, *B.* 14, 740). — Rothe Tafeln. Schmelzp.: 36—37°. Sehr löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Diphenyloxamid (Oxanilid) $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von oxalsaurem Anilin auf 160—180° (GERHARDT, *A.* 60, 308). Beim Verdampfen von Cyananilin $C_{14}H_{14}N_4$ mit verdünnter Salzsäure (HOFMANN, *A.* 73, 180). — *Darstellung.* Nach GERHARDT aus oxalsaurem Anilin. Man entzieht dem Rückstande, durch kalten Alkohol, das Formanilid und krystallisirt das Ungelöste aus Benzol um. — Schuppen. Schmelzp.: 245°; Siedep.: 320°. Unlöslich in kaltem Weingeist, kochendem Wasser, Aether. Wenig löslich in kochendem Weingeist, leichter in Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure in CO, CO_2 und p-Anilinsulfonsäure. Verhalten gegen PCl_5: WALLACH, *B.* 12, 1065; 13, 527; 14, 740.

Nitrosooxanilid $C_{14}H_{11}N_3O_3 = NH(C_6H_5).C_2O_2.N(C_6H_5)(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von Oxanilid (FISCHER, *B.* 10, 960). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Wasser.

Dinitrooxanilid $C_{14}H_{10}N_4O_6 = C_2O_2[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Siehe o-Nitrooxanilsäure (HÜBNER, *A.* 209, 369). — Blassgelbe Nadeln (aus Anilin). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn, Benzol und Aceton; wenig löslich in Eisessig, leicht in kochendem Anilin.

2. m-Derivat. *Bildung.* Aus Oxaläther und m-Nitranilin bei 130° (L. WEISS, *N. Hndw.* 4, 956). — Blättchen (aus Anilin + Weingeist). Schmilzt nicht bei 270°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in Anilin.

3. p-Derivat. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Oxanilid mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 209, 366). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 260°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, Benzol und $CHCl_3$; ziemlich leicht löslich in kochendem Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge in p-Nitranilin und Oxalsäure.

Dithiooxanilid $C_{14}H_{12}N_2S_2 = C_2S_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Oxanilidchlorid und H_2S (WALLACH, *B.* 13, 527). — Mussivgoldähnliche Blättchen. Schmelzp.: 133°. Verbindet sich mit Natron, die Verbindung wird durch CO_2 zerlegt.

Cyananilin $C_{14}H_{14}N_4 = (C_6H_5.NH_2)_2.(CN)_2 = \frac{NH:C.NH(C_6H_5)}{NH:\dot{C}.NH(C_6H_5)}$. *Darstellung.* Man leitet Cyangas in eine Lösung von Anilin in 5—6 Thln. Weingeist (HOFMANN, *A.* 66, 129). Die nach etwa 12 Stunden abgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit NH_3 gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Blättchen. Schmelzp.: 210—220°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Nicht unzersetzt flüchtig. Cyananilin zerfällt beim Kochen mit Säuren in Anilin, NH_3, Oxamid, Oxanilid und Phenyloxamid. Wässerige Alkalien sind ohne Wirkung (HOFMANN, *A.* 73, 180). Liefert mit Phenylcarbimid Diphenylharnstoff. Mit CH_3J entsteht viel Dimethylanilin. Salpetrige Säure erzeugt eine Verbindung $C_{14}H_{15}N_5O_5$ (SENF, *J. pr.* [2] 31, 543). Zweisäurige Base, deren Salze aber nicht sehr beständig sind.

$C_{14}H_{14}N_4.2HCl$. Krystalle. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in koncentrirter Salzsäure. — $C_{14}H_{14}N_4.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. — $C_{14}H_{14}N_4.2HCl.2AuCl_3$. Löslich in Aether. — $C_{14}H_{14}N_4.2HBr$. — $C_{14}H_{14}N_4.2HNO_3$.

Malonanilsäure $C_9H_9NO_3 = NH(C_6H_5).CO.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Malonphenylamid mit Kalkwasser bis zum Aufhören der Entwickelung von NH_3 (FREUND, *B.* 17, 136). Beim Erhitzen von acetylphenylcarbaminsaurem Natrium, im Rohr, auf 130—140° (SEIFERT, *B.* 18, 1359). $CH_3.CO.N(C_6H_5).CO_2Na = NH(C_6H_5).CO.CH_2.CO_2.Na$. — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch aus äquivalenten Mengen Malonsäure und Anilin auf 105°, behandelt das Produkt mit Soda, neutralisirt die filtrirte Lösung mit HCl, dampft ein und fällt mit HCl. Die freie Malonanilsäure wird aus Wasser umkrystallisirt (RÜGHEIMER, *B.* 17, 737). — Grofse Krystalle. Schmilzt bei 132°, dabei glatt in CO_2 und Acetanilid zerfallend (S.). Liefert mit PCl_5 Trichlorchinolin $C_9H_4Cl_3N$ (Schmelzp.: 107°). — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$ (bei 100°). Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Liefert mit Aethyljodid keinen Aethylester.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = C_9H_8NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Benzollösung von Aethylmalonsäurechlorid $COCl.CH_2.CO_2.C_2H_5$ in Benzol mit einer Benzollösung von Anilin (RÜGHEIMER, R. HOFFMANN, *B.* 17, 739). Man läfst die Benzollösung 24 Stunden stehen, wäscht sie dann mit Salzsäure und Wasser und verdunstet sie an der Luft. Der auskrystallisirte Ester wird auf Gypsplatten getrocknet, dann in Aether gelöst und die Lösung verdunstet. Man krystallisirt den Ester aus Aether und Ligroïn um. — Krystalle. Schmelzp.: 38—39°. Bleibt leicht lange flüssig. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Malonphenylamid $C_9H_{10}N_2O_2 = NH_2.C_3H_2O_2.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Man erhitzt Malonamid mit 1 Mol. Anilin $^1/_2$ Stunde lang auf 200—220°, kocht das Produkt mit Wasser aus und reinigt die in Lösung gegangene Verbindung durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol (M. FREUND, *B.* 17, 135). — Sehr feine, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 163°. Zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Bildung von Malonanilid.

Malonanilid $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_3H_2O_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Malonsäureester oder Malonamid mit Anilin (FREUND, *B.* 17, 135; RÜGHEIMER, *B.* 17, 235). Man kocht das Produkt mit Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 223°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

Hexabrommalonanilid $C_{15}H_8Br_6N_2O_2 = C_3H_2O_2(NH.C_6H_2Br_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Malonanilid mit etwas überschüssigem Brom (FREUND, *B.* 17, 782). — Seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 145—146°. Schwer löslich in Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° Tribromanilin.

Malondimethylanilid $C_{17}H_{18}N_2O_2 = C_3H_2O_2(N.CH_3,C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Malonamid und Methylanilin (FREUND, *B.* 17, 137). — Rhombische Tafeln (aus Wasser), Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser.

Succinanilsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).C_4H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Succinanil mit wässerigem Ammoniak (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 28) oder besser mit Kalk oder Baryt (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 176). — Kleine Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 148,5°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol oder Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Succinanil. Beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas tritt Spaltung in Anilin und Bernsteinsäureester ein.

$Ca(C_{10}H_{10}NO_3)_2 + 4H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In Wasser leicht lösliche

Nadeln. — Das charakteristische Bleisalz wird erhalten beim Kochen von Succinanil mit Wasser und $Pb(OH)_2$. Es krystallisirt in langen, feinen, kugelförmig vereinigten Nadeln und löst sich schwer in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Diphenylsuccinaminsäure $C_{16}H_{15}NO_3 = N(C_6H_5)_2.CO.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Tetraphenylsuccinamid (Piutti, *G.* 14, 468). — Grofse, glänzende, rhombische Tafeln (aus 1 Thl. Alkohol + 3 Thln. Wasser). Schmelzp.: 119°. Ziemlich löslich in Benzol, weniger in Aether, sehr leicht in Alkohol. — Ag.Ā. Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

Succinanil $C_{10}H_9NO_2 = C_4H_4O_2.N.C_6H_5$. *Bildung.* Siehe Succinanilid. — *Darstellung.* Man erhitzt in einer Retorte 8 Thle. Anilin mit 9 Thln. Bernsteinsäure, bis das Sieden des Gemenges nachgelassen hat, und destillirt dann rasch bei verstärktem Feuer. Das Destillat krystallisirt man aus Wasser oder Alkohol um (Menschutkin, *A.* 162, 166). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Schmelzp.: 150° (Hübner, *A.* 209, 373). Siedet bei etwa 400° (M.). In kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in Phenylsuccinamid über. Beim Kochen mit Baryt, Kalk oder $Pb(OH)_2$ entstehen succinanilsaure Salze. Liefert beim Erhitzen mit PCl_5 Dichlormaleïnanil $C_4Cl_2O_2.N.C_6H_5$.

Succinnitroanil $C_{10}H_8N_2O_4 = C_4H_4O_2.N.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Succinanil mit rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Nitrosuccinanile, die man durch $CHCl_3$ trennt. Das darin schwer lösliche ist das p-Derivat, während o-Nitrosuccinanil in $CHCl_3$ löslicher ist (Hübner, *A.* 209, 374).

1. Succin-o-Nitroanil. Grofse, hellgelbe, monokline Prismen. Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in kochendem Wasser, in $CHCl_3$ und Alkohol. Giebt mit Zinn und Salzsäure o-Phenylendiamin. Wird es mit Zinn und Eisessig, der mit trocknem Salzsäuregas gesättigt ist, behandelt, so entsteht zunächst eine bei 224° (?) schmelzende Base $C_{10}H_{10}N_2O_2$, die dann in die Anhydrobase $C_{10}H_8N_2O$ überzugehen scheint. — $C_{10}H_8N_2O.2HCl$. Nadeln.

2. Succin-p-Nitroanil. Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—208°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol. Giebt mit Zinn und Salzsäure p-Phenylendiamin.

Succinphenylamid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Succinanil und alkoholischem Ammoniak bei 100° im Rohr (Menschutkin, *A.* 162, 182). — Breite Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 181°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwierig in kochendem Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in NH_3 und Succinanil. Giebt beim Kochen mit Kalkmilch NH_3 und Succinanilsäure. — Die siedende wässerige Lösung nimmt HgO auf unter Bildung einer in kochendem Wasser äufserst schwer löslichen, krystallinischen Verbindung.

Succinanilid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_4H_4O_2.(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bernsteinsäure wird 8—10 Min. lang mit Anilin erhitzt und die Masse hierauf mit Wasser aufgekocht. Dabei geht Succinanil in Lösung, während Succinanilid zurückbleibt (Laurent, Gerhardt, *A.* 68, 27). Zur Reinigung löst man das Succinanilid durch Kochen mit alkoholischem Kali und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Alkohol um (Menschutkin, *A.* 162, 187). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226,5—227° (M.). Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Höchst beständig: löst sich unzersetzt in koncentrirter Salpeter- oder Schwefelsäure. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung, ebenso alkoholisches Kali. Mit Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, zerfällt es in Anilin und Bernsteinsäure. Bei der trocknen Destillation wird es in Anilin und Succinanil gespalten.

p-**Succindinitranilid** $C_{16}H_{14}N_4O_6 = C_4H_4O_2[NH.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Succinanilid in kalte, rauchende Salpetersäure (Hübner, *A.* 209, 377). — Lange, gelbe Nadeln (aus Anilin). Schmelzp.: 260°. Unlöslich in Wasser, spurenweise löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Eisessig, Aceton, Benzol; sehr wenig löslich in Alkohol. Zerfällt, mit Zinn und Salzsäure, in Bernsteinsäure und p-Phenylendiamin.

Tetraphenylsuccinamid (Diphenylaminsuccineïn) $C_{28}H_{24}N_2O_2 = C_4H_4O_2[N(C_6H_5)_2]_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylsuccinaminsäure, beim Erhitzen von 1 Mol. Bernsteinsäure mit 2 Mol. Diphenylamin (Piutti, *G.* 14, 467). Man wäscht das Produkt mit Aether, wobei sich nur Diphenylsuccinaminsäure löst. Das Ungelöste krystallisirt man aus Alkohol oder Essigsäure um. Die ätherische Lösung schüttelt man mit wässrigem Ammoniak und fällt dann die ammoniakalische Lösung mit Säuren. Der erste Niederschlag enthält Beimengungen, die späteren bestehen aus reiner Diphenylsuccinaminsäure. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234°. Zerfällt beim Kochen mit sehr koncentrirter Kalilauge in Bernsteinsäure und Diphenylamin.

Diphenylasparagin $C_{16}H_{16}N_2O_3 = CO_2H.C_2H_3(NH_2).CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Phtalimid, bei der Einwirkung von NH_3 auf α-Phtalyldiphenylasparagin

(Schmelzp.: 112°) (PIUTTI, *G.* 16, 14). — $C_8H_4O_2$: $N.C_2H_3(CO_2H).CO.N(C_6H_5)_2 + NH_3 = C_8H_4O_2.NH + C_{16}H_{16}N_2O_3$. — Warzen. Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Unlöslich in Aether, wenig löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Basen und mit Säuren.

Pyrotartranilsäure $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_6H_5).C_5H_6O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Pyrotartranil mit Alkalien (ARPPE, *A.* 90, 141; BIFFI, *A.* 91, 106). — Nadeln. Schmilzt bei 147°, dabei zum Theil in Wasser und Pyrotartranil zerfallend. Wenig löslich in Wasser und wird daher aus den Salzen durch Säuren (sogar Essigsäure) gefällt. Leicht löslich in Alkohol. — $Pb(C_{11}H_{12}NO_3)_2$. Niederschlag; wird beim Stehen körnig-krystallinisch. — Ag.Ā. Pulveriger Niederschlag.

p-**Nitropyrotartranilsäure** $C_{11}H_{12}N_2O_5 = NH.C_6H_4(NO_2).C_5H_6O_2.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Nitropyrotartranil in eine kochende Sodalösung (ARPPE, *A.* 90, 145). — Mikroskopische, rhombische Tafeln. Schmelzp.: etwas über 150°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Ag.Ā. Weifser Niederschlag.

Pyrotartranil $C_{11}H_{11}NO_2 = C_5H_6O_2.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Man kocht 15 Minuten lang gleiche Moleküle Brenzweinsäure und Anilin und krystallisirt die Masse aus Wasser um (ARPPE, *A.* 90, 139; BIFFI, *A.* 91, 105). — Krystallpulver. Schmelzp.: 98° (A.); 104° (B.). Siedet gröfstentheils unzersetzt. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und sehr leicht in Alkohol. Geht beim Erwärmen mit Alkalien in Pyrotartranilsäure über.

p-**Nitropyrotartranil** $C_5H_6O_2.N.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Auflösen von Pyrotartranil in höchst koncentrirter Salpetersäure (ARPPE, *A.* 90, 144). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Suberanilsäure $C_{14}H_{19}NO_3 = NH(C_6H_5).C_8H_{12}O_2.OH$. *Bildung.* Siehe Suberanilid (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 31). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Das Ca- und Ba-Salz sind wenig löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Weifser Niederschlag.

Suberanilid $C_{20}H_{24}N_2O_2 = C_8H_{12}O_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Korksäure mit Anilin entstehen Suberanilid und Suberanilsäure. Löst man das Gemenge in kochendem Alkohol, so krystallisirt zunächst Suberanilid (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 30). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 183°. Völlig unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether. Wird durch Kochen mit Kalilösung nicht verändert.

Sebanilid $C_{22}H_{28}N_2O_2 = C_{10}H_{16}O_2(NH.C_6H_5)_2$. Seideglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198° (PELLIZZARI, *G.* 15, 553).

Thapsiaanilid $C_{28}H_{40}N_2O_2 = C_{16}H_{28}O_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thapsiasäure mit überschüssigem Anilin, im Rohr, auf 170—180° (CANZONERI, *G.* 13, 517). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 162—163°.

Roccellanilid $C_{29}H_{42}N_2O_2 = C_{17}H_{30}O_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Roccelsäure und überschüssigem Anilin bei 180—200° (HESSE, *A.* 117, 342). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 55,3°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether.

h. Anilide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$. **Methylphenylfumaraminsäure** $C_{11}H_{11}NO_3 = N(C_6H_5,CH_3).CO.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Fumarsäure oder Maleïnsäure und Methylanilin (PIUTTI, *G.* 16, 24). — Schmelzp.: 128°.

Fumaranilid $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_2H_2(CO.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aepfelsäure mit 2 Mol. Anilin auf 230—250° (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 280). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 87,5°. Wird durch Kochen mit HCl in Fumarsäure und Anilin zerlegt.

Methylphenylfumarid $C_{18}H_{18}N_2O_2 = C_2H_2\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CO{>}O}{\diagdown C[N(C_6H_5,CH_3)]_2}$. *Bildung.* Bei fünfstündigem Erhitzen auf 240° von 15 g Phtalylasparaginsäure mit 20 g Methylanilin (PIUTTI, *G.* 16, 24). $C_8H_4O_2:N.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H + 2C_6H_5.NH.CH_3 = C_{18}H_{18}N_2O_2 + C_8H_4O_2.NH + 2H_2O$. Man versetzt das noch warme Gemisch mit dem gleichen Volumen Alkohol und lässt stehen. Hierbei scheidet sich Phtalimid ab; gelöst bleibt Methylphenylfumarid. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187,5°. Löslich in Aether. Wird von koncentrirter HCl bei 180° in Methylanilin und Fumarsäure zerlegt.

Dibrommethylphenylfumarid $C_{18}H_{16}Br_2N_2O_2$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von Methylphenylfumarid in $CHCl_3$ mit Brom, gelöst in $CHCl_3$ (PIUTTI, *G.* 16, 25). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 206—207° unter Zersetzung. Wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol. Wird durch Aufkochen mit Alkohol nicht verändert.

Diphenylaminfumarimid $C_{28}H_{22}N_2O_2 = C_2H_2\langle^{CO>O}_{C[N(C_6H_5)_2]_2}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fumarsäure oder Maleïnsäure mit Diphenylamin (PIUTTI, *G.* 16, 22). Beim Erhitzen von α- oder β-Phtalyldiphenylaspartid für sich oder mit alkoholischem NH_3 auf 125° (PIUTTI). $C_8H_4O_2.N.C_2H_3\langle^{C[N(C_6H_5)_2]_2}_{CO>O} + NH_3 = C_{28}H_{22}N_2O_2 + C_8H_4O_2.NH$. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 275—276°. Verliert beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge Diphenylamin.

Maleïnanilsäure $C_{10}H_9NO_3 = NH(C_6H_5).CO.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von Maleïnsäure mit (1 Mol.) Anilin (MICHAEL, PALMER, *B.* 19, 1375). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 207°.

Dichlormaleïnanil $C_{10}H_5Cl_2NO_2 = C_4Cl_2O_2.N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Succinanil mit PCl_5 und etwas $POCl_3$ (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 17). $C_4H_4O_2.NC_6H_5 + 3PCl_5 = C_{10}H_5Cl_2NO_2 + 4HCl + 3PCl_3$. Man destillirt das gebildete Phosphortrichlorid ab, trägt das über 130° Siedende in Wasser ein und kocht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus. — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 201°. Sublimirt leicht. Löst sich in kalter, verdünnter Natronlauge.

Maleïnanilid $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_2H_2(CO.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Maleïnsäure mit Anilin (MICHAEL, *B.* 19, 1373). — Nadeln. Schmelzp.: 211—212°.

Itakonanilsäure $C_{11}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).C_5H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anilin mit überschüssiger Itakonsäure auf etwas über 100° (GOTTLIEB, *A.* 77, 284). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 189°. Geht beim Erhitzen auf 260° über in Itakonanilid, Itakonsäure, Citrakonsäure und Citrakonanil. — $Ba(C_{11}H_{10}NO_3)_2$ (bei 170°). Gummi. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 160°). — $Ag.\bar{A}$.

Itakonanilid $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Itakonsäure mit überschüssigem Anilin (GOTTLIEB, *A.* 77, 282). — Kleine Schüppchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Aether und in kochendem Weingeist (von 80%), fast gar nicht in kaltem Wasser.

Pentanitroitakonanilid $C_{17}H_{11}N_7O_{12} = NH.C_6H_2(NO_2)_3.C_5H_4O_2.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Itakonanilid mit Salpeterschwefelsäure (GOTTLIEB, *A.* 85, 40). — Amorph, unlöslich in Wasser und Weingeist.

Citrakonanilsäure $C_{11}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).C_5H_4O_2.OH$. *Bildung.* Bei ¼stündigem Kochen von Citrakonanil mit verdünntem, wässerigem Ammoniak (GOTTLIEB, *A.* 77, 280). Nach dem Erkalten versetzt man mit Essigsäure und krystallisirt den Niederschlag aus einem Gemenge gleicher Theile Aether und Weingeist (von 80%) um. Dann bleibt das mitgefällte Citrakonanil in Lösung. Entsteht auch bei mehrtägigem Stehen von Citrakonsäure mit (1 Mol.) Anilin (MICHAEL, PALMER, *B.* 19, 1375). — Rhombische Prismen oder lange Nadeln. Schmelzp.: 175° (M., P.). Kaum löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Schmelzen in Wasser und Citrakonanil. Die Salze gehen beim Kochen mit Wasser in citrakonsaure Salze über, unter Abscheidung von Anilin.

Dinitrocitrakonanilsäure $C_{11}H_9N_3O_7 = [NH.C_6H_3(NO_2)_2].C_5H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Dinitrocitrakonanil in eine siedende, verdünnte Sodalösung (GOTTLIEB, *A.* 85, 24). — Nadeln. Zerfällt sehr leicht in Citrakonsäure und m-Dinitranilin. — $Ag.C_{11}H_8N_3O_7$. Blassgelbe Schüppchen.

Bromcitrakonanilsäure $C_{11}H_{10}BrNO_3 = NH(C_6H_5).CO.C_3H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromcitrakonsäure mit Anilin (MICHAEL, *B.* 19, 1373). — Prismatische Nadeln. Schmelzp.: 145°.

Citrakonanil $C_{11}H_9NO_2 = C_5H_4O_2.N.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Citrakonsäureanhydrid oder Citrakonsäure und Anilin bei 100°; aus Mesakonsäure und Anilin bei 240° (GOTTLIEB, *A.* 77, 277). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 96° (G.); 98° (MICHAEL, PALMER, *B.* 19, 1375). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in heifsem Wasser. Sublimirt unzersetzt.

p-Jodcitrakonanil $C_{11}H_8JNO_2 = C_5H_4O_2.N.C_6H_4J$. *Bildung.* Aus p-Jodanilin und Citrakonsäure in der Wärme (GOTTLIEB). — Feine Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Dinitrocitrakonanil $C_{11}H_7N_3O_6 = C_5H_4O_2.N.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (10 Thln.) Citrakonanil in (150 Thln.) eines Gemisches von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. Vitriolöl (GOTTLIEB, *A.* 85, 21). Man fällt mit Schnee und krystallisirt aus Weingeist um (RUDNEW, *Z.* 1871, 203). — Nadeln. Schmelzp.: 120°. Wenig löslich in kaltem Weingeist, sehr leicht in siedendem. Fast unlöslich in kochendem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Sodalösung, in Citrakonsäure und op-Dinitranilin.

Citrakonanilid $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH.C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Citrakonsäurechlorid und Anilin (O. STRECKER,

B. 15, 1641). — Lange, platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in siedendem Wasser. Zerfällt bei 180° in Anilin und Citrakonanil.

Mesakonanilid $C_{17}H_{16}N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH.C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Mesakonsäurechlorid und Anilin (O. STRECKER, *B.* 15, 1641). — Platte, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 185,7°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kochendem Wasser. Zerfällt bei 268° in Anilin und Citrakonanil.

Dimethylfumarphenylimid $C_{12}H_{11}NO_2 = C_6H_6O_2.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Anhydrid der Dimethylfumarsäure und Anilin bei 180° (RACH, *A.* 234, 49). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°.

Campheranilsäure $C_{16}H_{21}NO_3 = NH(C_6H_5).C_{10}H_{14}O_2.OH$. *Bildung.* S. Campheranil (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 36). — Die aus den Salzen (durch Salpetersäure) gefällte Campheranilsäure schmilzt beim Kochen mit Wasser harzartig zusammen, wird aber bei langem Kochen krystallinisch. Aus wässerigem Alkohol krystallisirt sie in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kochendem Wasser. — Ag.Ā.

Campheranil $C_{16}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}O_2.N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Camphersäureanhydrid mit Anilin entstehen Campheranil und Campheranilsäure. Durch verdünntes Ammoniak wird Letztere ausgezogen (GERHARDT, LAURENT, *A.* 68, 35). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 116°. Unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak, in Campheranilsäure über.

i. Anilide der Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff. **Malanilsäure** $C_{10}H_{11}NO_4 = NH(C_6H_5).C_4H_4O_3.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Malanil mit wässerigem Ammoniak (ARPPE, *A.* 96, 111). — Krystallkörner. Schmelzp.: 145°. Löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Malanil und Wasser. — Ag.Ā. Weifser Niederschlag.

Malanil $C_{10}H_9NO_3 = C_4H_4O_3.N.C_6H_5$. *Bildung.* S. Malanilid (ARPPE). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Malanilid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_4H_4O_3(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Erhält man ein Gemenge von 2 Mol. Anilin und 1½ Mol. Aepfelsäure einige Stunden in gelindem Sieden, so entstehen Malanilid und Malanil. Kochendes Wasser entzieht dem Gemenge das Malanil (ARPPE, *A.* 96, 106). — Krystallflitter (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 175°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether.

Krokondianilid $C_{17}H_{12}N_2O_3 = (OH)_2.C_5O.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Krokonsäure mit (1 Mol.) Anilin und Alkohol (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 772). — Mennigrothe, feine Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Löst sich nur spurenweise in neutralen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Anilin und Krokonsäure. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak entsteht Krokonaminsäure.

f. Anilide der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff. **Tartranilsäure** $C_{10}H_{11}NO_5 = NH(C_6H_5).C_4H_4O_4.OH$. *Bildung.* Bei ¼ stündigem Kochen von Tartranil mit Ammoniak (ARPPE, *A.* 93, 355). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{10}H_{10}NO_5)_2$. — Ag.Ā.

Tartranil $C_{10}H_9NO_4 = C_4H_4O_4.N.C_6H_5$. *Bildung.* Siehe Tartranilid (ARPPE, *A.* 93, 354). — Krystallpulver oder Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Tartranilid $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_4H_4O_4(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäure mit Anilin auf 140—150° entstehen Tartranilid und Tartranil, von denen Letzteres durch kochendes Wasser ausgezogen werden kann (ARPPE, *A.* 93, 352). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr beständig. Schmilzt und zersetzt sich erst oberhalb 250°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol.

Chinanilid $C_{13}H_{17}NO_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinasäure mit überschüssigem Anilin auf 180° (HESSE, *A.* 110, 342). — Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Akonitanilsäure $C_{12}H_9NO_4 = N(C_6H_5).C_6H_3O_3.OH$. *Bildung.* Man lässt 2 Mol. PCl_5 auf Citranilsäure einwirken und behandelt das Produkt mit Wasser (PEBAL, *A.* 98, 83). $C_{12}H_{11}NO_5 + 2PCl_5 = C_{12}H_8NO_3Cl (?) + 2POCl_3 + 3HCl$ und $C_{12}H_8NO_3Cl + H_2O = C_{12}H_9NO_4 + HCl$. — Kleine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ag.C_{12}H_8NO_4$.

Akonitdianil $C_{18}H_{14}N_2O_3 = NH(C_6H_5).C_6H_3O_3.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen

von Akonitsäure mit Anilin auf 140°; aus dem Chlorid der Citronensäure [$C_6H_8O_6Cl_2$ (?) aus Citronensäure und PCl_5] oder dem Chloride der Citranilsäure [$C_{12}H_8NO_3Cl$ (?) aus Citranilsäure und 2 Mol. PCl_5] und Anilin (PEBAL, *A.* 98, 79). — Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol.

f. Anilide der Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff. **Citranilsäure** $C_{12}H_{11}NO_5 = N(C_6H_5).C_6H_5O_4.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Anilin und Citronensäure auf 140—150° (PEBAL, *A.* 82, 92). — Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Anilin auf 150° in Citrodianil über (PEBAL, *A.* 98, 88). — $Ag.C_{12}H_{10}NO_5$. — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{12}H_{10}NO_5$. Drusen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol.

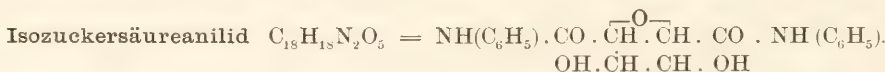
Versetzt man eine wässerige Lösung von Citranilsäure mit NH_3 und $AgNO_3$, so fällt ein käsiger Niederschlag $Ag_2.C_{12}H_{11}NO_6$ aus. Derselbe entspricht offenbar der zweibasischen Citranilsäure $(OH)_2.C_6H_5O_4.NH(C_6H_5)$. Beim Behandeln mit Salzsäure, in der Kälte, entsteht aber daraus wieder einbasische Citranilsäure $C_{12}H_{11}NO_5$.

Citrodianilsäure $C_{18}H_{18}N_2O_5 = (NH.C_6H_5)_2.C_6H_5O_4.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Citrodianil mit koncentrirtem Ammoniak (PEBAL, *A.* 82, 89). — Nadeln. Schmilzt bei 153°, dabei in Citrodianil und Wasser zerfallend. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Geht beim Erhitzen mit Anilin in Citranilid über. — $Ba(C_{18}H_{17}N_2O_5)_2$ (bei 80°). Amorpher Niederschlag. — Ag.Ā. — Anilinsalz $(C_6H_7N).C_{18}H_{18}N_2O_5$. Blättchen.

Citrodianil $C_{18}H_{16}N_2O_4 = NH(C_6H_5).C_6H_5O_4.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Siehe Citranilid (PEBAL, *A.* 82, 87). — Sechsseitige Blättchen oder Tafeln (aus Weingeist). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol. Geht, beim Kochen mit koncentrirtem Ammoniak, in Citrodianilsäure über.

Citranilid $C_{24}H_{23}N_3O_4 = C_6H_5O_4.(NH.C_6H_5)_3$. *Bildung.* Man erhitzt Citronensäure mit Anilin einige Zeit auf 140—150°. Aus dem Produkt wird durch kochendes Wasser Citranilsäure ausgezogen. Den Rückstand löst man in Alkohol, wobei Citranilid, gemengt mit Citrodianil, auskrystallisirt. Durch Kochen mit koncentrirtem Ammoniak entfernt man das Citrodianil (PEBAL, *A.* 82, 85). — Prismen (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Weingeist. Wird beim Kochen mit koncentrirtem Ammoniak nicht angegriffen, aber beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, auf 165° entsteht Citrodianilsäure.

l. Anilide der Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff. **Anilid der Schleimsäure** (Mucanilid) $C_{18}H_{20}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von schleimsaurem Anilin auf 115—120°; beim Erhitzen von Schleimsäureester mit überschüssigem Anilin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 141). — Blättchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in verdünnten Mineralsäuren.



Bildung. Beim Erhitzen von Isozuckersäurediäthylester mit Anilin (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1265). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 231°: Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

m. Anilide der Sulfonsäuren. **Dimethylphenylsulfamid** $C_8H_{12}N_2SO_2 = N(CH_3)_2.SO_2.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen von 1 Mol. Dimethylsulfaminsäurechlorid $N(CH_3)_2.SO_2Cl$ mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin (R. BEHREND, *A.* 222, 127). Das Produkt wird in Alkohol gelöst und die Lösung mit sehr verd. HCl gefällt. — Nädelchen. Schmelzp.: 84—85°. Löslich in Alkohol und Aether.

$Na.C_8H_{11}N_2SO_2$. Wird durch Lösen des Amids in koncentrirter Natronlauge dargestellt. Atlasglänzende, platte Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Aus den Lösungen wird durch CO_2 das freie Amid gefällt.

α-Thiophensulfonsäureanilid $C_{10}H_9NS_2O_2 = C_4H_3S.SO_2.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus α-Thiophensulfonsäurechlorid und Anilin (WEITZ, *B.* 17, 799). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96°. Nicht sublimirbar.

Methansulfanilid $C_7H_9NSO_2 = CH_3.SO_2.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Methansulfochlorid $CH_3.SO_2Cl$ und Anilin (GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 282). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Trichlormethansulfanilid $C_7H_6Cl_3NSO_2 = CCl_3.SO_2.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Trichlormethansulfochlorid mit Anilin (GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 291). — Kleine, breite Nadeln (aus Alkohol + Benzol). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol.

Dichloroxymethansulfanilid $C_7H_7ClNSO_3 = OH.CCl_2.SO_2.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Dichloroxymethansulfochlorid $OH.CCl_2.SO_2Cl$ und Anilin (GOWAN, *J. pr.* [2] 30, 289). —

Grofse rhomboëdrische Krystalle (aus Benzol). Wenig löslich in Wasser, sehr wenig in Benzol, leicht in Alkohol.

Benzolsulfanilid $C_{12}H_{11}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Anilin (BIFFI, *A.* 91, 107). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110° (B.); 105° (GERICKE, *A.* 100, 217); 102° (WALLACH, *A.* 214, 221). Leicht löslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 4,3 Thle. (MEYER, ASCHER, *B.* 4, 326).

Benzolsulfonsäure-p-Chloranilid $C_{12}H_{10}ClNSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH(C_6H_4Cl)$. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäureanilid und PCl_5 oder aus Benzolsulfonsäurechlorid und p-Chloranilin (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 425). — Rhombische Pyramiden (aus Aether) (BODEWIG, *J.* 1879, 417). Schmelzp.: 120—122°. Löslich in Alkohol und daraus durch Wasser fällbar.

Benzolsulfonsäurenitranilide $C_{12}H_{10}N_2SO_4 = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4(NO_2)$. 1. o-Nitranilid. *Darstellung.* Man trägt Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ in eine Lösung von 2 Mol. o-Nitranilin in wenig Benzol ein, erwärmt einige Zeit, verdunstet die abfiltrirte Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um (LELLMANN, *A.* 221, 16). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$, zerfliefslich in Benzol, mäfsig löslich in Ligroïn.

2. m-Nitranilid. *Darstellung.* Aus $C_6H_5.SO_2Cl$ und m-Nitranilin (LELLMANN, *B.* 16, 594). — Hellgelbe, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, sehr leicht in Benzol.

3. p-Nitranilid. *Darstellung.* Aus $C_6H_5.SO_2Cl$ und p-Nitranilin (LELLMANN). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$ und Ligroïn.

Benzolsulfondiphenylamid $C_{18}H_{15}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Benzolsulfochlorid und Diphenylamin bei 200° (WALLACH, *A.* 214, 220). — Seideähnliche Nadeln. Schmelzp.: 124°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol; löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

p-Chlorbenzolsulfonsäureanilid $C_{12}H_{10}ClNSO_2 = p\text{-}C_6H_4Cl.SO_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Chlorbenzolsulfonsäure und Anilin (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 426). — Nadeln. Schmelzp.: 104°.

Trinitrobenzolsulfanilid $C_{12}H_8N_4SO_8 = C_6H_4(NO_2).SO_2.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzolsulfanilid mit rauchender Salpetersäure (MICHLER, BLATTNER, *B.* 12, 1167). — Kleine, blassgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Alkohol und Eisessig.

Toluolsulfonsäureanilide $C_{13}H_{13}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_6H_5)$ (MÜLLER, *B.* 12, 1348). 1. o-Derivat. Schmelzp.: 136°. — 2. m-Derivat. Schmelzp.: 72°. — 3. p-Derivat. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 242).

α-Naphtalinsulfanilide $C_{16}H_{13}NSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_6H_5)$. 1. Anilid der α-Naphtalinsulfonsäure. Nadeln. Schmelzp.: 112° (CARLESON, *Bl.* 27, 360).

2. Anilid der β-Naphtalinsulfonsäure. Lange Nadeln. Schmelzp.: 132° (CARLESON, *Bl.* 27, 360).

Anilidoalkohole. **Anilid des Perchlormethylmercaptans** $C_7H_6Cl_3NS = CCl_3.S.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Anilin in eine ätherische Lösung von Perchlormethylmercaptan $CCl_3.SCl$ (RATHKE, *A.* 167, 211). — Stark und unangenehm riechendes Oel. Sehr unbeständig. Beim Behandeln mit Anilin entstehen Thioanilin $[C_6H_4(NH_2)]_2S$, Triphenylguanidin und Diphenylthioharnstoff. — Fügt man alkoholisches Kali zu einer ätherischen Lösung des Anilids, so wird der Körper $CCl_2:S:N.C_6H_5$ gebildet. Derselbe krystallisirt aus siedendem Alkohol, worin er nicht ganz leicht löslich ist, in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 140°. Er löst sich sehr leicht in Aether und wird daraus in grofsen Prismen erhalten (RATHKE, *B.* 19, 395).

β-Anilidoäthylalkohol (Oxäthenanilin, Aethoxylanilin) $C_8H_{11}NO = NH(C_6H_5).CH_2.CH_2(OH)$. *Bildung.* Gleiche Moleküle Anilin und Aethylenoxyd werden einige Stunden lang auf 50° erwärmt (DEMOLE, *A.* 173, 127). $C_6H_5.NH_2 + C_2H_4.O = C_8H_{11}NO$. Beim Erhitzen von Aethoxyl-p-Amidobenzoësäure auf 210—260° (LADENBURG, *B.* 6, 131). $(C_2H_5O).NH.C_6H_4.CO_2H = (C_2H_5O).NH(C_6H_5) + CO_2$. — Flüssig, färbt sich am Licht und an der Luft gelb bis braun. Siedep.: 280°; spec. Gew. = 1,110 bei 0°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Färbt sich mit Chlorkalklösung grün. Die Salze krystallisiren schwer. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Rothbraune Krystalle. Löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Wird durch kaltes Wasser zersetzt.

β-Methylanilidoäthylalkohol (Methylphenyläthylalkin) $C_9H_{13}NO = N(CH_3)(C_6H_5).CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Aethylenchlorhydrin $CH_2Cl.CH_2.OH$ und Methylanilin bei 100° (LAUN, *B.* 17, 676). — Flüssig. Siedep.: 218—219° bei 110 mm.

Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Spec. Gew. = 1,08065 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Wandelt sich bei längerem Stehen an der Luft in einen blauen Syrup um, der sich in Wasser löst. Reducirt Gold- und Platinlösung schon in der Kälte. — Die Salze krystallisiren schwer, das Sulfat ist äufserst zerfliefslich.

Jodmethylat $C_{10}H_{16}NJO = C_9H_{13}NO.CH_3J$. *Bildung.* Aus Methylanilidoäthylalkohol und $CH_3.J$ bei 100° (LAUN, *B.* 17, 676). — Tafeln oder Blättchen (aus Aceton). — $C_{10}H_{16}NJO.J_4$. Wird aus der Lösung in heifsem Alkohol, durch Wasser, in grünlichen, stark glänzenden Blättchen gefällt. Schmilzt unter Zersetzung bei 87°.

Aethylanilidoäthylalkohol (Phenyldiäthylalkin) $C_{10}H_{15}NO = N(C_2H_5)(C_6H_5).CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Aethylenchlorhydrin (LAUN, *B.* 17, 677). — Flüssig. Siedep.: 267—268,5°. Schwerer als Wasser.

β-Methylanilidoisopropylalkohol (Methylphenylpropylalkylin) $C_{10}H_{15}NO = N(CH_3)(C_6H_5).CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Methylanilin und Propylenchlorhydrin bei 120—130° (LAUN, *B.* 17, 678). — Flüssig. Siedep.: 262°.

β-Aethylanilidoisopropylalkohol (Aethylphenylpropylalkin) $C_{11}H_{17}NO = N(C_2H_5)(C_6H_5).CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Propylenchlorhydrin (LAUN, *B.* 17, 678). — Flüssig. Siedep.: 261—263°.

s-Dianilidoisopropylalkohol (Dianilinhydrin) $C_{15}H_{18}N_2O = NH(C_6H_5).CH_2.CH(OH).CH_2.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 16—20stündigem Erhitzen auf 120—130° von (1 Mol.) Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ und (4 Mol.) Anilin (CLAUS, *B.* 8, 243). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Zerfällt beim Erwärmen mit verdünnten Säuren unter Abgabe von Anilin. — $C_{15}H_{18}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Gelbrothe Krystalle.

Erhitzt man Anilin und Dichlorhydrin auf 200°, so entsteht die Base $C_{15}H_{16}N_2$, neben anderen Produkten (SCHIFF, *A.* 177, 227).

Derivat des Furfuralkohols $C_5H_6O_2$ (H. SCHIFF, *B.* 19, 2154). **Verbindung** $C_{11}H_{11}NO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ziemlich verdünnten, wässerigen Lösung von Furfuralkohol mit Anilin. — Gelbe Flocken. Sehr löslich in Alkohol. Beim Versetzen einer mäfsig koncentrirten, alkoholischen Lösung mit salzsaurem Anilin scheiden sich rothgrüne Schuppen $C_{11}H_{11}NO + C_6H_5(NH_2).HCl$ ab.

Dianilidobutylenglykol $C_{16}H_{20}N_2O_2 = NH(C_6H_5).CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen von Erythritanhydrid $C_4H_6O_2$ mit Anilin (PRZYBYTEK, *B.* 17, 1095). — Krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser und Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen unter Abgabe von Wasser. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HCl$. Grofse, glänzende Blätter.

Anilidosäuren. **Phenyltaurin** (Phenylamidoisäthionsäure) $C_8H_{11}NSO_3 = NH(C_6H_5).CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Diphenyltaurocarbaminsäureanhydrid zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in CO_2, Anilin und Phenyltaurin (ANDREASCH, *M.* 4, 137). $C_{15}H_{14}N_2SO_3 + 2H_2O = CO_2 + NH_2(C_6H_5) + C_8H_{11}NSO_3$. Beim Erhitzen von β-Chloräthansulfonsäure $CH_2Cl.CH_2.SO_3H$ mit absolutem Aether und überschüssigem Anilin, im Rohr, auf 130° (LEYMANN, *B.* 18, 871; JAMES, *J. pr.* [2] 31, 415). — Silberglänzende Blättchen. Schmilzt unter Bräunung gegen 260° (A.); 277—280° (J.). Unlöslich in Alkohol und Aether; löst sich mäfsig leicht, mit stark saurer Reaktion, in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Chlorkalk intensiv violett gefärbt. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne, warzenförmig vereinigte Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Anilid $C_{14}H_{16}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).C_2H_4.SO_2.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben öligem β-Chloräthansulfanilid $CH_2Cl.CH_2.SO_2.NH.C_6H_5$ und Anhydrophenyltaurin $C_8H_9NSO_2$, beim Vermischen von β-Chloräthansulfochlorid $CH_2Cl.CH_2.SO_2Cl$ mit der ätherischen Lösung von 3 Mol. Anilin (LEYMANN, *B.* 18, 870). Man schüttelt das Produkt mit verdünnter Salzsäure und verdunstet die wässerige Lösung, wobei das Hydrochlorid des Anilids auskrystallisirt. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 74°. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° in Anilin und Phenyltaurin. — $C_{14}H_{16}N_2SO_2.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 169°. Verliert leicht Salzsäure.

Anhydrophenyltaurin $C_8H_9NSO_2 = C_2H_4\left<\begin{matrix}N.C_6H_5\\ \dot{S}O_2\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Siehe Phenyltaurinanilid. Die ätherische Lösung des Einwirkungsproduktes wird verdunstet und der Rückstand erst aus Benzol und dann aus Alkohol umkrystallisirt (LEYMANN, *B.* 18, 871). — Krystalle. Schmelzp.: 69°. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200° wird Phenyltaurin gebildet.

Methylphenyltaurin $C_9H_{13}NSO_3 = N(CH_3, C_6H_5).CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Aus β-chloräthansulfonsäure und Methylanilin bei 160° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 417). — Seideglänzende Krystalle (aus Alkohol).

Anilidoameisensäure $NH(C_6H_5).CO_2H$ = Carbanilsäure s. S. 275.

Anilidoessigsäure (Phenylglycin) $C_8H_9NO_2 = NH(C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Bromessigsäure und Anilin (MICHAELSON, LIPPMANN, *Z.* 1866, 15). — *Darstellung.* Man erhitzt Chloressigsäure mit 2 Mol. Anilin und Wasser längere Zeit und dampft dann ein (SCHWEBEL, *B.* 10, 2046). — Kleine undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 126—127° (MEYER, *B.* 8, 1156). Verliert bei 140° 1 Mol. Wasser. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Löst weder Silber-, noch Quecksilberoxyd, wohl aber $Cu(OH)_2$. Das Kupfersalz bildet dunkelgrüne Blättchen (SCHWEBEL).

Methylester $C_9H_{11}NO_2 = NH(C_6H_5).CH_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Chloressigsäuremethylester wird mit 2 Mol. Anilin auf dem Wasserbade erwärmt (MEYER, *B.* 8, 1157). Durch Erhitzen von Diazoessigsäuremethylester mit Anilin (CURTIUS, Dissertation. München, 1886. S. 85). — Nadeln. Schmelzp.: 48°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Salzsäure. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_2 = NH(C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Wie der Methylester (MEYER). Durch Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester mit Anilin (CURTIUS, Dissertation. München, 1886. S. 84). — Blättchen. Schmelzp.: 57—58°. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Aether, Salzsäure und in heifsem Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Anhydrid $C_8H_7NO = \begin{matrix} CH_2 \\ \dot{C}O \end{matrix}\!\!\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylglycin auf 140—150° (MEYER, *B.* 10, 1967). — Kleine, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 263°. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Amid $C_9H_{10}N_2O = NH(C_6H_5).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Chloressigsäureamid mit 1 Mol. Anilin (MEYER, *B.* 8, 1157). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 133°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

Anilid $C_{14}H_{14}N_2O = NH(C_6H_5).CH_2.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloressigsäureester mit 4 Mol. Anilin und Wasser auf 130—140° (WILM, WISCHIN, *Z.* 1868, 74). Beim Erhitzen von Chloressigsäureamid, Chloressiganilid, Chloracetylchlorid oder Phenylglycin mit Anilin (MEYER, *B.* 8, 1156). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 110 bis 111°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sowie in Alkohol und Aether.

Nitril $C_8H_8N_2 = NH(C_6H_5).CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloracetonitril $CH_2Cl.CN$ mit 2 Mol. Anilin und Aether auf 80—90° (ENGLER, *B.* 6, 1004). — Dickes, gelbes Oel. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und in koncentrirten Säuren. — Das salzsaure Salz krystallisirt, verliert aber durch viel Wasser die Säure. Die Verbindungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure sind nicht krystallisirbar.

p-Bromphenylglycin $C_8H_8BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man vermischt die ätherischen Lösungen von (1 Mol.) Chloressigsäure und (2 Mol.) p-Bromanilin, destillirt den Aether ab und kocht den Rückstand kurze Zeit mit Wasser (DENNSTEDT, *B.* 13, 236). — Sehr unbeständige Krystalle. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, schwerer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{12}BrNO_2 = NH(C_6H_4Br).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureäthylester und p-Bromanilin (DENNSTEDT). — Nadeln. Schmelzp.: 95—96°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem und in Aether.

p-Bromanilid $C_{14}H_{12}Br_2N_2O = NH(C_6H_4Br).CH_2.CO.NH(C_6H_4Br)$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem p-Bromanilin; beim Zusammenbringen einer ätherischen Lösung von (4 Mol.) p-Bromanilin mit Chloracetylchlorid $CH_2Cl.COCl$ (DENNSTEDT). — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 161°, sublimirt aber schon bei 145°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heifsem Wasser.

Tribromphenylglycin $C_8H_6Br_3NO_2 = NH(C_6H_2Br_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylglycin und Bromwasser (SCHWEBEL, *B.* 11, 1131). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren.

Nitrosophenylglycin $C_8H_8N_2O_3 = N(C_6H_5)(NO).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Man löst Phenylglycin in Schwefelsäure und setzt so lange Kaliumnitrit hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht (SCHWEBEL, *B.* 11, 1132). — Lange, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 105°. Leicht löslich in warmem Wasser, äufserst leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Zerlegt kohlensaure Salze.

o-Nitrophenylglycin $C_8H_8N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen gleicher Moleküle Bromessigsäure und o-Nitranilin auf 120—130° (PLÖCHL, *B.* 19, 7). Man zieht das Produkt mit verdünntem NH_3 aus und fällt die Lösung mit HCl. — Dunkelrothe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 192—193°. Wenig löslich in Wasser und Aether, leicht in heifsem Alkohol. Wird von Sn + HCl zu Oxydihydrochinoxalin $C_8H_8N_2O$ reducirt. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Methylphenylglycin $C_9H_{11}NO_2 = N(CH_3,C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei 8stündigem Erhitzen von Chloressigsäureäthylester mit Dimethylanilin (SILBERSTEIN, *B.* 17, 2661). $CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.N(CH_3)_2 = N(CH_3,C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3Cl$. Der erhaltene Ester wird durch konc. HCl zerlegt. — Flüssig. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit konc. HCl in CO_2 und Dimethylanilin. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in kalter, koncentrirter Salzsäure.

Amid $C_9H_{12}N_2O = N(CH_3,C_6H_5).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Durch Zusammenschmelzen von Chloracetamid mit Methylanilin (SILBERSTEIN, *B.* 17, 2663). Beim Erhitzen des Chlorids des Dimethylphenylglycinamids (S.). $ClN(CH_3,CH_3,C_6H_5).CH_2.CO.NH_2 = N(CH_3,C_6H_5).CH_2.CO.NH_2 + CH_3Cl$. — Atlasglänzende Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 163°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Zerfällt bei der Destillation in NH_3, Dimethylanilin u. s. w. Wird durch Kochen mit Alkalien in NH_3 und Methylphenylglycin zerlegt.

Dimethylphenylglycin $C_{10}H_{15}NO_3 = (OH)N(C_6H_5,CH_3,CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $ClN(C_6H_5)(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$ entsteht beim Erwärmen von Monochloressigsäure mit Dimethylanilin und Aether (ZIMMERMANN, *B.* 12, 2206). — Lange Nadeln. Silberoxyd scheidet daraus die freie Base ab, die stark basisch und äufserst zerfliefslich ist, deren Salze aber nicht krystallisiren. Das salzsaure Salz zerfällt, bei der Destillation, in CH_3Cl, Dimethylanilin und CO_2.

Aethylesterchlorid $Cl(CH_3)_2N(C_6H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressigäthylester und Dimethylanilin bei 100° (ZIMMERMANN). — Lange Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen in CH_3Cl und Methylphenylglycinäthylester. — $(C_{12}H_{18}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen.

Phenylhydantoïn $C_9H_8N_2O_2 = CO\begin{matrix}\diagup NH - CO \\ \diagdown N(C_6H_5).CH_2\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Phenylglycin und Harnstoff auf 150—160° (SCHWEBEL, *B.* 10, 2049). — *Darstellung.* Man läfst äquivalente Mengen von Kaliumcyanat, Ammoniumsulfat und Phenylglycin in wässeriger Lösung einige Tage bei 40° stehen. Dann wird koncentrirt und durch Alkohol das Kaliumsulfat abgeschieden. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 191—192°. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol. Löst sich sehr leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt. Beim Kochen mit Baryt entsteht keine Phenylhydantoïnsäure.

Amid. Das Chlorid $C_{10}H_{15}ClN_2O = ClN(C_6H_5,CH_3,CH_3).CH_2.CO.NH_2$ entsteht beim Digeriren von Dimethylanilin mit Chloracetamid und Alkohol (SILBERSTEIN, *B.* 17, 2662). Man fällt die Lösung mit Aether und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Aether. — Krystalle. Zerfällt beim Erhitzen in CH_3Cl und Methylphenylglycinamid.

Diphenyldiamidoessigsäure $C_{14}H_{14}N_2O_2 = (NH.C_6H_5)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Fällt als farbloser, schnell hellgelb werdender Niederschlag aus, beim Versetzen von wässeriger Glyoxylsäure mit Anilin (BÖTTINGER, *B.* 11, 1559). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in Ammoniak unter Abspaltung von Anilin. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Anilin u. a. Körper.

Diglykolphenylamidsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = N(C_6H_5).(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Anilinsalz dieser Säure entsteht, neben Phenylglycin, beim Kochen von (2 Mol.) Anilin mit (1 Mol.) Chloressigsäure und Wasser. Es bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Phenylglycins (P. MEYER, *B.* 14, 1325). — Anilinsalz $C_6H_7N.C_{10}H_{11}NO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 99°.

Phenylthiohydantoïnsäure $NH(C_6H_5).CS.NH.CH_2.CO_2H$ und Isomere s. S. 294.

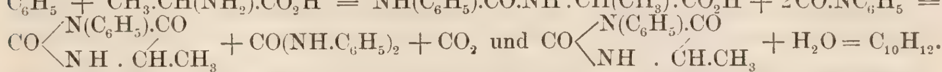
α-Anilidopropionsäure $C_9H_{11}NO_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des zugehörigen Amids $C_9H_{12}N_2O$ (s. u.) mit HCl (TIEMANN, STEPHAN, *B.* 15, 2036). — Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 162°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirt unzersetzt. Verbindet sich mit Säuren und Basen; das salzsaure Salz wird schon durch Wasser zerlegt.

Amid $C_9H_{12}N_2O = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CO.NH_2$. *Darstellung.* Man lässt die Lösung des Nitrils $C_9H_{10}N_2$ (s. u.) in 10 Thln. H_2SO_4 einige Zeit, in der Kälte, stehen, versetzt dann mit Wasser und neutralisirt mit NH_3 (TIEMANN, STEPHAN). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Wird, beim Kochen mit HCl, in NH_3 und Anilidopropionsäure gespalten; beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge wird aber Anilin entwickelt.

Nitril $C_9H_{10}N_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CN$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Aldehydhydrocyanid $CH_3.CH(OH).CN$ mit (1 Mol.) Anilin auf 100° (TIEMANN, STEPHAN). —

Blättchen. Schmelzp.: 92°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$. Schwache Base; löst sich in koncentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl, unter Abscheidung von NH_3 und Anilin. Liefert mit Vitriolöl das Amid $C_9H_{12}N_2O$.

Methylphenylhydantoïnsäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Amidopropionsäure und (2 Mol.) Phenylcarbimid (KÜHN, *B.* 17, 2884). Daneben entsteht viel Carbanilid. Das Produkt wird mit Kalilauge gekocht. $3\,CO.N.C_6H_5 + CH_3.CH(NH_2).CO_2H = NH(C_6H_5).CO.NH.CH(CH_3).CO_2H + 2\,CO.NC_6H_5 =$



N_2O_3. — Glänzende Schuppen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 170°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem, in Alkohol und Aether.

Anilidobuttersäuren $C_{10}H_{13}NO_2$. 1. α-Anilidobuttersäure $CH_3.CH_2.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Brombuttersäure mit einer ätherischen Anilinlösung (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 20, 203). — Glänzende Körner. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Reducirt Silbersalze und salpetersaures Quecksilberoxydul. — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

2. β-Anilidobuttersäure $CH_3.CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 6—8stündigem Kochen von β-Chlorbuttersäureester mit (3—4 Mol.) Anilin entsteht salzsaures β-Anilidobuttersäureanilid und β-Butyranilbetaïn, neben harzigen Produkten. Aether nimmt aus dem Reaktionsprodukte das Butyranilbetaïn auf. Das in Aether Unlösliche giebt an Wasser salzsaures Anilin ab und hinterlässt salzsaures Anilidobuttersäureanilid (BALBIANO, *B.* 13, 312). — β-Anilidobuttersäure krystallisirt in Nadeln. Schmelzp.: 127—128°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{10}H_{12}NO_2)_2$ (bei 100°). Kleine Schuppen.

Anilid $C_{16}H_{18}N_2O = CH_3.CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO.NH(C_6H_5)$ (BALBIANO). — $C_{16}H_{18}N_2O.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 206—207°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser.

β-Butyranilbetaïn $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.CH\langle{NH_2(C_6H_5) \atop CH_2.CO}\rangle O$. *Darstellung.* Das rohe, durch Aether ausgezogene Butyranilbetaïn wird auf 190° erhitzt, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und dann an Oxalsäure gebunden. Das Oxalat zerfällt beim Behandeln mit Baryt, in der Kälte, in freies Butyranilbetaïn (das durch Aether ausgezogen werden kann) und in β-anilidobuttersaures Baryum (BALBIANO, *B.* 13, 313). — β-Butyranilbetaïn bildet eine undeutlich krystallinische, neutral reagirende Masse. — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. — Oxalat $C_{10}H_{13}NO_2.C_2H_2O_4$. Warzen. Schmelzp.: 137—139°. Ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol.

3. **α-Anilidoisobuttersäure** $(CH_3)_2.C(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Darstellung.* Durch gelindes Erwärmen des Anilidoisobuttersäureamids mit HCl (TIEMANN, *B.* 15, 2042). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 184—185°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Amid $C_{10}H_{14}N_2O = (CH_3)_2.C(NH.C_6H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Durch Behandeln des Nitrils $C_{10}H_{12}N_2$ (s. u.) mit Vitriolöl, wie bei α-Anilidopropionsäureamid (TIEMANN). — Nadeln. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heifsem Wasser und in Säuren.

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = (CH_3)_2.C(NH.C_6H_5).CN$. *Bildung.* Durch Erhitzen einer ätherischen Lösung von (3 Mol.) rohem Acetonhydrocyanid $C_3H_6O.CHN$ (dargestellt durch Einwirkung von HCl auf, mit einer koncentrirten ätherischen Acetonlösung überschichtetes, KCN) mit (1 Mol.) Anilin auf 100° (TIEMANN). — Lange, glänzende Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich unzersetzt in kalter koncentrirter Salzsäure; beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien tritt aber Zersetzung in HCN, Aceton und Anilin ein. Wird von kaltem Vitriolöl in das Amid $C_{10}H_{14}N_2O$ übergeführt.

α-Anilidoisovaleriansäure $C_{11}H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus α-Bromisovaleriansäure und Anilin (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 21, 445). — Blättchen (aus heifsem Wasser). Kaum löslich in kaltem Wasser; 1000 Thle. kochendes Wasser lösen 6—7 Thle.; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Reducirt, schon in der Kälte, Silberlösung. — $C_{11}H_{15}NO_2.HCl$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anilidomalonylanilid $C_{21}H_{19}N_3O_2 = NH(C_6H_5).CH(CO.NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Chlormalonsäureester mit Anilin (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 231). — Prismen. Schmelzp.: 162°. Löslich in kochendem Alkohol.

Phenylasparaginsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = {CH_2.CO_2H \atop NH(C_6H_5).CH.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylasparagindianilid mit alkoholischem Kali (PIUTTI, *G.* 14, 474).

Phenylasparaginphenylimid $C_{16}H_{14}N_2O_2 = NH(C_6H_5).\dot{C}H.CO \diagup \overset{CH_2.CO \diagdown}{} N.C_6H_5$. Entsteht, neben Phenylasparagindianilid, beim Kochen von Asparagin mit Anilin (PIUTTI. *G.* 14, 474). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisiert es dann aus Alkohol um. Hierbei scheidet sich zunächst das weniger lösliche Phenylimid aus. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 209°.

Phenylasparagindianilid $C_{22}H_{21}N_3O_2 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH(C_6H_5) \\ NH(C_6H_5).\dot{C}H.CO.NH(C_6H_5) \end{matrix}$. *Bildung.* Siebe Phenylasparaginphenylimid (PIUTTI, *G.* 14, 474). — Warzen. Schmelzp.: 204—206°.

Anilidobrenzweinsäure $C_{11}H_{13}NO_4 + H_2O = CH_3.C(NH.C_6H_5)(CO_2H).CH_2.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei 20—24stündigem Kochen von 1 Thl. Anilidobrenzweinaminsäureäthylester (s. u.) mit 4—5 Thln. KOH und Wasser (SCHILLER, *B.* 18, 1046). Man neutralisirt die Lösung mit HCl, fällt mit $CuSO_4$, unter Zusatz von Natriumacetat, und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Nadeln. Schmelzp.: 101—102°. Unlöslich in Benzol, Aceton und Ligroïn, fast unlöslich in Aether, leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, löslich in heifsem Chloroform. Reducirt, bei längerem Erhitzen, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in H_2O und Pyranilpyroïnsäure und bei der Destillation in Wasser und das Anhydrid $C_{11}H_9NO_2$ (Schmelzp.: 98°) (s. u.). — $Cu.C_{11}H_{11}NO_4 + H_2O$. Hellbläulich-grüner, krystallinischer Niederschlag. — $Cu.C_{11}H_{11}NO_4.NH_3$. Hellgrün; krystallinisch. — $Ag_2.C_{11}H_{11}NO_4 + 2NH_3$ (?). — $C_{11}H_{13}NO_4.HCl + H_2O$. Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol. durch Aether, krystallinisch gefällt.

Anilidobrenzweinaminsäureäthylester $C_{13}H_{18}N_2O_3 = CH_3.C(NH.C_6H_5)(CO.NH_2).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von β-Cyan-β-Anilidobuttersäureäthylester $CH_3.C(NH.C_6H_5)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt durch 6—7stündiges Digeriren bei 70—80° einer ätherischen Lösung von β-Cyan-β-Oxybuttersäureester mit 1 Mol. Anilin) in Vitriolöl (SCHILLER, *B.* 18, 1039). (Den Cyanoxybuttersäureester $CH_3.C(OH)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5$ bereitet man durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Acetessigsäureäthylester mit 1 Mol. KCN und dann mit 1 Mol. HCl). Man giefst die Lösung, unter stetem Kühlen, in Wasser neutralisirt mit NH_3 oder Soda und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Blättchen. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Geht durch Erwärmen mit verdünnten Alkalien oder Säuren, ebenso bei längerem Kochen mit Wasser, Alkohol. Ammoniak oder Anilin, in Anilidobrenzweinsäureimid über. Bei längerem Kochen mit Kalilauge erfolgt Spaltung in NH_3 und Anilidobrenzweinsäure.

Anilidobrenzweinsäureimid $C_{11}H_{12}N_2O_2 = NH(C_6H_5).C(CH_3)\begin{matrix} \diagup CO.NH \\ \diagdown CH_2.\dot{C}O \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Verdampfen der Lösung von Anilidobrenzweinaminsäureäthylester in Salzsäure (SCHILLER, *B.* 18, 1040). Man löst den Rückstand in wenig Wasser, neutralisirt die Lösung mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aether, unlöslich in Ligroïn. Verbindet sich mit Basen und Säuren. — Das Silbersalz scheidet, beim Erhitzen, Silber ab. — Das Hydrochlorid ist ein Syrup.

Nitrosoderivat $C_{11}H_{11}N_3O_3 = C_{11}H_{11}N_2O_2(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Anilidobrenzweinsäureimid mit $NaNO_2$ (SCHILLER, *B.* 18, 1043). — Feine, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 173°. Löslich in heifsem Wasser. Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Schwer löslich in Säuren, leicht in Alkalien.

Anilidobrenzweinsäuremethylimid $C_{12}H_{14}N_2O_2 = NH(C_6H_5).C(CH_3)\begin{matrix} \diagup CO.N.CH_3 \\ \diagdown \dot{C}H_2.\dot{C}O \end{matrix}$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von Anilidobrenzweinsäureimid mit Holzgeist, 1 Mol. CH_3J und 1 Mol. KOH (SCHILLER, *B.* 18, 1043). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 103°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in $CHCl_3$ und Ligroïn, leicht in Alkohol. Aether und Benzol. Löslich in Säuren und Alkalien.

Nitrosoderivat $C_{12}H_{13}N_3O_3 = N(NO)(C_6H_5).C(CH_3)\begin{matrix} \diagup CO.N.CH_3 \\ \diagdown CH_2.\dot{C}O \end{matrix}$. *Bildung.* Aus salzsaurem Anilidobrenzweinsäuremethylimid und $NaNO_2$ (SCHILLER, *B.* 18, 1044). — Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 147°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in heifsem Benzol, schwer in Aether. Unlöslich in Ligroïn, in Alkalien und verdünnten Säuren.

Methylderivat $C_{15}H_{22}N_2O_2J_2 = JN(C_6H_5)(CH_3)_2.C(CH_3)\langle{CO.N.(CH_3)_2J \atop CH_2.CO}$. Aus Anilidobrenzweinsäuremethylimid, 3 Mol. CH_3J und Holzgeist bei 150° (SCHILLER, *B.* 18, 1045). Man reinigt die Verbindung durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether. — $C_{15}H_{22}N_2O_2Cl_2.PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser.

Acetanilidobrenzweinsäureimid $C_{13}H_{14}N_2O_3 = C_{11}H_{11}N_2O_2(C_2H_3O)$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von (1 Mol.) Anilidobrenzweinsäureimid mit (etwas mehr als 1 Mol.) Essigsäureanhydrid (SCHILLER, *B.* 18, 1041). — Nadeln. Schmelzp.: 235°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

Benzoylanilidobrenzweinsäureimid $C_{18}H_{16}N_2O_3 = C_{11}H_{11}N_2O_2(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Anilidobrenzweinsäureimid und Benzoylchlorid (SCHILLER, *B.* 18, 1042). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in heifsem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Pyranilpyroïnsäure $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_4\langle{CO.CH_2 \atop NH.\dot{C}(CH_3).CO_2H}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Anilidobrenzweinsäure $C_{11}H_{13}NO_4$ oberhalb des Schmelzpunktes (REISSERT, TIEMANN, *B.* 19, 622). — Krystallpulver. Schmelzp.: 165°. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether. Einbasische Säure.

Anhydrid $C_{11}H_9NO_2$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Anilidobrenzweinsäure (SCHILLER, *B.* 18, 1052) oder von Pyranilpyroïnsäure (REISSERT, TIEMANN, *B.* 19, 623). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Geht durch Erwärmen mit Kalilauge leicht in Pyranilpyroïnsäure über.

Anilidomaleïnanilsäure $C_{16}H_{14}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.C_2H(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Anilidomaleïnanil, beim Kochen einer wässerigen Lösung von Dibrombernsteinsäure mit Anilin (REISSERT, TIEMANN, *B.* 19, 626) und beim Kochen von Brommaleïnsäure oder Bromfumarsäure mit Anilin und Wasser (MICHAEL, *B.* 19, 1377). Hierbei bleibt Anilidomaleïnanil ungelöst, während Amidomaleïnanilsäure in Lösung geht. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. Löslich in heifsem Wasser.

Anilidomaleïnanil $C_{16}H_{12}N_2O_2 = NH(C_6H_5).C_2H\langle{CO \atop CO}\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Siehe Anilidomaleïnanilsäure (REISSERT, TIEMANN, *B.* 19, 626; MICHAEL, *B.* 19, 1377). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230—231°. Unlöslich in Wasser.

Cumalanilidsäure $NH(C_6H_5).C_4H_4(CO_2H)_2$ s. Oxynikotinsäure.

Verbindungen des Anilins mit Aldehyden. Das Anilin verbindet sich direkt mit Aldehyden, indem der Sauerstoff des Aldehyds mit zwei Wasserstoffatomen des Anilins Wasser bildet. Es treten dabei stets zwei Moleküle Anilin in Wechselwirkung. $2C_6H_5.NH_2 + CH_3.CHO = H_2O + (C_6H_5.NH)_2:CH.CH_3$ und $2C_6H_5.NH_2 + 2CH_3.CHO = 2H_2O + (C_6H_5.N)_2.(CH.CH_3)_2$. Die tertiären Diamide $N_2(C_6H_5)_2.R_2$ scheinen leichter zu entstehen als die sekundären $N_2H_2(C_6H_5)_2R_2$. Wie das Anilin verhalten sich seine Alkylderivate: $2C_6H_5.NH(C_2H_5) + C_7H_{14}O = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2.C_7H_{14} + H_2O$. Die entstehenden Diamine haben kaum basische Eigenschaften.

Die Verbindungen $(C_nH_{2n}.N.C_6H_5)_2$ entstehen durch Erhitzen der Verbindungen von m-Amidobenzoësäure mit Aldehyden (SCHIFF, *A.* 210, 117). $2CH_3.CH:N.C_6H_4.CO_2H = 2CO_2 + (C_2H_4.N.C_6H_5)_2$. Erwärmt man Anilin (oder seine Homologen oder Analogen) mit Aldehyden $C_nH_{2n}O$ und konc. HCl, so entstehen Chinaldinbasen $C_nH_{2n-11}N$.

Verbindungen des Formaldehyds s. S. 256.

1. Derivate des Acetaldehyds (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 344). **Additionsprodukt** $C_6H_5.NH_2 + C_2H_4O.SO_2$. *Bildung.* Beim Vermischen einer ätherischen Aldehydlösung mit schwefligsaurem Anilin (SCHIFF, *A.* 140, 127). — Kleine Säulen, löslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erwärmen in SO_2, H_2O und Diäthylidendiphenamin. Zersetzt sich beim Aufbewahren in Aethylidenanilin, H_2SO_4 u. s. w. (SCHIFF, *A.* 210, 129).

Aethylidendiphenyldiamin $C_{14}H_{16}N_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aldehyd und Anilin wirken bei gewöhnlicher Temperatur heftig auf einander ein. Man mischt im Kältegemisch (Kochsalz und Eis) Aldehyd mit überschüssigem Anilin, überlässt das Produkt einige Wochen sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur und erhitzt schliefslich einige Stunden auf 100°. Dann sind Aethylidendiphenylamin und Aethylidenanilin entstanden. Dem Rohprodukt wird, durch verdünnte Essigsäure, das freie Anilin entzogen, dann wäscht man mit Wasser, schmilzt die Masse und entwässert mit $CaCl_2$. Man löst nun in Aetheralkohol, verdampft die filtrirte Lösung in einer Retorte, erhitzt den Rückstand längere Zeit bei 100—110° und scheidet die beiden Basen durch Auskochen mit Alkohol. Aethylidendiphenyldiamin wird davon nur sehr wenig gelöst, das

Aethylidenanilin aber reichlich. — Gelbe, sphärische Aggregate. Verbindet sich nur mit stärkeren Säuren. — $2(C_{14}H_{16}N_2.HCl).HgCl_2$ (bei 100°). Gelber, flockig-krystallinischer Niederschlag. Geht bei 130° über in $2C_{14}H_{16}N_2.HgCl_2$. — $(C_{14}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag.

Aethylidenanilin (Diäthylidendiphenamin) $C_{16}H_{18}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_4)_2$. *Bildung.* Siehe Aethylidendiphenamin. Entsteht auch aus Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und Anilin bei 150—170° (SCHIFF, *B.* 3, 415). — Rothe, harzige Masse. Verbindet sich mit Aethyljodid. — $C_{16}H_{18}N_2.HgCl_2$. — $(C_{16}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag.

Aethylidendiäthyldiphenyldiamin $C_{18}H_{24}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Aldehyd (SCHIFF, *A.* 140, 95). — Dicke, bittere Flüssigkeit. — $(C_{18}H_{24}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Base $C_{18}H_{20}N_2$. *Bildung.* Aus Paraldehyd und salzsaurem Anilin (G. SCHULTZ, *B.* 16, 2601). — Wird aus der Lösung in Benzol durch Alkohol gefällt.

Aldehydammoniak und Phenylsenföl (R. SCHIFF, *B.* 9, 567). Erwärmt man (1 Mol.) Phenylsenföl mit (2 Mol.) Aldehydammoniak und genügend absolutem Alkohol auf 100° im Wasserbade, so scheiden sich, beim Erkalten, Krystalle aus von der Formel $C_{22}H_{31}N_5O_2S_2 = 2C_6H_5N.CS + 4C_2H_4O.NH_3 - 2H_2O - NH_3$. — Silberglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 148°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Benzol. Zerfällt beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien unter Entbindung von Aldehyd. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Acetylphenylthioharnstoff $NH(C_6H_5).CS.NH(C_2H_3O)$. — Leitet man Salzsäuregas in eine Chloroformlösung der Substanz, so fällt das salzsaure Salz gallertartig aus.

Chloral und Anilin. **Chloralanilindisulfit** $C_2HCl_3O.C_6H_5(NH_2).H_2SO_3$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Chloral in eine mit SO_2 gesättigte, wässerige Anilinlösung (SCHIFF, *A.* 210, 129). — Krystalle, sehr löslich in Wasser. Zersetzt sich rasch an der Luft.

Trichloräthylidendiphenamin $C_{14}H_{13}Cl_3N_2 = CCl_3.CH(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Anilin wirkt sehr heftig auf Chloral ein (WALLACH, *B.* 5, 251). — Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in Wasser, zersetzt sich beim Kochen damit. Wird von Säuren sehr leicht zerlegt unter Abscheidung von Anilin. — Nach AMATO (*B.* 9, 198) lassen sich leicht Verbindungen mit 1 und 2 Mol. Salzsäure darstellen. Das Monohydrochlorid ist krystallinisch, unzersetzt flüchtig und schmilzt bei 196°. Es ist in Alkohol leichter löslich als die freie Base. Die Lösung zersetzt sich schon in der Kälte. Im trockenen Zustande kann es noch 1 Mol. HCl aufnehmen, welches oberhalb 60° sich wieder abtrennt. — $(C_{14}H_{13}Cl_3N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (AMATO).

Versetzt man eine Gemenge von Chloral und überschüssigem **Dimethylanilin**, in der Kälte, allmählich mit $ZnCl_2$, so entsteht das Kondensationsprodukt $C_{42}H_{51}N_5$. Erwärmt man Chloral mit (weniger) Dimethylanilin und Chlorzink, so entsteht Hexamethyltriamidotriphenylmethan. Arbeitet man bei niederer Temperatur, so entsteht zunächst der Alkohol $N(CH_3)_2.C_6H_4.CH(CCl_3).OH$.

2. Derivate des Isovaleraldehyds. **Amylidenanilin** $C_{11}H_{15}N = C_6H_5.N.C_5H_{10}$. *Bildung.* Aus äquivalenten Mengen Anilin und Isovaleraldehyd in der Kälte (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 74). — Schiefprismatische Krystalle (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 97°. Wird beim Erwärmen mit Wasser oder Säuren gespalten. — $C_{11}H_{15}N.HCl$. Krystalle. — $(C_{11}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Diamylidendiphenamin $C_{22}H_{30}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_5H_{10})_2$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Anilin bei 100° (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 350). — Gelbes, dickes Oel. Verbindet sich nicht mit Säuren und Platinchlorid (SCHIFF, *B.* 12, 298).

3. Derivate des Oenanthols. **Oenantholanilin** $C_7H_{14}O.C_6H_7N$. *Darstellung.* Man vermischt 70 g Oenanthol mit 57 g Anilin, löst das Produkt in 150 g Eisessig, erhitzt die Lösung einige Stunden auf 100° und fällt dann mit Wasser (LEEDS, *B.* 16, 287). — Aetherisch riechendes Oel. Verflüchtigt sich theilweise unzersetzt.

Anilinönantholsulfit $(C_6H_5.NH_2)_2.SO_2.2C_7H_{14}O$. *Bildung.* Beim Vermischen von Oenanthol mit einer ätherischen Lösung von Anilinsulfit (SCHIFF, *A.* 140, 129). — Nadeln.

Anilinönantholanhydrodisulfit $C_{13}H_{21}NSO_3 = C_6H_5(NH_2).C_7H_{14}O.SO_2$. *Bildung.* Die Darstellung der obigen Verbindung $2(C_6H_7N.C_7H_{14}O).SO_2$ gelang SCHIFF (*A.* 210, 127) bei neueren Versuchen nicht mehr, sondern es wurde stets nur das Anhydrodisulfit erhalten. — Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser auf 60—70°, zu einem grofsen Theile in SO_2 und Isoönanthylidenanilin $C_7H_{14}.N(C_6H_5)$; gleichzeitig krystallisirt, beim Erkalten, die Verbindung $C_6H_7N.C_7H_{14}O.H_2SO_3 + H_2O$ in langen, atlasglänzenden Krystallen, welche über H_2SO_4 Wasser verlieren.

Diönanthylidendiphenamin $C_{26}H_{38}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_7H_{14})_2$ oder $C_7H_{14}.N(C_6H_5)$ (?).

Bildung. Aus Oenanthol und Anilin (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 351). Beim Erhitzen von Carbanilid mit Oenanthol (SCHIFF, *A.* 148, 336). — Gelbes Oel, ohne basische Eigenschaften. — Verbindet sich mit Isoamyljodid bei 100° zu $C_{26}H_{38}N_2.C_5H_{11}J$ — terpentinartig, in H_2O unlöslich.

Diäthylönanthylidendiphenamin $C_{23}H_{34}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Oenanthol (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 362). — Gelbes Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 215—220°. Verbindet sich nicht mit Säuren und Chloriden.

Diallylönanthylidendiphenamin $C_{25}H_{34}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_3H_5)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Aus Allylanilin und Oenanthol (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 364). — Gelbes Oel, ohne basische Eigenschaften.

Oenanthylidenthiocarbanilid $C_{20}H_{24}N_2S = N_2.CS(C_6H_5)_2.C_7H_{14}$. *Bildung.* Aus Oenanthol und Thiocarbanilid bei niedriger Temperatur; bei 150—160° entsteht nur Diönanthylidendiphenamin (SCHIFF, *A.* 148, 335). $3CS(NH.C_6H_5)_2 + 6C_7H_{14}O = 3N_2(C_6H_5)_2(C_7H_{14})_2 + 2H_2O + 2CO_2 + H_2S + CS_2$ — Undeutlich krystallinisch, ohne basische Eigenschaften. Löslich in Aether (Unterschied von Thiocarbanilid).

4. Derivate des Akroleïns. **Diallylidendiphenamin** $C_{18}H_{18}N_2 = N_2(C_6H_5)_2(C_3H_4)_2$. *Bildung.* Aus Anilin und Akroleïn bei starker Abkühlung (SCHIFF, *A. Spl.* 3, 358). — Gelb, firnissartig, wenig löslich in Alkohol. Giebt bei der trockenen Destillation Chinolin C_9H_7N. — $(C_{18}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Diphenylaminakroleïn $C_{27}H_{24}N_2 = C_3H_4[N(C_6H_5)_2]_2$. *Bildung.* Durch Vermischen einer alkoholischen Diphenylaminlösung mit Akroleïn (LEEDS, *B.* 15, 1158). — Amorphes, rothes Pulver. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether, schwer in Alkohol, etwas mehr in Eisessig. Löst sich in $CHCl_3$ mit dunkelrother Farbe. Aus der essigsauren Lösung fällt Brom einen dunkelrothen Niederschlag (Additionsprodukt?).

5. Derivate des Furfurols. **Furfuranilin** $C_{17}H_{18}N_2O_2$. *Bildung.* Man löst 46 Thle. Anilin und 65 Thle. salzsaures Anilin in 400 Thln. warmen Alkohols und giebt die Lösung von 48 Thln. Furfurol in 400 Thln. Weingeist hinzu. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Furfuranilin (STENHOUSE, *A.* 156, 199; vgl. SCHIFF, *A.* 201, 355). $C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.NH_2.HCl + C_5H_4O_2 = C_{17}H_{18}N_2O_2.HCl$. — Das freie Furfuranilin erhält man beim Uebergießen des salzsauren Salzes mit Ammoniak. Es ist hellbraun, amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich an der Luft oder beim Kochen mit Alkohol. — $C_{17}H_{18}N_2O_2.HCl$. Kleine purpurfarbene Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $C_{17}H_{18}N_2O_2.HNO_3$.

Furfurol und **m-Nitranilin** verbinden sich zu $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).NH_2.C_5H_4O_2$ (SCHIFF, *A.* 201, 357). — Chromgelbe Krusten (aus Alkohol). Schmilzt bei 100—120° unter Abgabe von Wasser. — $C_{11}H_{10}N_2O_4.HCl$. Kupferglänzende Blättchen; löslich in Alkohol mit tiefkarmesin-rother Farbe.

Furfurol und **Dimethylanilin.** a. Verbindung $C_5H_4O_2 + 2C_6H_5.NH(CH_3) + HCl$. Violette Krystalle. Schmelzp.: 94° (SCHIFF, *B.* 19, 847).

b. Verbindung $C_{21}H_{24}N_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Furfurol und Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ (O. FISCHER, *A.* 206, 141). — *Darstellung* wie bei Tetramethyldiamidotriphenylmethan. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn. Starke Base. Giebt beim Kochen mit Alkohol und Chloranil einen grünen, nicht lichtbeständigen Farbstoff. Absorbirt Brom unter Bildung eines rothbraunen Pulvers $C_{21}H_{24}N_2OBr_2$ (?), das durch mehr Brom in eine bromhaltige, dunkelgrüne Base übergeht. — $C_{21}H_{24}N_2O.2HCl.PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen). — Pikrat $C_{21}H_{24}N_2O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Grünlichgelbe, mikroskopische Nadeln; fast unlöslich in Alkohol.

Furfurol verbindet sich mit 2 Mol. **Diphenylamin** bei 150° zu einer öligen Base, deren salzsaures Salz bronzefarben ist, aber leicht Säure verliert (SCHIFF, *A.* 201, 356).

Phenylsenföl und **Furfuramid** verbinden sich beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösungen zu $C_{22}H_{19}N_3SO_4 = C_{15}H_{12}N_2O_3 + C_6H_5.NCS + H_2O$ (R. SCHIFF, *B.* 10, 1191). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Das Krystallwasser (?) entweicht nicht im Vakuum und bei 100°.

6. Derivat des Glyoxals. **Verbindung** $C_{28}H_{24}N_4$. *Bildung.* Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Glyoxal und Anilin (SCHIFF, *B.* 11, 831). $4C_6H_5.NH_2 + 2C_2H_2O_2 = C_{28}H_{24}N_4 + 4H_2O$. — Krystallinisch. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (*A.* 140, 124). Geht bei längerem Schmelzen in einen isomeren, dunkelrothen Körper über. Beim Behandeln der Verbindung $C_{28}H_{24}N_4$ mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure entstehen die Nitroderivate $C_{28}H_{20}(NO_2)_4N_4$ und $C_{28}H_{16}(NO_2)_8N_4$. — $(C_{28}H_{24}N_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Verbindungen des Anilins mit Aceton. **Acetonanilindisulfit** C_3H_6O.

$C_6H_5(NH_2).SO_2$. Zersetzt sich, sowie es aus der Flüssigkeit genommen wird (SCHIFF, *A.* 210, 129).

Verbindung $C_9H_{11}N = (CH_3)_2.C:N(C_6H_5)$. *Bildung.* Man mengt äquivalente Mengen Anilin und Aceton, unter Abkühlung, mit P_2O_5 und erhitzt hierauf 2 Tage lang auf 180° (ENGLER, HEINE, *B.* 6, 642). $(CH_3)_2CO + C_6H_5.NH_2 = (CH_3)_2.C:NC_6H_5 + H_2O$. Entsteht auch neben anderen, höher siedenden Basen, durch Erhitzen von Aceton mit salzsaurem Anilin auf 180° (PAULY, *A.* 187, 222). — Flüssig. Siedep.: 200—220°.

Isonitrosoanilaceton $C_9H_{10}N_2O = N(C_6H_5):C(CH_3).CH:N.OH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer abgekühlten, wässerigen Lösung von Phenyl-β-Imidobuttersäure mit (1 Mol.) $NaNO_2$ (KNORR, *B.* 17, 1637). $N(C_6H_5):C(CH_3).CH_2.CO_2H + HNO_2 = C_9H_{10}N_2O + CO_2 + H_2O$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt.

Verbindungen des Anilins mit Zuckerarten. **Glykosanilid** $C_{12}H_{17}NO_5 = (OH)_5.C_6H_7.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Theile Anilin und Glykose (SCHIFF, *A.* 154, 30). $C_6H_{12}O_6 + C_6H_5.NH_2 = C_{12}H_{17}NO_5 + H_2O$. — Glasartig. Wird von Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren in Anilin und Glykose gespalten.

Anilide $C_{12}H_{17}NO_5$ **von Lävulose und Galaktose:** SOROKIN, *B.* 19, 513.

Milchzucker und **Anilin.** Beim Erhitzen von 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thln. Anilin entstehen, unter noch nicht ermittelten Umständen, zwei Körper $C_{30}H_{49}NO_{21}$ und $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$ (SACHSSE, *B.* 4, 834). I. $2C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_5.NH_2 = C_{30}H_{49}NO_{21} + H_2O$ und II. $2C_{12}H_{22}O_{11} + 2C_6H_5.NH_2 = C_{36}H_{54}N_2O_{20} + 2H_2O$. — Beide Körper krystallisiren in Nadeln. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol und fast unlöslich in reinem Aether. Sie reduciren alkalische Kupferoxydlösung.

Caramel und **Anilin** $C_{30}H_{31}N_3O_5$. *Bildung.* Aus Caramel $C_6H_8O_4$ und Anilin bei 200° (SCHIFF, *B.* 4, 908). $2C_6H_8O_4 + 3C_6H_5.NH_2 = C_{30}H_{31}N_3O_5 + 3H_2O$. — Braune Flocken. Schmilzt und erstarrt glasartig. Leicht löslich in warmem Alkohol.

$(C_{30}H_{31}N_3O_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Anilin und Säurenitrile. **Aethenylanilidoxim** $C_8H_{10}N_2O = CH_3.C(N.OH).NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei kurzem Erwärmen von salzsaurem Aethenylamidoxim $CH_3.C(N.OH).NH_2.HCl$ mit (2 Mol.) Anilin (NORDMANN, *B.* 17, 2753). Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus heifsem um. — Bräunlichgelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 121°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich mit Säuren und Salzen. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid zunächst tiefviolett und durch mehr Eisenchlorid dunkelolivengrün gefärbt.

Anilidkyanäthin $C_{15}H_{20}N_4 = C_9H_{14}N_3.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Bromkyanäthin $C_9H_{14}BrN_3$ mit Anilin auf 200—230° (C. RIESS, *J. pr.* [2] 30, 157). Man destillirt die abfiltrirte Lösung mit Wasser und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Ganz unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Säuren und daraus durch Alkalien fällbar.

Cyanderivate des Anilins. **Cyananilin** $\begin{matrix} NH:C.NH.C_6H_5 \\ NH:\dot{C}.NH.C_6H_5 \end{matrix}$ s. S. 299.

Cyananilid (Phenylcyanamid) $C_7H_6N_2 + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_5.NH.CN + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Trockenes Chlorcyan wird in eine Lösung von Anilin in wasserfreiem Aether geleitet und die vom Salmiak abfiltrirte Lösung verdunstet (CLOËZ, CAHOURS, *A.* 90, 91). Entsteht auch beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenylthioharnstoff mit Bleioxyd (HOFMANN, *B.* 3, 266). $NH_2.CS.NH(C_6H_5) = CN.NH.C_6H_5 + H_2S$. — *Darstellung.* Man löst 50 g Phenylthioharnstoff in überschüssiger Kalilauge (von 33%), auf dem Wasserbade und setzt allmählich eine koncentrirte heifse Lösung von 125 Thln. krystallisirtem Bleizucker hinzu. Man filtrirt und neutralisirt das völlig erkaltete Filtrat vorsichtig mit Essigsäure (BERGER, *M.* 5, 219; vgl. RATHKE, *B.* 12, 773; HOFMANN, *B.* 18, 3220). — Cyananilid hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung als ein zäher Syrup. Bei längerem Stehen mit Alkohol wird es krystallinisch und schiefst dann (aus Aether) in langen Nadeln an (FEUERLEIN, *B.* 12, 1602). Aus der Lösung in Alkalien wird es durch Essigsäure in Blättchen gefällt (RATHKE). Schmelzp.: 47° (H.). Schwer löslich in Wasser, äufserst leicht löslich in Alkohol und Aether. Auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen oder ätherischen Lösung scheidet sich Phenylharnstoff ab. Ebenso bewirkt H_2S, in eine Benzollösung von Cyananilid eingeleitet, die Bildung von Phenylthioharnstoff (WEITH, *B.* 9, 820). Verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, nach längerer Zeit, in das polymere Triphenylisomelamin. — $Ag.C_7H_5N_2$ (HOFMANN, *B.* 18, 3223; vgl. FEUERLEIN; BERLINERBLAU, *J. pr.* [2] 30, 114). — $(C_7H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$ (FEUERLEIN). — $(C_7H_6N_2.2HCl)_2.PtCl_4$ (HOFMANN, *B.* 18, 3222).

Phenylcyanamid und Acetamid. Bei 2stündigem Kochen von 1 Thl. Acetamid mit 2 Thln. Phenylcyanamid entstehen NH_3, CO_2, Acetanilid, die Basen $C_{39}H_{35}N_{11}$ und $C_{15}H_{16}N_6$ und ein unlöslicher Körper (BERGER, *M.* 5, 453).

a. **Base** $C_{39}H_{35}N_{11}$ (?). *Darstellung.* Man erhält ein Gemisch aus 1 Thl. Acetamid und 2 Thln. Phenylcyanamid 2 Stunden lang in gelindem Sieden und kocht dann das Produkt mehrmals mit Wasser aus. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, die alkoholischen Auszüge stark eingedampft und dann mit Salzsäuregas gesättigt. Hierbei fällt das Salz $C_{39}H_{35}N_{11}.2HCl$ nieder, das man nach 12 Stunden abfiltrirt, mit kaltem absolutem Alkohol wäscht und aus salzsäurehaltigem, heifsem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Lösung des Salzes in heifsem absolutem Alkohol wird mit Kalilauge versetzt (BERGER, *M.* 5, 457). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in Aether und Eisessig, ziemlich löslich in kochenden Alkohol und Benzol. Zersetzt sich, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 240—250°, in NH_3, Anilin u. s. w. Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung mit Brom scheidet sich bald ein körnig-krystallinischer, schwer löslicher Körper $C_{39}H_{29}Br_6N_{11}$ (?) aus. — $C_{39}H_{35}N_{11}.2HCl$. Krystallisirt aus absolutem Alkohol mit 3—4 Mol. Alkohol in seideglänzenden Nadeln, die, über H_2SO_4, den Alkohol verlieren und dann bei 254—256° schmelzen.

b. **Base** $C_{15}H_{16}N_6$. *Darstellung.* Siehe die Base $C_{39}H_{35}N_{11}$. Das Filtrat vom Salze $C_{39}H_{35}N_{11}.2HCl$ wird mit fester Soda gesättigt, das gefällte Kochsalz abfiltrirt, das Filtrat stark eingeengt und dann mit viel Wasser versetzt. Die gefällte Base löst man in kochendem Eisessig und fällt die Lösung mit Wasser (BERGER, *M.* 5, 467).

Flocken (aus Fuselöl). Schmelzp.: 212—213°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwierig in heifsem Benzol. Beim Versetzen der eisessigsauren Lösung mit $KMnO_4$ entsteht eine krystallisirte, bei 228° schmelzende Base $C_{15}H_{16}N_6O$.

$C_{15}H_{16}N_6.HCl$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 252°.

Polymere Phenylcyanamide $C_{21}H_{18}N_6$. 1. Triphenylmelamin $NH(C_6H_5)$. $C\left\langle\begin{matrix}N:C(NH.C_6H_5)\\N.C(NH.C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle N$. *Bildung.* Man versetzt eine ätherische Lösung von Cyanurchlorid mit Anilin und erhitzt den gebildeten Niederschlag mit Anilin auf 150° (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 294). Durch Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit Anilin (HOFMANN, *B.* 18, 3218). — Feine Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 225° (KL.); 228° (H.). Sublimirt bei 360° unzersetzt. Schwer oder gar nicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; ziemlich löslich in siedendem Eisessig. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird von HCl gegen 200° in Cyanursäure und Anilin zerlegt.

2. Triphenylisomelamin $NH:C\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5).C(NH)\\N(C_6H_5).C(NH)\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von wasserhaltigem Phenylcyanamid im Wasserbade (HOFMANN, *B.* 3, 267; 18, 3223). — Dicke Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bei kurzem Kochen mit Salzsäure entsteht erst die Verbindung $C_{21}H_{17}N_5O$ (s. u.), dann die Verbindung $C_{21}H_{16}N_4O_2$ (s. u.) und zuletzt Triphenylisocyanurat. — $(C_6H_5.NH.CN)_3.2HCl.PtCl_4$. Kleine Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

Verbindung $C_{21}H_{16}N_4O_2 = NH.C\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5).CO\\N(C_6H_5).CO\end{matrix}\right\rangle N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Kochen von Triphenylisomelamin mit Salzsäure (HOFMANN, *B.* 18, 3225). $C_{21}H_{18}N_6 + 2H_2O = C_{21}H_{16}N_4O_2 + 2NH_3$. Man fällt die Lösung mit Kali. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 272°. — $(C_{21}H_{16}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Amorph.

3. a-Triphenylmelamin $NH(C_6H_5).C\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5).C(NH)\\N\text{———}C(NH)\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Man kocht Phenylthioharnstoff mit Alkohol (von 95 %) und frisch gefälltem HgO, filtrirt, kocht das Filtrat 5—8 Stunden lang am Kühler und destillirt dann den Alkohol ab. Der überdestillirte Alkohol wird auf den Rückstand zurückgegossen, wobei dieser sich nicht klar auflösen darf. (Löst sich der Rückstand, so muss das Kochen mit Alkohol erneuert werden.) Man kocht nun ½ Stunde lang mit viel Alkohol und verdunstet die filtrirte Lösung. Der erhaltene Rückstand wird mit kaltem Alkohol gewaschen, in wenig $CHCl_3$ gelöst und mit Alkohol ausgefällt (HOFMANN, *B.* 18, 3226). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$. Schwer löslich in siedendem Alkohol, bleibt aber, beim Erkalten, gröfstentheils gelöst. Sehr leicht löslich in verdünnten Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. Koncentrirte Salzsäure erzeugt bei 100° den Körper $C_{21}H_{17}N_5O$ (s. u.) und bei 150° Diphenyl-o-Isocyanursäure $C_{15}H_{11}N_3O_3$. — $C_{21}H_{18}N_6.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Sehr schwer lösliche Warzen. — $C_{21}H_{18}N_6.2HCl.2AuCl_3$. Amorpher, gelber Niederschlag. Krystallisirt, aus Alkohol, in Nadeln.

Verbindung $C_{21}H_{17}N_5O = NH(C_6H_5)C\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5).CO\\N\text{—}C(NH)\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim

Erhitzen von a-Triphenylmelamin mit koncentrirter Salzsäure, im Rohr, auf 100° (HOFMANN, *B.* 18, 3229). $C_{21}H_{18}N_6 + H_2O = C_{21}H_{17}N_5O + NH_3$. Man fällt die Lösung durch Natron. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 265°. Wird durch HCl bei 150° in NH_3 und Diphenyl-o-Isocyanursäure gespalten.

4. Pseudotriphenylmelamin $(C_6H_5.NH.CN)_x$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Tribenzoylmelamin, neben Dibenzoyldicyandiamid u. s. w. (GERLICH, *J. pr.* [2] 13, 286). — Gelbes Krystallpulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in heifsem Phenol. Schmilzt nicht bei 360°.

Phenylmelamin $C_9H_{10}N_6 = NH(C_6H_5).(CN)_3.(NH_2)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Chlorocyanamid mit Anilin auf 150° (KLASON, *J. pr*, [2] 33, 295). — Prismen, Schmelzp.: 284°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Das Hydrochlorid ist ziemlich schwer löslich. — $(C_9H_{10}N_6.HCl)_2.PtCl_4$.

Carboäthylphenylimid $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5N:C:N.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer Benzollösung von Aethylphenylthioharnstoff $NH(C_2H_5).CS.NH(C_6H_5)$ mit PbO (WEITH, *B.* 8, 1530). — Glasige Masse, die nach monatelangem Stehen krystallinisch wird. Beim Einleiten von HCl in die Benzollösung fällt ein krystallinischer Niederschlag $(C_6H_5N.C.NC_2H_5).HCl$ aus. Beim Einleiten von H_2S entsteht Aethylphenylthioharnstoff. Verbindet sich mit Anilin zu Aethyldiphenylguanidin.

Aethylcyananilid $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5.N(C_2H_5).CN$. CLOËZ und CAHOURS (*A.* 90, 94) leiteten Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Aethylanilin und erhielten Aethylcyananilid als unzersetzt bei 271° siedende Flüssigkeit von schwach basischem Charakter. Giebt ein Platindoppelsalz.

Carboallylphenylamid (Allylcyananilid?) $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5.N:C:N.C_3H_5$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Allylphenylthioharnstoff $NH(C_3H_5).CS.NH(C_6H_5)$ mit $Pb(OH)_2$ in alkoholischer Lösung (BIZIO, *J.* 1861, 497). — Seideglänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 105°. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{10}H_{10}N_2.HgCl_2$. Amorph. — $(C_{10}H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe, kleine Krystalle.

Diphenylcyanamid $[N(C_6H_5)_2.CN]_x$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in Diphenylamin, das über 250° erhitzt ist (WEITH, *B.* 7, 848). — Krystallisirt aus Anilin in stumpfen Rhomboëdern. Schmelzp.: 292°. Destillirt zum Theil unzersetzt. Unlöslich in Wasser, nur spurenweise löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Zerfällt mit koncentrirter Salzsäure bei 250° in CO_2, NH_3 und Diphenylamin. Anilin wirkt selbst bei 330° nicht ein.

Hexaphenylmelamin $C_{39}H_{30}N_6 = [CN.N(C_6H_5)_2]_3$. *Bildung.* Aus Cyanurchlorid und Diphenylamin (HOFMANN, *B.* 18, 3219). — Rhombische Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Verbindet sich nicht mit HCl. Wird von Salzsäure bei 200° in Diphenylamin und Cyanursäure zerlegt.

Carbodiphenylimid $C_{13}H_{10}N_2 = N(C_6H_5):C:N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Eintragen von HgO in eine heifse Benzollösung von Thiocarbanilid (WEITH, *B.* 7, 10). Bei der Destillation von α-Triphenylguanidin, neben Anilin (WEITH, *B.* 7, 1306). $C_{19}H_{17}N_3 = C(N.C_6H_5)_2 + C_6H_5.NH_2$. Carbonylthiocarbanilid zerfällt, wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, in COS und Carbodiphenylimid (W. WILL, *B.* 14, 1486). $N(C_6H_5).C\langle{}^{N(C_6H_5)}_{S}\rangle CO = COS + C(N.C_6H_5)_2$. — Syrup, erstarrt allmählich glasig. Siedep.: 330—331° (kor.). Geht beim Kochen mit Alkohol, rascher mit alkoholischer Salzsäure, in Carbanilid über. H_2S in die Benzollösung geleitet, erzeugt Thiocarbanilid. Leitet man aber H_2S bei 170° über Carbodiphenylimid, so entstehen, neben Thiocarbanilid, α-Triphenylguanidin, Anilin und CS_2. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 140—150°, im Rohr, wird Phenylsenföl gebildet. Verbindet sich lebhaft mit Anilin zu α-Triphenylguanidin. Thiocarbanilid wirkt bei 150° ein unter Bildung von Phenylsenföl und α-Triphenylguanidin (WEITH, *B.* 9, 810). $C(N.C_6H_5)_2 + CS(NH.C_6H_5)_2 = C_6H_5.N.CS + CH_2(C_6H_5)_3N_3$. Dieselbe Umwandlung erfolgt viel rascher und schon bei 100°, wenn eine Benzollösung von Carbodiphenylimid mit Thiocarbanilid und alkoholischer Salzsäure versetzt wird. Ebenso entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Carbodiphenylimid mit Carbanilid $CO(NH.C_6H_5)_2$ auf 140° Carbanil und α-Triphenylguanidin. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 250° in CO_2 und Anilin gespalten (WEITH, *B.* 7, 851). — Carbodiphenylimid wandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure — und auch beim Stehen seiner Lösung in Benzol — in eine porzellanartige, später krystallinische Masse einer polymeren Verbindung um. Dieselbe schmilzt bei 168 bis 170°, löst sich nur sehr wenig in Benzol und den übrigen Lösungsmitteln. — $C_{13}H_{20}N_2.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Benzollösung von Carbodiphenylimid. — Krystallinischer Niederschlag (vgl. *B.* 9, 816).

Hydrocyancarbodiphenylimid $C_{14}H_{11}N_3 = NH(C_6H_5).C(N.C_6H_5).CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von überschüssiger Blausäure in eine frisch bereitete Benzollösung von Corbodiphenylimid und 2—3tägiges Stehenlassen der Lösung in der Kälte; entsteht auch bei langem Kochen von Diphenylthioharnstoff mit Alkohol und $Hg(CN)_2$ (LAUBENHEIMER, *B.* 13, 2155). — Monokline Prismen (aus Alkohol) Nadeln (aus Benzol u. s. w.). Schmelzp.: 137°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und H_2SO_4. Giefst man von der Lösung in Vitriolöl einige Tropfen in Wasser und versetzt mit Natronlauge, so entsteht eine intensiv blaugefärbte Lösung, deren Färbung allmählich verschwindet. Mit $AgNO_3$ entsteht kein Cyansilber. Zerfällt, beim Kocken mit HCl, in NH_3, Anilin und Oxalsäure.

Chlorocyananilid $C_{15}H_{12}ClN_5$. *Bildung.* Aus festem Chlorcyan und Anilin (LAURENT, *A.* 60, 273). $2C_6H_5.NH_2 + C_3N_3Cl_3 = C_{15}H_{12}N_5Cl + 2HCl$. — Blätter (aus Weingeist). Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in Salzsäure und den Körper $C_{15}H_{11}N_4$. Beim Behandeln mit Kali wird ein Körper $C_{14}H_{13}N_5O$ gebildet.

2. Basen C_7H_9N.

1. **o-Toluidin** $CH_3.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Durch Reduktion von o-Nitrotoluol; bei der Destillation von m-Amido-p-Toluylsäure mit Kalk (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 77). — *Darstellung.* Da es nur schwer gelingt, ein von p-Nitrotoluol freies o-Nitrotoluol darzustellen, so ist das aus Letzterem bereitete o-Toluidin meist verunreinigt durch p-Toluidin und wohl auch durch Anilin. Eine annähernde Trennung gelingt durch Ausfrieren des festen p-Toluidins. — Die Trennung des o-Toluidins vom p-Toluidin geschieht nach ROSENSTIEHL (*Bl.* 17, 7):

1. Durch Darstellung einer übersättigten Lösung der salzsauren Salze. Man giebt einen Krystall reinen o- oder p-Toluidinsalzes hinzu und bewirkt dadurch die Ausscheidung des einen oder anderen Salzes. — 2. Durch Destillation mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Schwefelsäure (3 Thle. Toluidin, 1 Thl. Schwefelsäure). Das p-Toluidin ist eine stärkere Base und bleibt daher vorzugsweise im Rückstande. — 3. Durch Umkrystallisiren der Dioxalate aus Wasser. Das o-Toluidinsalz ist bedeutend löslicher. Eine genaue Trennung erfolgt durch Behandeln der Dioxalate mit Aether, wodurch nur das o-Salz ausgezogen wird. Bei gröfseren Mengen an Basen löst man in Aether und fällt mit einer ätherischen Oxalsäurelösung. Erst fällt das p-Salz aus (IHLE, *J. pr.* [2] 14, 449). — Ist das o-Toluidin stark p-toluidinhaltig, so löst man 10 Thle. desselben in einem heifsen Gemisch von 25 Thln. Wasser, 2½ Thln. Oxalsäure und 6 Thln. koncentrirter Salzsäure. Man lässt auf 60° erkalten und filtrirt das reine p-Toluidinoxalat ab. Zum Filtrat fügt man 2 Thle. Oxalsäure, wodurch ein schon o-toluidinhaltiges Salz ausfällt. Giebt die kalte Lösung mit Oxalsäure keinen Niederschlag mehr, so ist nur noch sehr wenig p-Toluidin in Lösung (BINDSCHEDLER, *B.* 6, 448). — SCHAD (*B.* 6, 1361) löst rohes o-Toluidin in heifser Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) und krystallisirt das ausgeschiedene Salz zweimal aus kochendem Wasser um. o-Toluidinnitrat ist in Wasser schwerer löslich als p-Toluidin- und Anilinnitrat. Man setzt nun die Base in Freiheit, bindet sie an Salzsäure und krystallisirt das salzsaure Salz zweimal aus Wasser um. Dadurch werden höher siedende Basen entzogen. — o-Acettoluid lässt sich genau wie Acetanilid vom p-Acettoluid trennen, durch Lösen in Essigsäure und Versetzen mit Wasser (s. p-Toluidin).

Trennung von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin. Man versetzt die Hydrochloride der 3 Basen mit der äquivalenten Menge Natriumphosphat Na_2HPO_4 und erwärmt, wobei ein Theil des o-Toluidins, frei von Anilin und p-Toluidin, ausfällt. Beim Erkalten der warm abgegossenen Lösung krystallisiren die schwer löslichen Phosphate des Anilins und p-Toluidins. Gelöst bleibt saures o-Toluidinphosphat (LEWY, *Fr.* 23, 269; *B.* 19, 2728).

Quantitative Trennung des o-Toluidins vom p-Toluidin. Man löst in Aether und fällt das p-Toluidin mit Oxalsäure (s. p-Toluidin).

Bestimmung von o-Toluidin neben p-Toluidin durch Ermittelung des spec. Gewichtes des Gemenges, Tabellen hierzu: LUNGE, *Fr.* 24, 459.

o-Toluidin ist eine bei — 20° nicht erstarrende Flüssigkeit. Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 1,003 bei 20,2° und 0,998 bei 25,5° (BEILSTEIN, KUHLBERG). Siedep.: 198,4 bis 198,5° bei 735,4 mm (BRÜHL, *A.* 200, 189).

Reaktionen des o-Toluidins. o-Toluidin in Schwefelsäure ($H_2SO_4.H_2O$) gelöst, giebt mit einer Lösung von CrO_3 in $H_2SO_4.H_2O$ eine blaue Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in ein beständiges Rothviolett übergeht (ROSENSTIEHL, *Bl.* 10, 200). Giebt man zur Lösung von o-Toluidin in $H_2SO_4.H_2O$ etwas Salpetersäure, so entsteht eine Orangefärbung (LORENZ, *A.* 172, 180). Zur ätherischen Lösung der Base wird ein

gleiches Volumen Wasser und dann tropfenweise Chlorkalklösung gegeben. Die wässerige Schicht färbt sich gelb bis braun. Bei Gegenwart von Anilin würde sie blau gefärbt sein. (Nachweis von Anilin neben o-Toluidin. Vgl. ROSENSTIEHL, *J.* 1876, 700). Der Aether wird abgehoben und mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Er färbt sich dadurch rothviolett (ROSENSTIEHL). — Fügt man zur Lösung eines p-Toluylendiaminsalzes (Schmelzp.: 64°) eine Spur o-Toluidinsalz und dann $FeCl_3$($K_2Cr_2O_7$ oder MnO_2), so tritt eine grüne Färbung auf (Unterschied von p- und m-Toluidin) (NIETZKI, *B.* 10, 1157).

Salze: BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 75. — $C_7H_9N.HCl + H_2O$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 37,4 Thle. (ROSENSTIEHL). Löslich in 1 Thl. Alkohol. — $C_7H_9N.HBr$. Grofse, trimetrische (BERTRAM, *J.* 1882, 368) Prismen (STÄDEL, *B.* 16, 28). — $C_7H_9N.HJ$. Dünne, rhombische Prismen (STÄDEL). — $C_7H_9N.HNO_3$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 19,2° lösen 10,01 Thl.; 100 Thle. Alkohol (89 %) lösen bei 16,5° 23,5 Thle. — $(C_7H_9N)_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 7,8 Thle.; 100 Thle. Alkohol (89 %) lösen bei 21,5° 1,6 Thle. — $C_7H_9N.H_2SO_4$ (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* 18, 3313). — $C_7H_9N.H_3PO_4$ (LEWY, *B.* 19, 1718). Salze $(C_7H_9N)_2.H_3PO_4$ und $(C_7H_9N)_3.H_3PO_4$ existiren nicht. Versetzt man die Lösung von $C_7H_9N.H_3PO_4$ mit Anilin oder p-Toluidin, so wird freies o-Toluidin gefällt, weil sekundäre Phosphate des Anilins oder p-Toluidins entstehen (LEWY). $o\text{-}C_7H_9N.H_3PO_4 + 2C_6H_5.NH_2 = (C_6H_7N)_2.H_3PO_4 + o\text{-}C_7H_9N$. — Das Oxalat bildet kleine Blättchen. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 2,38 Thle.; 100 Thle. Alkohol (84 %) lösen bei 21° 2,68 Thle.; 100 Thle. käuflichen Aethers lösen bei 21° 0,65 Thle. — $(C_7H_9N)_4.4HCN.Fe(CN)_2$ (EISENBERG, *A.* 205, 271).

Additionsprodukte. $2(C_7H_9N.HCl).ZnCl_2$. Tafeln. In Wasser sehr löslich (BIBANOW, *J.* 1874, 747). — $2C_7H_9N.HgCl_2$ (?). Krystallinisch. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 113—115°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. — $2C_7H_9N.HgBr_2$. Blätterige Krystalle. Schmelzp.: 103—104° (KLEIN, *B.* 13, 835). — $2C_7H_9N.HgJ_2$. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 40—50° (KLEIN).

LEEDS (*J.* 1882, 503) stellte folgende Salze dar: $2C_7H_9N.ZnBr_2$. — $2C_7H_9N.ZnJ_2$. — $2C_7H_9N.CdJ_2$. — $2C_7H_9N.HgCl_2$. — $2C_7H_9N.Hg(CN)_2$. — $2C_7H_9N.MnCl_2$

Chlortoluidin $C_7H_8ClN = CH_3.C_6H_3Cl.NH_2$. p-Chlorderivat ($CH_3 : NH_2 : Cl$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Chlor-o-Nitrotoluol (GOLDSCHMIEDT, HÖNIG, *B.* 19, 2441). — Schmelzp.: 21—22°; Siedep.: 237° bei 722 mm. — $(C_7H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Feine gelbe Nadeln.

Der Formel ($CH_3 : NH_2 : Cl$ = 1 : 2 : 4) entspricht das Chlortoluidin, welches aus gewöhnlichem Dinitrotoluol resultirt, sobald die NO_2-Gruppe an der o-Stelle durch NH_2, die Nitrogruppe an der p-Stelle durch Chlor vertreten sind (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 337).

2. (a-)m-Chlorderivat ($CH_3:NH_2:Cl$ = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Durch Chloriren von o-Acettoluid u. s. w. (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 317). — Krystalle. Schmelzp.: 29—30°; Siedep.: 236—238° bei 730 mm. Beim Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor entsteht a-om-Dichlortoluol.

Dasselbe (?) Chlortoluidin entsteht, neben o-Toluidin, beim Behandeln von o-Nitrotoluol mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 81). — Blättchen. Schmelzp.: 29,5°. Siedep.: 241°. — $C_7H_8ClN.HCl$. Kleine Tafeln. — $C_7H_8ClN.HNO_3$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 3,71 Thle. Salz.

Wahrscheinlich ist obiges Chlortoluidin identisch mit jenem, das durch Reduktion aus p-Chlor-α-Nitrotoluol entsteht (ENGELBRECHT, *B.* 7, 797). Dasselbe schmilzt bei 28 bis 29° und sein Acetylderivat $C_7H_7ClN(C_2H_3O)$ bei 139—140°. (Vgl. WROBLEVSKY, *A.* 168, 201).

Dichlortoluidin $C_7H_7Cl_2N = CH_3.C_6H_2Cl_2.NH_2$ ($CH_3 : Cl : Cl : NH_2$ = 1 : 2 : 4 : 6) (?). *Bildung.* Durch Reduktion von Dichlornitrotoluol (WROBLEVSKY, *A.* 168, 213). — Blätter. Schmelzp.: 88°; Siedep.: 259°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Trichlortoluidin $C_7H_6Cl_3N = CH_3.C_6HCl_3.NH_2$. 1. Base ($CH_3 : NH_2 : Cl_3$ = 1 : 2 : 4 : 5 : 6) (?). *Bildung.* Aus β-Trichlornitrotoluol mit salzsaurem Zinnchlorür (SEELIG, *B.* 18, 423). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 105°.

2. Base ($CH_3 : NH_2 : Cl_3$ = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) s. Trichlor-m-Toluidin.

Bromtoluidin $C_7H_8BrN = CH_3.C_6H_3Br.NH_2$. 1. (v-)m-Brom-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br$ = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Durch Reduktion von (v-)m-Brom-o-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1945). — Flüssig. Giebt mit Brom Dibrom-o-Toluidin (Schmelzp.: 46°). Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160°, dasselbe Dibromtoluidin und daneben Bromtoluidin (Schmelzp.: 55°).

2. p-Brom-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Brom-o-Nitrotoluol (KÖRNER, *Z.* 1869, 636; HÜBNER, WALLACH, *A.* 154, 298;

vgl. WROBLEVSKY, *A.* 168, 177). Aus Dinitrotoluol durch Ueberführung in o-Nitro-p-Toluidin und Austausch der NH_2-Gruppe gegen Cl und der NO_2-Gruppe gegen NH_2 (HEINEMANN, *A.* 158, 340). — Blätter. Schmelzp.: 32° (HÜBNER, ROOS, *B.* 6, 799). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 253—257°. — $C_7H_8BrN.HCl$. Rhombische, sechsseitige Tafeln (H., R.). — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Lange, rhombische Tafeln. 1000 Thle. Wasser von 11,5° lösen 8,27 Thle. (WROBLEVSKY) und bei 17° 9 Thle. Salz (HEYNEMANN). — $(C_7H_8BrN)_2.H_2SO_4$. Schwer lösliche Blätter.

3. (a-)m-Brom-o-Toluidin ($CH_3:NH_2:Br = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Bromiren von o-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 162). Aus m-Brom-o-Nitrotoluol (GRETE, *A.* 177, 249). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 57,5—58°. Siedep.: 240°. Kann in p-Dibromtoluol übergeführt werden. — $C_7H_8BrN.HCl$. Nadeln. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 183°. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 4,92 Thle. (W.). — $(C_7H_8BrN)_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Blättchen. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. — $(C_7H_8BrN)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln (G.).

Dibromtoluidin $C_7H_7Br_2N = CH_3.C_6H_2Br_2.NH_2$ ($CH_3:NH_2:Br:Br = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf (4 Mol.) in salzsaures o-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 187). — Nadeln. Schmelzp.: 50° (W.; MÖHLAU, ÖHMICHEN, *J. pr.* [2] 24, 478); 45—46° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 966). Verbindet sich nur mit koncentrirten Mineralsäuren. Giebt mit Aethylnitrit (s-)m-Dibromtoluol.

Tribromtoluidin $C_7H_6Br_3N = CH_3.C_6HBr_3.NH_2$. *Bildung.* Aus o-Toluidin und Brom (GERVER, *A.* 169, 379). — Schmelzp.: 105—106°. — Durch Zusatz von Brom zu o-Toluidindisulfonsäure erhielt GERVER ein mit obigem übereinstimmendes Tribromtoluidin, das aber bei 112° schmolz. — NEVILE und WINTHER erhielten durch Bromiren von o-Toluidin nur Dibromtoluidin.

p-Jodtoluidin $C_7H_8JN = CH_3.C_6H_3J.NH_2$ ($CH_3:NH_2:J = 1:2:4$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Jod-o-Nitrotoluol (HEYNEMANN, *A.* 158, 338). — Nadeln. Schmelzp.: 48—49°. Siedet unter starker Zersetzung bei 273°. — $C_7H_8J.HNO_3$. Blättchen. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 9,5 Thle. Salz.

Dibromjodtoluidin $C_7H_6Br_2JN = CH_3.C_6HBr_2J.NH_2$ ($CH_3:NH_2:Br:J:Br = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Durch Reduktion von Dibromjodnitrotoluol (Schmelzp.: 69°) (WROBLEVSKY, *A.* 192, 210). — Nadeln. Schmelzp.: 64°. Wird von Natriumamalgam in o-Toluidin übergeführt.

Nitrotoluidin $C_7H_8N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH_2$. 1. (v-)m-Nitrotoluidin ($CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Das Acetylderivat entsteht, neben dem Acetylderivat des a-m-Nitrotoluidins, beim Eintragen von 40 g o-Acettoluid in ein, durch Eis gekühltes, Gemisch von 150 g rauchender Salpetersäure und 50 g Eisessig (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 240). Man lässt einige Stunden stehen, fällt dann mit Wasser, löst den Niederschlag in Alkohol, kocht die Lösung einige Minuten lang mit (1 Mol.) Kalilauge und fällt hierauf mit $^1/_3$ Vol. heifsem Wasser. Hierbei fällt a-m-Nitrotoluidin in Nadeln aus, während v-m-Nitroacettoluid in Körnern ausfällt, die man durch Absieben von den Nadeln befreit. Die Körner des Nitroacettoluids werden durch Kochen mit koncentrirter Salzsäure zerlegt. — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol von 45 %). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit Aethylnitrit m-Nitrotoluol.

Acetnitrotoluid $C_9H_{10}N_2O_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Siehe v-m-Nitrotoluidin (LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 241) — Krystallkörner. Schmelzp.: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Aether.

2. p-Nitrotoluidin ($CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Thl.) o-Toluidin in (10 Thln.) Vitriolöl mit einem Gemisch aus (1 Mol.) konc. HNO_3 und Vitriolöl (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 265, 268). Entsteht, neben dem o-Nitroderivat beim Nitriren von Phtalyl-o-Toluid und Verseifen der gebildeten Phtalylnitrotoluide (STÄDEL, *A.* 225, 385). Entsteht, neben o-Nitro-p-Toluidin, beim Behandeln von op-Dinitrotoluol mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Wärme (GRAEFF, *A.* 229, 343). Beim Behandeln von op-Dinitrotoluol mit $SnCl_2$ und einer alkoholischen Lösung von HCl (ANSCHÜTZ, HEUSLER, *B.* 19, 2161). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 107° (N., C.); 109° (STÄDEL); 104—105° (A., H.). Löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Geht durch Reduktion in (a-)m-Toluylendiamin über. Liefert mit Aethylnitrit p-Nitrotoluol. Mit Natriumamalgam entsteht Azoxytoluidin. — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4$. Gelbliche Blätter.

3. (a-)m-Nitrotoluidin ($CH_3:NH_2:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Das Acetylderivat entsteht beim Eintragen von o-Acettoluid in Salpetersäure von 45° B. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 345). — Citronengelbe, kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kochendem Wasser. Verbindet sich nicht mit

Säuren. Giebt beim Behandeln mit Aethylnitrit m-Nitrotoluol und beim Ersatz von NH_2 durch Br o-Brom-(a-)m-Nitrotoluol. Mit salpetriger Säure entsteht (a-)m-Nitro-o-Kresol.

4. o-Nitro-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1:2:6$). *Bildung.* Durch partielle Reduktion des oo-Dinitrotoluols (CUNERTH, *A.* 172, 223). — *Darstellung.* Trennung von o-Nitro-p-Toluidin: BERNTHSEN, *B.* 15, 3018. — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 91,5° (BERNTHSEN). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol (ULLMANN, *B.* 17, 1959). Giebt mit Aethylnitrit o-Nitrotoluol. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Lange, flache, glasglänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser. Verliert beim Waschen mit Wasser Säure (ULLMANN).

Dinitrotoluidin $C_7H_7N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$ ($CH_3 : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-o-Kresoläthyläther oder Dinitro-o-Kresol-p-Nitrobenzyläther mit alkoholischem Ammoniak (STÄDEL, *A.* 217, 183, 184). — Gelbe Säulen oder breite, lange Tafeln. Schmelzp.: 208°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, löslich in über 100 Thln. siedendem Toluol. Indifferent. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat. Wird von Aethylnitrit in (s-)m-Dinitrotoluol umgewandelt.

Bromnitrotoluidin $C_7H_7BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).NH_2$. 1. ($CH_3 : NH_2 : NO_2 : Br = 1:2:3:5$). *Bildung.* o-Acettoluid wird bromirt und dann das Brom-o-Acettoluid in rauchende Salpetersäure eingetragen. Man zerlegt die Acetylverbindung durch Kochen mit Kalkmilch (WROBLEVSKY, *A.* 192, 206). — Orangefarbene Prismen. Schmelzp.: 139° (W.); 143° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 969). Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches Bromnitrotoluol.

2. ($CH_3 : NH_2 : Br : NO_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Durch Bromiren von m-Nitro-o-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 180,3—181,3°. Giebt mit Aethylnitrit s-Bromnitrotoluol.

Alkylderivate des o-Toluidins. **Methyltoluidin** $C_8H_{11}N = C_7H_7.NH(CH_3)$. *Darstellung.* Aus Nitrosomethyltoluidin mit Zinn und Salzsäure (NÖLTING, u. a., *B.* 11, 2279). — Siedep.: 207—208°; spec. Gew. = 0,973 bei 15°.

Nitrosomethyltoluidin. *Darstellung.* Aus rohem Methyltoluidin wie Nitrosomethylanilin (NÖLTING).

Dinitro-o-Tolylmethylnitramin $C_8H_8N_4O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO_2).CH_3$ ($CH_3 : N(CH_3) : NO_2 : NO_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Kochen von Dimethyl-o-Toluidin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48—1,5) (ROMBURGH, R. 3, 396) Man fällt die hellgelb gewordene Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Blassgelbe Krystalle. Schmelzp.: 119—120°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol und Essigäther, ziemlich leicht in $CHCl_3$ und in siedendem Alkohol, wenig in Aether, CS_2 und in kochendem Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit 5-procentiger Kalilauge, in Methylamin und Dinitro-o-Kresol. Wird von Sn und HCl in die Base $CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.NH.CH_3$ umgewandelt.

Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N = C_7H_7.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Destillation von Trimethyltoluidinhydrat (THOMSEN, *B.* 10, 1586; NÖLTING, *B.* 11, 2279). — Flüssig. Siedep.: 183°. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_3Fe(CN)_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1826).

Dimethylbromtoluidin $C_9H_{12}BrN = CH_3.C_6H_3Br.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine eisessigsaure Lösung von Dimethyltoluidin; durch Erhitzen von 5 Thln. Brom-o-Toluidin mit 10 Thln. Holzgeist und 8 Thln. Salzsäure auf 180—200° (MICHLER, SAMPAIO, *B.* 14, 2172). — Flüssig. Siedep.: 244—245°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, in der Kälte, Tetramethyldiamido-o-Ditolyl (Schmelzp.: 80°). Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200° entsteht sehr wenig Dibromtetramethyldiamidoditolyl.

Trimethyltoluidinjodid $C_{10}H_{16}NJ = C_7H_7.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* o-Toluidin wird wiederholt mit Methyljodid behandelt (THOMSEN, *B.* 10, 1586). Beim Erhitzen von Trimethylanilinjodid $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 220—230° (HOFMANN, *B.* 10, 1585). — Nadeln.

Aethyltoluidin $C_9H_{13}N = C_7H_7.NH(C_2H_5)$. Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 213 bis 214° (REINHARDT, STÄDEL, *B.* 16, 31). Siedep.: 204—206°; spec. Gew. = 0,9534 bei 15,5° (NORTON, *Am.* 7, 118).

Nitrosoderivat $C_9H_{12}N_2O = C_7H_7.N(NO,C_2H_5)$. Dunkles Oel. Nicht unzersetzt destillirbar. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen (NORTON, *Am.* 7, 119).

Dinitro-o-Tolyläthylnitramin $C_9H_{10}N_4O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO_2).C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diäthyl-o-Toluidin mit rauchender Salpetersäure (ROMBURGH, *R.* 3, 402). — Krystalle. Schmelzp.: 71—72°.

Diäthyltoluidin $C_{11}H_{17}N = C_7H_7.N(C_2H_5)_2$. Siedep.: 208—209° bei 755 mm (REINHARDT, STÄDEL, *B.* 16, 31). Siedep.: 210° (i. D.) bei 768 mm (ROMBURGH, *R.* 3, 402). — $C_{11}H_{17}N.HJ + H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 72—73° (NORTON, *Am.* 7, 119).

Aethylenditolyldiamin $C_{16}H_{20}N_2 = C_2H_4(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Diäthylenditolyldiamin, beim Kochen von (2 Mol.) o-Toluidin mit (1 Mol.) Aethylenbromid (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 7, 231). Man versetzt das Produkt mit Kali und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei sich das Monoäthylenderivat löst und das Diäthylenderivat ungelöst bleibt. — Große Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—76°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Indol. — $C_{16}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$. — $C_{16}H_{20}N_2.H_2SO_4$ (bei 100°).

Diäthylenditolyldiamin $C_{18}H_{22}N_2 = (C_2H_4)_2(N.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Siehe Aethylenditolyldiamin (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 7, 233). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171. Schwer löslich in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Zinkstaub, Indol.

Phenyltoluidin $C_{13}H_{13}N = C_7H_7.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylamin und Ditolylamin, beim Erhitzen von o-Toluidin mit salzsaurem Anilin auf 280° (GIRARD, WILLM, *Bl.* 25, 248). — Schmelzp.: 41°. Siedep.: 305° (i. D.) bei 727,5 mm (GRAEBE, *Privatmitth.*). Giebt mit Salpetersäure eine violettblaue Färbung.

Dinitrophenyltoluidin $C_{13}H_{11}N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus a-Chlor-m-Dinitrobenzol und o-Toluidin (LEYMANN, *B.* 15, 1236). — Schmelzp.: 101—102°.

Ditolylamin $C_{14}H_{15}N = NH(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Siehe Phenyltoluidin (GIRARD, WILLM). — Flüssig. Siedep.: 312° (i. D.) bei 727,5 mm (GRAEBE).

o-Tolylamidine. **Methenyldi-o-Tolylamidin** $C_{15}H_{16}N_2 = N(C_7H_7).CH.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von o-Formotoluid für sich; aus Formotoluid, o-Toluidin und PCl_3 (LADENBURG, *B.* 10, 1260). Beim Erwärmen von Formotoluid mit P_2S_5 (SENIER, *B.* 18, 2294). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Unlöslich in verdünnter Natronlauge. Löst sich in verdünnter Salzsäure erst beim Kochen. — $(C_{15}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Bromid $C_{15}H_{16}N_2.Br_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Methenylditolylamidin in CS_2 (LADENBURG). — Gelbe Prismen (aus Eisessig).

Aethenyldi-o-Tolylamidin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.C(NC_7H_7).NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus o-Toluidin, Eisessig und PCl_3 (LADENBURG, *B*, 10, 1262). Aus Acet-o-Toluidimidchlorid und o-Toluidin (WALLACH, *A.* 214, 208). Durch Erhitzen von o-Acettoluid mit salzsaurem o-Toluidin; durch Behandeln von Aethylisothiacet-o-Toluid mit o-Toluidin, in der Kälte (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 148). — Nadeln. Schmelzp.: 136° (W., W.); 140,5° (L.). Leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

o-**Carboditolylimid** $C_{15}H_{14}N_2 = C(N.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Alkylderivate des Di-o-Tolylthioharnstoffes (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1317). $N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).S.CH_3 = C(N.C_7H_7)_2 + CH_3.SH$. — Amorph. Siedet oberhalb 300°. Leicht löslich in Benzol. Liefert mit verd. HCl Di-o-Tolylharnstoff. — Das salzsaure Salz krystallisirt.

o-Tolyltriamine. **Di-o-Tolylguanidin** $C_{15}H_{17}N_3 = NH.C(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Entschwefeln von Ditolylthiocarbamid mit Bleizucker und Kali, in Gegenwart von NH_3 (BERGER, *B.* 12, 1855). — Krystalle. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Aether. — $(C_{15}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Cyanid $C_{17}H_{17}N_5 = C_{15}H_{17}N_3(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine ätherische Lösung von Ditolylguanidin (BERGER). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 173,5 bis 174,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol.

Phenylditolylguanidin $C_{21}H_{21}N_3$. 1. Symmetrisches $N(C_6H_5).C(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Carbodi-o-Tolylimid und Anilin; aus Di-o-Tolylthioharnstoff mit Anilin und PbO (HUHN, *B.* 19, 2412). — Platte Körner (aus starkem Alkohol). Schmelzp. 102°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{21}H_{21}N_3.HCl$. Große Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{21}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln.

2. Unsymmetrisches $N(C_7H_7).C(NH.C_6H_5).NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Carbophenyl-o-Tolylimid und o-Toluidin; aus Phenyl-o-Tolylthioharnstoff mit o-Toluidin und PbO (HUHN, *B.* 19, 2411). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{21}H_{21}N_3.HCl$. Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_{21}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln.

β-**Phenyldi-o-Tolylguanidincyanid** $C_{23}H_{21}N_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Di-o-Tolylguanidincyanid mit Anilin (BERGER, *B.* 13, 994). — $C_{23}H_{21}N_5.HCl + H_2O$. Braunrothe, feine Nadeln mit violettem Flächenschimmer (aus Alkohol). Aeußerst schwer löslich in heißem, absolutem Alkohol. Zersetzt sich oberhalb 100°.

Tri-o-Tolylguanidin $C_{22}H_{23}N_3 = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus o-Ditolylharnstoff, o-Toluidin und PCl_3; durch Erhitzen von o-Ditolylthioharnstoff mit o-Toluidin oder mit o-Toluidin, Alkohol und PbO (GIRARD, *B.* 6, 445). — Blättchen. Schmelzp.: 130—131° (BERGER, *B.* 12, 1857). Unlöslich in Wasser, leicht lölich in Alkohol. Zer-

fällt mit CS_2 bei 180° in Di-o-Tolylthioharnstoff und o-Tolylsenföl. — $(C_{22}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ (BERGER).

Cyanid $C_{24}H_{23}N_5 = C_{22}H_{23}N_3(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine ätherische Lösung von Tritolylguanidin und Verdunsten der Lösung im Vakuum (BERGER, *B.* 12, 1857). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Löst sich leicht in kaltem Alkohol und wird daraus durch Wasser harzig gefällt.

Säurederivate des o-Toluidins.

o-Formotoluid $C_8H_9NO = C_7H_7.NH.CHO$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von o-Toluidin mit Ameisensäure (LADENBURG, *B.* 10, 1129). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 56,5—57,5°. Siedep.: 288°. Sehr löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Ameisensäure und o-Toluidin. Längere Zeit für sich zum Kochen erhitzt, entstehen o-Toluidin, Methenylditolylamin, CO und CO_2.

Polyformotoluid $(C_7H_7.NH.CHO)_x$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Mengen o-Toluidin und Oxalsäure, so lange noch Gase entweichen (LADENBURG, *B.* 10, 1128). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 211°. In Aether und kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, leicht löslich in heifsem Eisessig oder Toluol. Wird von verdünnter Schwefelsäure selbst bei 150° nicht angegriffen.

Thioformotoluid $C_8H_9NS = C_7H_7.NH.CHS$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 5 Thln. Formotoluid mit 3 Thln. P_2S_5 auf höchstens 120° (SENIER, *B.* 18, 2293). Man behandelt das Produkt mit verdünnter kalter Natronlauge und fällt die filtrirte Lösung mit HCl. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—96°. Löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in H_2S, CS_2 und Methenylditolylamidin. Koncentrirte Natronlauge bewirkt, in der Wärme, Abspaltung von o-Toluidin und Ameisensäure. Liefert beim Erhitzen auf 190° die Verbindung $C_{16}H_{16}N_2S$.

Verbindung $C_{16}H_{16}N_2S$. *Bildung.* Bei 7stündigem Erhitzen von o-Thioformotoluid, im Rohr, auf 190° (SENIER, *B.* 18, 2297). $2C_7H_7.NH.CHS = C_{16}H_{16}N_2S + H_2S$. Man wäscht das Produkt mit Alkohol und krystallisirt es aus Alkohol um. — Nadeln. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser.

Acettoluid $C_9H_{11}NO = C_7H_7.NH.C_2H_3O$. Lange Nadeln. Monokline Krystalle (LEHMANN, *J.* 1882, 369). Schmelzp.: 107°. Siedep.: 296°. 1000 Thle. Wasser von 19° lösen 8,6 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 77). Wird von $KMnO_4$ zu Acetyl-o-Amidobenzoësäure oxydirt. Liefert mit PCl_5 ein unbeständiges Imidchlorid $CH_3.CCl:N.C_7H_7$.

Dichloracettoluid $C_9H_9Cl_2NO = C_7H_7.NH.C_2HCl_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln von saurem, malonsaurem o-Toluidin mit PCl_5 (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2987). Man zieht das gebildete Toluid durch Kochen mit verd. HCl aus. — Nadeln (aus Alkohol). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Trichloracettoluid $C_9H_8Cl_3NO = C_7H_7.NH.CO.CCl_3$. *Bildung.* Aus Perchloraceton und o-Toluidin (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 215). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 66—67°. Verflüchtigt sich bei 215°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Thioacettoluid $C_9H_{11}NS = C_7H_7.NH.CS.CH_3$. Schmelzp.: 67—68° (WALLACH, *B.* 13, 529).

Aethylisothioacettoluid $C_{11}H_{15}NS = C_2H_5S.C(CH_3):N(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Thioacettoluid, Natriumalkoholat und Aethylbromid (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 147). — Gelbliche, aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 261—262°. Fast unlöslich in Wasser.

Acetchlortoluid $C_9H_{10}ClNO = C_7H_6Cl.NH.C_2H_3O$. 1. a-m-Chlorderivat. *Bildung.* Beim Chloriren von o-Acettoluid (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 317). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 140°.

2. p-Chlorderivat. Blättchen. Schmelzp.: 139—140° (ENGELBRECHT, *B.* 7, 797). Schmelzp.: 130—131° (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 19, 2441). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether.

Acet-m-Bromtoluid $C_9H_{10}BrNO = C_7H_6Br.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Bromiren von o-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 162). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Leicht löslich in Alkohol.

Acetdibromjodtoluid $C_9H_8Br_2JNO = C_7H_4Br_2J.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Dibromjodtoluidin und Acetylchlorid (WROBLEVSKY, *A.* 192, 211). — Kleine Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 121°.

Acetnitrotoluid $C_9H_{10}N_2O_3 = C_7H_6(NO_2).NH.C_2H_3O$. 1. Acet-o-Nitrotoluid. *Bildung.* Aus o-Nitro-o-Toluidin und Essigsäureanhydrid bei 150° (CUNERTH, *A.* 172, 226). — Prismen. Schmelzp.: 155,5°; 157,5—158° (ULLMANN, *B.* 17, 1959). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. Acet-m-Nitrotoluid. *Bildung.* Beim Eintragen von o-Acettoluid in Sal-

petersäure von 45° B. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 345). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 196—197°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol.

3. Acet-m-Nitrotoluid s. S. 319.

4. Acet-p-Nitrotoluid. *Bildung.* Aus p-Nitro-o-Toluidin und Essigsäureanhydrid (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 269). — Gelblichweifse Nädelchen. Schmelzp.: 150—151°.

Methylacettoluid $C_{10}H_{13}NO = C_7H_7.N(CH_3).C_2H_3O$. Schmelzp.: 55—56°. Siedep.: 260° (NÖLTING, *B.* 11, 2279). Siedep.: 250—251° (REINHARDT, STÄDEL, *B.* 16, 30).

Aethylacettoluid $C_{11}H_{15}NO = C_7H_7.N(C_2H_5).C_2H_3O$. Siedep.: 254—256° (REINHARDT, STÄDEL, *B.* 16, 31).

o-Tolylcarbaminsäure $C_8H_9NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2H$. **Aethylester** (o-Tolylurethan) $C_{10}H_{13}NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und o-Toluidin; bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf o-Toluylisonitrilchlorid $CH_3.C_6H_4.N.CCl_2$ (LACHMANN, *B.* 12, 1349). — Krystalle. Schmelzp.: 46° (L.); 42° (COSACK, *B.* 12, 1450; 13, 1090); 45—46° (NEVILE, WINTHER, *B.* 12, 2324). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Ligroïn.

Isobutylester $C_{12}H_{17}NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2.C_4H_9$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureisobutylester und o-Toluidin (MYLIUS, *B.* 5, 974). — Oel. Wird bei — 10° nicht fest. Siedet bei 275—280°, dabei zum Theil in Tolylcarbimid und Isobutylalkohol zerfallend.

o-Tolylcarbimid (o-Tolylisocyanat) $C_8H_7NO = C_7H_7.N.CO$. *Bildung.* Aus Tolylcarbaminsäureäthylester und P_2O_5 (GIRARD, *B.* 6, 445). — Flüssig. Siedep.: 186°. Riecht heftig. Wird durch wenig Triäthylphosphin in eine feste, polymere Modifikation übergeführt (NEVILE, WINTHER).

o-Tolylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_7H_7)$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185° (COSACK, *B.* 13, 1089). Leicht löslich in Alkohol und Aether, mäfsig leicht in heifsem Wasser, gar nicht in kaltem.

Phenyltolylharnstoff $C_{14}H_{14}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Carbophenyl-o-Tolylimid mit verdünntem Weingeist (HUHN, *B.* 19, 2410). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 212°.

Di-o-Tolylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O = CO(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus o-Toluidin und $CO.Cl_2$ oder durch Erhitzen von o-Toluidin mit Harnstoff (GIRARD, *B.* 6, 444). Bei der Einwirkung von Wasser oder alkoholischem Kali auf o-Toluylisonitrilchlorid $CH_3.C_6H_4.NCCl_2$ (LACHMANN, *B.* 12, 1349). Beim Erhitzen von salzsaurem o-Toluidin mit Cyanamid auf 100° (BERGER, *B.* 12, 1859). Aus o-Tolylcarbimid $CO.NC_7H_7$ und Wasser (NEVILE, WINTHER, *B.* 12, 2325). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 243° (N., W.); 250° (L.); 256° (BARR, *B.* 19, 1769). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol, leichter in Nitrobenzol. Sublimirt leicht. Beim Erhitzen, im Rohr, auf 310°, entstehen CO_2 und o-Toluidin (BARR).

Ditolylparabansäure $C_{17}H_{14}N_2O_3 = CO\left\langle\begin{matrix}N.C_7H_7.CO\\N.C_7H_7.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Oxalylditolylguanidin mit koncentrirter Salzsäure (BERGER, *B.* 12, 1856). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 202,5—203,5°.

Oxalylditolylguanidin $C_{17}H_{15}N_3O_2 = NH.C\left\langle\begin{matrix}N.C_7H_7.CO\\N.C_7H_7.CO\end{matrix}\right.$. Beim Uebergiefsen von Ditolylguanidincyanid mit verdünnter Salzsäure (BERGER, *B.* 12, 1856). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 206—207,5°.

Oxalyltritolylguanidin $C_{24}H_{21}N_3O_2 = C_7H_7.N.C\left\langle\begin{matrix}N.C_7H_7.CO\\N.C_7H_7.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Versetzen einer koncentrirten alkoholischen Lösung von Tritolylguanidincyanid mit koncentrirter Salzsäure (BERGER, *B.* 12, 1858). — Gelbe, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in CS_2, schwer in Aether. Liefert, beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure, Ditolylparabansäure.

Tolylcarbaminthiosäure $NH(C_7H_7).CO.SH$. **Methylester** $C_9H_{11}NSO = NH(C_7H_7).CO.SCH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl mit 20procentiger Schwefelsäure auf 130—140° (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1317). $N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).SCH_3 + H_2O = C_9H_{11}NSO + C_7H_7.NH_2$. — Blättchen. Schmelzp.: 70°.

Aethylester $C_{10}H_{13}NSO = NH(C_7H_7).CO.S.C_2H_5$. *Bildung.* Aus $N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).S.C_2H_5$ und verd. H_2SO_4 (W., B.). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 66°.

o-Tolylthiourethan $C_{10}H_{13}NSO = C_7H_7.N.C(SH).OC_2H_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von (3 Thln.) o-Tolylsenföl mit (4 Thln.) absolutem Alkohol auf 130° (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 161). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. — Ag. $C_{10}H_{12}NSO$. Weifser Niederschlag, unlöslich in NH_3.

Der **Methyläther** $C_7H_7N.C(SCH_3)(OC_2H_5)$ und **Aethyläther** $C_7H_7N.C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$ werden aus dem Silbersalze des Tolylthiourethans mit CH_3J, resp. C_2H_5J bereitet. Es sind Oele, die nicht ganz ohne Zersetzung oberhalb 250° sieden.

Tolylcarbamindithiosäure $NH(C_7H_7).CS.SH$. **Aethylester** $C_{10}H_{13}NS_2 = NH(C_7H_7).CS.S.C_2H_5$. *Bildung.* Aus $N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).S.C_2H_5$ und CS_2 bei 160° (WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1317). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 72°.

Aethylenester $C_{10}H_{11}NS_2 = \overline{CS.N(C_7H_7).C_2H_4}$ (S). *Bildung.* Aus $N(C_7H_7).\overline{C.N(C_7H_7).C_2H_4}$ (S). und CS_2 bei 200° (W., B.). — Schmelzp.: 129°.

Jodmethylat $C_{10}H_{11}NS_2.CH_3J$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (W., B.). Liefert beim Behandeln mit Kali den Ester der Tolylcarbaminthiosäure $\overline{CO.N(C_7H_7).C_2H_4}$ (S) und beim Behandeln mit o-Toluidin den Aether $N(C_7H_7).\overline{C.N(C_7H_7).C_2H_4}$ (S).

o-Tolylsenföl $C_7H_7.N.CS$. *Bildung.* Beim Kochen von Ditolylthioharnstoff mit rauchender Salzsäure (GIRARD, *B.* 6, 445). — *Darstellung.* Durch Erhitzen von o-Ditolylthioharnstoff mit 2—3 Thln. Phosphorsäurelösung (HOFMANN, *B.* 15, 986). Man kocht 10 Min. lang und setzt dem Gemisch, vor dem Destilliren mit Wasser, Salzsäure zu (MAINZER, *B.* 16, 2017). — Flüssig. Siedep.: 239°.

o-Tolylsenfölglykolid $C_{10}H_9NSO_2 = C_7H_7.N.C\langle{}^{S.CH_2}_{O.CO}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von o-Tolylsenföl mit Chloressigsäure und etwas Alkohol auf 150° (VÖLTZKOW, *B.* 13, 1579). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in CO_2, o-Toluidin und Thioglykolsäure.

o-Tolylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus o-Tolylsenföl und NH_3 (STAATS, *B.* 13, 136). — Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer in Aether.

Aethyl-o-Tolylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus o-Tolylsenföl und Aethylamin (STAATS). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether.

Diäthyltolylthioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = N(C_2H_5)_2.CS.NH.C_7H_7$. *Bildung.* Aus Diäthylamin und o-Tolylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3038). — Glasglänzende Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Liefert, beim Kochen mit Anilin, Diäthylamin, o-Toluidin und Thiocarbanilid.

Phenyl-o-Tolylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und Toluidin (GIRARD). Aus o-Tolylsenföl und Anilin (STAATS, *B.* 13, 137). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 139° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Salzsäure in Anilin, o-Toluidin, Phenylsenföl und o-Tolylsenföl (MAINZER, *B.* 15, 1419).

Methylphenyltolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = N(CH_3)(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Methylanilin und o-Tolylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 3035). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 121°. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Methylanilin, o-Toluidin und Thiocarbanilid.

Di-o-Tolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus o-Toluidin, CS_2 und Alkohol (GIRARD, *B.* 4, 985). — Nadeln. Schmelzp.: 165° (G.); 158° (BERGER, *B.* 12, 1854); 156°. Siedep.: 216—218° (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2301). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in o-Toluidin und Thiocarbanilid (GEBHARDT, *B.* 17, 3045).

Alkylderivate: W. WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1316. Durch Erhitzen von Ditolylthioharnstoff mit Alkyljodiden entstehen die Hydrojodide des alkylirten Ditolylthioharnstoffs. Die freien Alkylderivate zerfallen, bei der Destillation, in Mercaptane und Carboditolylimid. Beim Erhitzen mit CS_2 auf 160° liefern sie Tolyldithiocarbaminsäureester und beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf 130—140° die Ester der Tolylcarbaminthiosäure.

Methyläther (Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl) $C_{16}H_{18}N_2S = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).S.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 60°.

Aethyläther $C_{17}H_{20}N_2S = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).S.C_2H_5$ Nadeln. Schmelzp.: 51°.

Aethylenäther $C_{17}H_{18}N_2S = N(C_7H_7).\overline{C.N(C_7H_7).C_2H_4}$ (S). Blättchen. Schmelzp.: 91°. Unzersetzt flüchtig.

op-Ditolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus o-Tolylsenföl und p-Toluidin (GIRARD). — Nadeln. Zerfällt durch heifse Salzsäure in p-Toluidin und o-Tolylsenföl.

Oxaltoluidsäure $C_9H_9NO_3 + H_2O = NH(C_7H_7).C_2O_2.OH + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 30 g Kaliummonoäthyloxalat mit 25 ccm o-Toluidin auf 180—190° (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 7, 234). Man zieht das Produkt mit Wasser aus, übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Feine Nadeln (aus Wasser). Die wasserhaltige Säure schmilzt nicht unzersetzt bei 136—137°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwieriger in $CHCl_3$ und Aether. Entwickelt, bei der trocknen Destillation, o-Toluidin. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Indol. Auch bei der trocknen Destillation ihres Baryumsalzes entsteht Indol, neben o-Ditolylharnstoff $CO(NH.C_7H_7)_2$. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Schwer lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln, schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Perlmutterglänzende Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Tolyloxamid $C_9H_{10}N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxatoluid, NH_3 und o-Toluidin, beim Abdampfen von Toluidincyanid mit Eisessig (BLADIN, *Bl.* 41, 129). $C_{16}H_{18}N_4 + 2H_2O = C_9H_{10}N_2O_2 + C_7H_7.NH_2 + NH_3$. — Sublimirbar.

Oxatoluid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Siehe Tolyloxamid (BLADIN). Beim Erhitzen von 13,6 g Diäthyloxalat mit 20 g o-Toluidin (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 7, 233). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 210° (L. WEISS, *N. Handw.* 4, 957); 188—190° (MAUTHNER, SUIDA). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Anilin. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Indol.

o-**Malontoluidsäure** $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_7).CO.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Wie p-Malontoluidsäure (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2973). — Lange Nadeln. Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 138—143°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grünblaue Prismen.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$. Lange, schmale Säulen (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 73—74° (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2975).

o-**Tolylsuccinaminsäure** $C_{11}H_{13}NO_3 = C_7H_7.NH.C_4H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Tolylsuccinimid mit Barytwasser (BECHI, *B.* 12, 322). — Nadeln. Schmelzp.: 97°. Zerfällt in höherer Temperatur in Wasser und o-Tolylsuccinimid. — $Ba(C_{11}H_{12}NO_3)_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Körnige Masse.

o-**Tolylsuccinimid** $C_{11}H_{11}NO_2 = C_7H_7.N.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von o-Toluidin mit Bernsteinsäure (MICHAEL, *B.* 10, 579). — Krystallbüschel. Schmelzp.: 75°. Siedet unzersetzt bei 338—340° bei 733 mm (BECHI, *B.* 12, 25, 321). In Wasser leicht löslich. Wird von $KMnO_4$ zu Oxysuccinyl-p-Amidobenzoësäure oxydirt.

o-**Tolylsuccinamid** $C_{11}H_{14}N_2O_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Tolylsuccinimid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BECHI). — Blättchen. Schmelzp.: 160°.

o-**Succintoluid** $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Bernsteinsäure mit 2 Mol. o-Toluidin und Entfernen des gleichzeitig entstandenen Tolylsuccinimids durch Ausziehen mit Wasser (BECHI). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Zerfällt beim Erhitzen in o-Toluidin und Tolylsuccinimid. In Wasser sehr wenig löslich, ziemlich leicht in Alkohol.

o-**Toluolsulfonsäuretoluid** $C_{14}H_{15}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_6H_4.CH_3)$. Schmelzp.: 134° (MÜLLER, *B.* 12, 1348).

Toluid des Perchlormethylmercaptans $C_8H_8Cl_3NS = CCl_3.S.NH.C_7H_7$. *Bildung.* Aus Perchlormethylmercaptan und o-Toluidin (RATHKE, *B.* 19, 396). — Flüssig. Versetzt man die ätherische Lösung von $C_8H_8Cl_3NS$ mit 1 Mol. alkoholischem Kali, so entsteht die **Verbindung** $\overline{CCl_2.S.N}.C_7H_7$, die sich bei 134° bräunt und dann unter Zersetzung schmilzt.

o-**Tolylglycin** $C_9H_{11}NO_2 = C_7H_7.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 15—20 Minuten langem Kochen von o-Toluidin mit Chloressigsäure und Wasser (STAATS, *B.* 13, 137). — Speerförmige Krystalle. Schmelzp.: 149—150° (STAATS; EHRLICH, *B.* 16, 204). Blättchen (COSACK, *B.* 13, 1091). Reducirt, in der Wärme, Silberlösung unter Spiegelbildung. — Das Kupfersalz $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$ bildet lange, blaugrüne Nadeln (COSACK).

o-**Tolylglycintoluid** $C_{16}H_{18}N_2O = C_7H_7.NH.CH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Bei halbstündigem Kochen von 1 Mol. Chloressigester mit 2 Mol. o-Toluidin (EHRLICH, *B.* 16, 205). Man erwärmt das Podukt mit Salzsäure und giefst es dann in Wasser. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Salzsäure (zuletzt mit Wasser) gereinigt. — Speerförmige Krystalle. Schmelzp.: 91—92°. Unlöslich in Wasser und Salzsäure, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tolylhydantoïn $C_{10}H_{10}N_2O_2 = \begin{array}{l} NH\text{——}O\text{——}\urcorner \\ CO.N(C_7H_7).CH_2.CO \end{array}$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Harnstoff und o-Tolylglycin auf 180° (EHRLICH,

B. 16, 742). — Strohgelbe, abgerundete Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, Eisessig und kalter Salzsäure, sehr leicht in heifsem Alkohol. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, in Tolylhydantoïnsäure über, welche aber, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Tolylhydantoïn zerfällt.

Ditoluidoessigsäure $C_{16}H_{18}N_2O_2 = (NH.C_7H_7)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichloressigsäure mit (4 Mol.) o-Toluidin auf 100° (P. MEYER, *B.* 16, 925). Man erwärmt, bis die Masse mit gelben Krystallen durchsetzt ist, laugt dieselbe mit warmem Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. — Gelbliche, durchsichtige Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 239—240°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Säuren und Basen. — $Ag.C_{16}H_{17}N_2O_2 + 2AgNO_3$. Flockige Masse.

α-Toluidopropionsäure $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_7).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln des Amids dieser Säure mit HCl (TIEMANN, STEPHAN, *B.* 15, 2039). — Krystallinische Masse.

Amid $C_{10}H_{14}N_2O = CH_3.CH(NH.C_7H_7).CO.NH_2$. *Bildung.* Durch Behandeln des Nitrils mit Vitriolöl, in der Kälte, wie bei α-Anilidopropionsäureamid (TIEMANN, STEPHAN). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 125°.

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_7).CN$. *Bildung.* Beim Digeriren von Aldehydhydrocyanid $CH_3.CH(OH).CN$ mit o-Toluidin (TIEMANN, STEPHAN). — Schmelzp.: 72—73°.

o-Toluidobrenzweinsäureimid $C_{12}H_{14}N_2O_2 = NH(C_7H_7).C(CH_3)\langle{CH_2.CO \atop CO.NH}$. *Bildung.* Aus Acetessigsäureäthylester, (1 Mol.) KCN und (1 Mol.) HCl entsteht der Ester $CH_3.C(OH)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5$, der durch 15stündiges Digeriren mit (1 Mol.) o-Toluidin bei 90° den Ester $CH_3.C(NH.C_7H_7)(CN).CH_2.CO_2.C_2H_5$ liefert. Dieser löst sich in Vitriolöl; aus der Lösung wird durch Soda ein Oel gefällt, das sich in koncentrirter Salzsäure löst, unter Abscheidung von Toluidinhydrochlorid. Man verdunstet das Filtrat, kocht den Rückstand mit Sodalösung (um Toluidin zu entfernen) und fällt dann den Rückstand durch Essigsäure (SCHILLER, *B.* 18, 1050). — Nadeln. Schmelzp.: 181°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. — Verbindet sich mit Säuren und Basen.

Anhydroformaldehyd-o-Toluidin $C_8H_9N = CH_3.C_6H_4.N:CH_2$. *Bildung.* Aus rohem o-Formaldehyd und o-Toluidin (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* 18, 3307). — Oel.

Toluidincyanid $C_{16}H_{18}N_4 = (C_7H_7.NH_2.CN)_2 = {C_7H_7.NH.C:NH \atop C_7H_7.NH.C:NH}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von o-Toluidin (BLADIN, *Bl.* 41, 128). — Glänzende Nadeln. Verhält sich gegen Essigsäure wie die isomere p-Toluidinverbindung. — $C_{16}H_{18}N_4.2HCl$. Kleine, rechtwinklige Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $C_{16}H_{18}N_4.2HNO_3$. Kleine, rechtwinkelige Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Carbophenyl-o-Tolylimid $C_{14}H_{12}N_2 = N(C_6H_5).C.N(C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Eintragen von HgO in ein warmes Gemisch aus Phenyl-o-Tolylthioharnstoff und Benzol (HUHN, *B.* 19, 2410). — Syrup, der allmählich zu einer bei 71° schmelzenden, glasartigen Masse erstarrt. Leicht löslich in Benzol, wenig in Aether.

b. m-Toluidin $CH_3.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Durch Reduktion von m-Nitrotoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 83). — *Darstellung.* Man löst m-Nitrobenzylidenchlorid $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$ in Alkohol, setzt ziemlich viel Salzsäure hinzu und trägt allmählich Zinkstaub ein, (oder stellt Zinkplatten hinein – EHRLICH, *B.* 15, 2011) doch so, dass die Temperatur nicht über 12° steigt. Wird die alkoholische Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt, so erwärmt man und unterhält 2 Stunden lang eine kräftige Wasserstoffentwicklung, um alle gechlorte Base zu reduciren (WIDMANN, *B.* 13, 677). — Nach STEINER und VIENNE (*Bl.* 35, 429) entsteht bei dieser Dartstellungsweise (auch bei Anwendung von Natriumamalgam, Zinn und Salzsäure oder elektrolytischem Wasserstoff, an der Stelle von Zinkstaub und HCl) ein gelber, in Alkohol löslicher Körper $C_{14}H_{13}N_2ClO_2$. Die Bildung dieses Körpers wird vermieden, wenn man das Gemenge von Nitrobenzylidenchlorid, HCl und Zn nicht eher erwärmt, als bis alles Chlorid reducirt worden ist (WIDMANN, *Bl.* 36, 216; HARZ, *B.* 18, 3398).

Nachweis und Trennung vom o-Toluidin. Man bindet die Basen an HCl, scheidet das meiste o-Salz durch Krystallisation ab und führt die Basen der Mutterlauge in Dimethylderivate über. Letztere werden fraktionnirt, oder: durch Behandeln der salzsauren Salze mit Natriumnitrit wird das schwer lösliche salzsaure Nitrosodimethyl-m-Toluidin dargestellt (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1802).

Flüssig. Wird bei — 13° nicht fest. Siedep.: 197°. Spec. Gew. = 0,998 bei 25°. Die Lösung der Base in $H_2SO_4.H_2O$ färbt sich auf Zusatz einer Lösung von CrO_3 in $H_2SO_4.H_2O$ blos gelbbraun. Setzt man zu der Lösung von m-Toluidin in $H_2SO_4.H_2O$ etwas Salpetersäure, so entsteht sehr bald eine dunkelrothe Färbung. Eine ätherische Lösung der Base, mit dem gleichen Volumen Wasser und einigen Tropfen klarer Chlorkalklösung versetzt, giebt eine trübe, bräunlichgelbe Wasserschicht und eine röthlich schimmernde Aetherschicht. Die abgehobene ätherische Schicht, mit dem gleichen Volumen Wasser und einem Tropfen verdünnter H_2SO_4 versetzt, liefert eine schwach violette Färbung der unteren Schicht (LORENZ, *A.* 172, 180). — Ein Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali giebt mit m-Toluidin eine bei 219° schmelzende und in hellgelben Nadeln sublimirende Verbindung (BARSILOWSKY, *B.* 11, 2155).

Salze: LORENZ, *A.* 172, 181. — $C_7H_9N.HCl$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 12° lösen 96,30 Thle.; 100 Thle. Weingeist (von 94 %) lösen bei 9° 61,91 Thle. Salz. — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, feine Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser (WIDMANN). — $C_7H_9N.HJ + BiJ_3$ (KRAUT, *A.* 210, 323). — $C_7H_9N.HNO_3$. Grofse, rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 15,5° lösen 16,42 Thle.; 100 Thle. Alkohol (94 %) lösen bei 15° 46,09 Thle. Salz. — $(C_7H_9N)_2.H_2SO_4$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 14° lösen 6,25 Thle.; 100 Thle. Weingeist (94 %) lösen bei 15° 0,41 Thle.

Neutrales Oxalat $(C_7H_9N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen, sehr unbeständig. Verliert, beim Waschen mit Aether, Toluidin und geht beim Abdampfen mit Alkohol in das zweidrittelsaure Salz $(C_7H_9N)_3(C_2H_2O_4)_2$ über. Dieses bildet rhombische Blättchen; 100 Thle. Wasser von 15° lösen 1,45 Thle. dieses zweidrittelsauren Salzes; 100 Thle. Alkohol (94 %) lösen bei 14° 0,96 Thle.; 100 Thle. Aether bei 15,5° 0,128 Thle. Salz. — Das Dioxalat $C_7H_9N.C_2H_2O_4$ bildet Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 2,65 Thle.; 100 Thle. Alkohol (94 %) lösen bei 15° 1,77 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 15° 0,130 Thle. Salz. — $(C_7H_9N)_4.4HCN.Fe(CN)_2$ (EISENBERG, *A.* 205, 270).

p-Chlortoluidin $C_7H_8ClN = CH_3.C_6H_3Cl.NH_2$ ($CH_3 : NH_2 : Cl = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Aus p-Chlor-m-Nitrotoluol (GATTERMANN, KAISER, *B.* 18, 2601; GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 19, 2442; vgl. ENGELBRECHT, *B,* 7, 797). — Dünne Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 29—30°; Siedep.: 230° (G., K.). Sehr flüchtig. — $C_7H_8ClN.HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser theilweise zerlegt.

Trichlortoluidin $C_7H_6Cl_3N = CH_3.C_6HCl_3.NH_2$ ($CH_3 : Cl : NH_2 : Cl : Cl = 1:2:3:4:6$ oder 1:2:6:4:5). *Bildung.* Aus α-Trichlornitrotoluol (Schmelzp.: 88,5°) mit Zinn und Salzsäure (SCHULTZ, *A.* 187, 278). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 91° (SCH.): 94—95° (SEELIG, *B.* 18, 423). Färbt sich bei einigem Stehen rosa; die Färbung verschwindet auf Zusatz von viel Alkohol.

Das **Benzoylderivat** schmilzt bei 213° (SCHULTZ).

Bromtoluidin $C_7H_8BrN = CH_3.C_6H_3Br.NH_2$. 1. (a-)o-Brom-m-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br = 1:3:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von m-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 172). Durch Reduktion von (a-)o-Brom-m-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 969). — Krystalle. Schmelzp.: 78,4—78,8° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 962). Siedep.: 240°. Giebt mit Aethylnitrit o-Bromtoluol. Lässt sich in p-Dibromtoluol überführen. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Prismen.

Vielleicht ist dieses Bromtoluidin identisch mit demjenigen, welches HÜBNER und ROOS (*B.* 6, 801) durch Reduktion von nitrirtem o-Bromtoluol erhielten. Dasselbe war flüssig. Das salzsaure Salz bildete rhombische Täfelchen; 1 Thl. löste sich in 31,84 Thln. Wasser von 16,5°. — Vom salpetersauren Salze (kleine rhombische Tafeln) löste sich 1 Thl. in 79,36 Thln. Wasser von 19°. — Das Sulfat war sehr wenig löslich in Wasser.

2. Symmetrisches m-Bromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Aus symmetrischem m-Brom-m-Nitrotoluol (WROBLEVSKY, *A.* 192, 203). — Schmelzp.: 35—36° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). Siedep.: 255—260°. Spec. Gew. = 1,1442 bei 19°. Giebt mit Natriumamalgam m-Toluidin. Bleibt lange flüssig.

$C_7H_8BrN.HCl$. Tafeln. — $C_7H_8BrN.NHO_3$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 2,49 Thle. Salz. — $(C_7H_8BrN)_2.H_2SO_4$. Tafeln.

3. p-Bromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Durch Reduktion von m-Nitro-p-Toluol. — Prismen. Schmelzp.: 67° (WROBLEVSKY, *A.* 168, 177); 75° (HÜBNER, ROOS, *B.* 6, 800); 30,6—32° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 972).

Dibromtoluidin $C_7H_7Br_2N = CH_3.C_6H_2Br_2.NH_2$. 1. o-Dibromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1 : 3 : 5 : 6$). *Bildung.* Durch Bromiren von (s-)m-Toluidin. Durch Reduktion von o-Dibrom-m-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 83—85°; 86,4°. Giebt mit Aethylnitrit (v-)o-Dibromtoluol.

2. (s-)m-Dibromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Entsteht, neben (v-)m-Dibrom-m-Toluidin, beim Bromiren von m-Acettoluid. Man trennt beide

Dibromtoluidine durch Alkohol, in welchem das s-Derivat viel weniger löslich ist, als das v-Derivat. Beim Bromiren von p-Brom-m-Acettoluid u. s. w. (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 971). — Schmelzp.: 74,5—75,5°. Giebt beim Behandeln mit Aethylnitrit (a-)m-Dibromtoluol.

3. (v-)m-Dibromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1 : 2 : 3 : 6$). *Bildung.* Siehe (s-)m-Dibromtoluidin (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 33—35°. Giebt mit Aethylnitrit (v-)m-Dibromtoluol.

4. p-Dibromtoluidin ($CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Dibrom-m-Nitrotoluol (Schmelzp.: 70°) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Schmelzp.: 72,4—73,1°.

5. p-m-Dibromtoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-m-Dibrom-m-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 58—59°.

Tribromtoluidin $C_7H_6Br_3N = CH_3.C_6HBr_3.NH_2$. 1. ($CH_3 : Br : NH_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdämpfen in eine Lösung von salzsaurem m-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 195). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (W.); 100—101,6° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). Schwer löslich in Alkohol. Giebt mit Aethylnitrit Tribromtoluol.

2. ($CH_3 : Br : NH_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5 : 6$). *Bildung.* Durch Bromiren von p-Dibrom-m-Toluidin (Schmelzp.: 73°) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974). — Schmelzp.: 93—94°.

3. ($CH_3 : NH_2 : Br : Br : Br = 1 : 3 : 4 : 5 : 6$). *Bildung.* Durch Bromiren von p-m-Dibrom-m-Toluidin (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 96—96,8°.

Tetrabromtoluidin $C_7H_5Br_4N = CH_3.C_6Br_4.NH_2$ ($CH_3 : NH_2 : Br_4 = 1 : 3 : 2 : 4 : 5 : 6$). *Bildung.* Durch Bromiren von m-Brom-m-Toluidin (Schmelzp.: 35—37°) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975). — Schmelzp.: 223—224°. Nicht sehr löslich in Alkohol.

p-Jodtoluidin $C_7H_8JN = CH_3.C_6H_3J.NH_2$ ($CH_3 : NH_2 : J = 1 : 3 : 4$) (?). *Bildung.* Aus nitrirtem p-Jodtoluol (GLASSNER, *B.* 8, 561). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 188—189°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_7H_8JN.HCl$. Nadeln. — $C_7H_8JN.HNO_3$. Blätter. — $C_7H_8JN.H_2SO_4$. Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

Nitrotoluidin $C_7H_8N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH_2$. 1. o-Nitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 3$) (?). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Acettoluid (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 348). Man zerlegt das Acetylderivat durch Kochen mit Alkohol und der äquivalenten Menge Aetzkali. — Lange, feine, safrangelbe Nadeln. Schmelzp.: 132 bis 134°. Leicht löslich in Säuren, dabei wenig beständige Salze bildend. Giebt mit Aethylnitrit o-Nitrotoluol.

2. (s-)m-Nitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Durch Behandeln von (s-)m-Dinitrotoluol mit alkoholischem Schwefelammonium (STÄDEL, *A.* 217, 199; NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2985). — Gelbrothe oder braunrothe Nadeln. Schmelzp.: 98—98,4° (N., W.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether.

3. (a-)o-Nitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 6$). *Bildung.* Beim Behandeln des entsprechenden Dinitrotoluols ($CH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 6$) mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Wärme (LIMPRICHT, *B.* 18, 1402). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 53°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Liefert mit Aethylnitrit o-Nitrotoluol. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4$. Tafeln. Wenig löslich in Alkohol.

Trinitrotoluidin $C_7H_6N_4O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.NH_2$ ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus Trinitro-m-Kresoläthyläther und koncentrirtem, alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1864). — Kleine Würfel (aus Aether). Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Natron, NH_3 und Barytwasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natronlauge, in NH_3 und Trinitrokresol.

Bromnitrotoluidin $C_7H_7BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).NH_2$. 1. (v-)o-Brom-o-Nitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : Br = 1 : 2 : 3 : 6$). *Bildung.* Siehe das (s-)p-Nitroderivat. — Schmelzp.: 102—103°.

2. m-Brom-o-Nitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : Br : NO_2 = 1 : 3 : 5 : 6$). *Darstellung.* Durch Nitriren von (s-)m-Brom-m-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1945). — Schmelzp.: 87—88°. Giebt mit Aethylnitrit m-Brom-(s-)o-Nitrotoluol.

3. (s-)o-Brom-p-Nitrotoluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 : Br = 1 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Entsteht, neben dem o-Nitroderivat, beim Nitriren von (a-)o-Brom-m-Acettoluid ($CH_3 : NH_2 : Br = 1 : 3 : 6$) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 972). — Dunkelgelbe bis braune Nadeln. Schmelzp.: 179—181°. Lässt sich in p-Dibrom-(s-)Nitrotoluol überführen.

Dibromnitrotoluidin $C_7H_6Br_2N_2O_2 = CH_3.C_6HBr_2(NO_2).NH_2$ ($CH_3 : NH_2 : Br : NO_2 : Br = 1 : 3 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Durch Bromiren von (s-)o-Brom-p-Nitro-m-Toluidin (NEVILE, WINTHER). — Dunkelgelbe bis braune Nadeln. Schmelzp.: 124°.

Methyltoluidin $C_8H_{11}N = C_7H_7.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus m-Toluidin und CH_3J (NÖLTING, *B.* 11, 2279). Man befreit das Produkt durch Ausfällen seiner ätherischen Lösung mit verd. H_2SO_4 vom freien Toluidin und behandelt dann den Rückstand mit Essigsäureanhydrid, welcher das Dimethyltoluidin unangegriffen lässt. — Flüssig. Siedep.: 206—207°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Trinitrokresylmethylnitramin $C_8H_7N_5O_8 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.N(CH_3)(NO_2)$. *Bildung.* Beim Eingiefsen einer Lösung von 1 Vol. Dimethyltoluidin in 2 Vol. Vitriolöl in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48—1,5) (ROMBURGH, *R.* 3, 414). Man kocht die Lösung, unter zeitweiligem Zusatz von Salpetersäure, bis sie gelb geworden ist, und fällt dann mit Wasser. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°. Löslich in Benzol, Aceton, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, wenig löslich in Ligroïn. Entwickelt, beim Kochen mit Sodalösung, Methylamin.

Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus m-Toluidin und Methyljodid oder durch Destillation von Trimethyltoluidinhydrat $C_7H_7.N(CH_3)_3.OH$ (NÖLTING). — Siedep.: 206—208° (N.); 215° (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1797); 208° (REINHARDT, STÄDEL, *B.* 16, 31). — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$; — $(C_9H_{13}N)_2.H_3Fe(CN)_6 + 1^1/_2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1826).

Bromdimethyltoluidin $C_9H_{12}BrN = CH_3.C_6H_3Br.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dimethyl-m-Toluidin und Brom (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1800). — Blättchen. Schmelzp.: 98°; Siedep.: 276°. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol, Ligroïn u. s. w. Das salzsaure Salz giebt mit Natriumnitrit ein Nitrosoderivat. — $(C_9H_{12}BrN)_2.H_4Fe(CN)_6 + 4H_2O$; — $(C_9H_{12}BrN)_2.H_3Fe(CN)_6 + 4^1/_2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825).

Nitrosodimethyltoluidin $C_9H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_3(NO).N(CH_3)_2$. *Darstellung.* Je 10 g Dimethyl-m-Toluidin werden in 20 g Salzsäure und 30 g Wasser gelöst und die Lösung mit der theoretischen Menge Aethylnitrit versetzt. Das ausgeschiedene salzsaure Salz versetzt man mit Soda (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1797). — Grüne Blättchen. Schmelzp.: 92°. Die Lösungen in Aether, Benzol u. s. w. sind intensiv grün. Giebt nicht die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Nitrosokresol und Dimethylamin. Wird von $KMnO_4$ zu Nitrodimethyltoluidin oxydirt. Giebt mit Anilin, o-Toluidin u. s. w. tief stahlblaue Doppelverbindungen. — $C_9H_{12}N_2O.HCl$. Hellgelbe bis grüngelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. — $(C_9H_{12}N_2O)_2.H_4Fe(CN)_6 + H_2O$; — $(C_9H_{12}N_2O)_2.H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1825).

Nitrodimethyltoluidin $C_9H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Nitrosodimethyltoluidin mit Chamäleonlösung (WURSTER, RIEDEL). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 84°.

Dinitrodimethyltoluidin $C_9H_{11}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3)_2$. 1. *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Dimethyl-m-Toluidin mit (1 Mol.) Salpetersäure (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1800). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 107°.

2. *Bildung.* Beim Behandeln von Dimethyl-m-Toluidin mit verdünnter Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure. Daneben entsteht etwas der isomeren, bei 107° schmelzenden Verbindung (WURSTER, RIEDEL). — Kleine, gelbe Krystalldrusen. Schmelzp.: 168°. In Alkohol viel schwerer löslich als die bei 107° schmelzende Verbindung.

Trimethyltoluidinhydrat $C_7H_7.N(CH_3)_3.OH$. — $(C_{10}H_{16}NCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Würfel (NÖLTING).

Diäthyltoluidin $C_{11}H_{17}N = C_7H_7.N(C_2H_5)_2$. Siedep.: 227—228° (REINHARDT, STÄDEL, *B.* 16, 31).

Phenyltoluidin $C_{13}H_{13}N = CH_3.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Glühen von (s-)m-Phenylamidokresol $NH(C_6H_5).C_6H_3(CH_3).OH$ mit Zinkstaub (ZEGA, BUCH, *J. pr.* [2] 33, 542). — Röthliches Oel. Siedep.: 300—305°. Die Lösung in Vitriolöl wird durch etwas HNO_3 intensiv grün gefärbt.

m-**Ditolylamin** $C_{14}H_{15}N = NH(C_7H_7)_2$. Hellgelbes, dickflüssiges Oel. Siedep.: 319 bis 320°. Mit Wasserdämpfen flüchtig (COSACK, *B.* 13, 1091). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acettoluid $C_9H_{11}NO = C_7H_7.NH(C_2H_3O)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 65,5°. Siedep.: 303°. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 0,44 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 83).

Dichloracettoluid $C_9H_9Cl_2NO = C_7H_7.NH.C_2HCl_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln von saurem malonsaurem m-Toludin mit PCl_5 (RÜGHEINER, HOFFMANN, *B.* 18, 2988). Man entfernt die Beimengungen durch koncentrirte Salzsäure und krystallisirt das Ungelöste aus Wasser um. — Seideglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 98—100°. Sublimirbar.

Acet-p-Chlortoluid $C_9H_{10}ClNO = CH_3.C_6H_3Cl.NH(C_2H_3O)$. Lange, seideglänzende

Nadeln. Schmelzp.: 96° (GATTERMANN, KAISER, *B.* 18, 2601; GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 19, 2442; vgl. ENGELBRECHT, *B.* 7, 798).

Acettrichlortoluid $C_9H_8Cl_3NO = CH_3.C_6HCl_3.NH(C_2H_3O)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190—191° (SCHULTZ, *A.* 187, 279).

Acetbromtoluid $C_9H_{10}BrNO = CH_3.C_6H_3Br.NH(C_2H_3O)$. 1. Symmetrisches ($CH_3:NH_2:Br = 1:3:5$). *Bildung.* Durch Kochen von (s-)m-Bromtoluidin mit Eisessig (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 964). — Schmelzp.: 167—168°.

2. p-Brom-m-Acettoluid ($CH_3:NH_2:Br = 1:3:4$). Schmelzp.: 113,7—114,6° (NEVILE, WINTHER).

Acetdibromtoluid $C_9H_9Br_2NO = CH_3.C_6H_2Br_2.NH(C_2H_3O)$. 1. o-Dibromacettoluid ($CH_3:NH_2:Br:Br = 1:3:5:6$). *Bildung.* Durch Bromiren von Acet-(s-)m-Bromtoluid (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 204—205°.

2. (s-)m-Dibromacettoluid ($CH_3:NH_2:Br:Br = 1:3:4:6$). Schmelzp.: 168—168,6° (NEVILE, WINTHER).

3. (m-)p-Dibromacettoluid ($CH_3:NH_2:Br:Br = 1:3:4:5$). Schmelzp.: 162—163° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 975).

4. p-Dibromacettoluid ($CH_3:Br:NH_2:Br = 1:2:3:5$). Schmelzp.: 144—154° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 974).

Acettribromtoluid $C_9H_8Br_3NO = CH_3.C_6HBr_3.NH(C_2H_3O)$. 1. ($CH_3:Br:NH_2:Br:Br = 1:2:3:5:6$). *Darstellung.* Durch Bromiren von p-Dibrom-m-Acettoluid (Schmelzp.: 144°) (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 179—181°.

2. ($CH_3:NH_2:Br_3 = 1:3:4:5:6$). *Darstellung.* Durch Bromiren von (m-)p-Dibrom-m-Acettoluid (NEVILE, WINTHER). — Nadeln. Schmelzp.: 171—173°.

Acetnitrotoluid $C_9H_{10}N_2O_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$. a. p-Nitroderivat(?). *Bildung.* Beim Eintragen von m-Acettoluid in Salpetersäure (45° B.) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 348). — Kleine rhombische Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102°.

b. (a-)o-Nitroderivat ($CH_3:NH:NO_2 = 1:3:6$). Nadeln. Schmelzp.: 136° (LIMPRICHT, *B.* 18, 1402). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Methylacettoluid $C_{10}H_{13}NO = C_7H_7.N(CH_3).C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Methyl-m-Toluidin und Essigsäureanhydrid (NÖLTING u. a., *B.* 11, 2279). — Schmelzp.: 66°. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether.

Acet-m-Ditolylamin $C_{16}H_{17}NO = N(C_7H_7)_2(C_2H_3O)$. Tafeln. Schmelzp.: 43°. Siedep.: 324° (bei 300 mm?) (COSACK, *B.* 13, 1092). Leicht löslich in Alkohol und Aether, scheidet sich aber aus diesen Lösungsmitteln flüssig ab.

m-Tolylurethan $C_{10}H_{13}NO_2 = NH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. Bleibt bei —47° flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether (COSACK, *B.* 13, 1090).

m-Tolylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus salzsaurem m-Toluidin und KCNO (COSACK, *B.* 12, 1450; 14, 1090). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 142°.

Di-m-Tolylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O = CO(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus m-Toluidin und Chlorameisenester (COSACK, *B.* 13, 1090). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol.

m-Tolylthiourethan $C_{10}H_{13}NSO = N(C_7H_7).C(SH).OC_2H_5$. *Darstellung.* Wie die entsprechende o-Verbindung (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 171). — Gleicht der isomeren p-Verbindung. Schmelzp.: 67—68°. — $Ag.C_{10}H_{12}NSO$. Niederschlag.

Aethyläther $C_{12}H_{17}NSO = N(C_7H_7).C(SC_2H_5).OC_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz $Ag.C_{10}H_{12}NSO$ und C_2H_5J (L., N.). — Oelig.

m-Tolylsenföl $C_8H_7NS = C_7H_7.N.CS$. *Bildung.* Beim Kochen von Di-m-Tolylharnstoff mit koncentrirter Salzsäure (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 719). — Flüssig. Siedep.: 244° bei 732,2 mm. Schwerer als Wasser. Giebt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 200—230° m-Toluylsäurenitril $CH_3.C_6H_4.CN$.

m-Tolylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus m-Tolylsenföl und Ammoniak (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 719). — Prismen. Schmelzp.: 103°. Mäfsig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Di-m-Tolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Alkohol und CS_2 (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 718). — Nadeln. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, CS_2, kaum in siedendem Wasser.

Oxatoluid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_7H_7)_2$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131° (BLADIN, *Bl.* 41, 130).

m-Malontoluidsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_7).CO.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Wie p-Malontoluidsäure (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2975). — Grofse, glänzende Blätter. Schmelzp.: 99—101°.

m-Toluolsulfonsäure-m-Toluid $C_{14}H_{15}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2NH(C_6H_4.CH_3)$. Schmelzp.: 103° (MÜLLER, *B.* 12, 1349).

Toluylglycin $C_9H_{11}NO_2 = NH(C_7H_7).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von 2 Mol. Toluidin mit 1 Mol. Chloressigsäure (EHRLICH, *B.* 15, 2011). — Feste Masse. — $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Grasgrüne, glänzende Schuppen.

Aethylester $C_{11}H_{15}NO_2 = NH(C_7H_7).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Chloressigester und m-Toluidin, in ätherischer Lösung (EHRLICH). — Flache, sechsseitige Platten. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Salzsäure, sehr schwer in heifsem Wasser.

Toluidincyanid $C_{16}H_{18}N_4 = (C_7H_7.NH_2.CN)_2 = \frac{C_7H_7.NH.C:NH}{C_7H_7.NH.\dot{C}:NH}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von m-Toluidin (BLADIN, *Bl.* 41, 129). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 200°. Verhält sich gegen Eisessig wie die isomere p-Toluidinverbindung. — $C_{16}H_{18}N_4.2HCl$. Mikroskopische Nadeln. — $C_{16}H_{18}N_4.2HNO_3$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

c. p-Toluidin $CH_3.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitrotoluol. Beim Erhitzen von salzsaurem Methylanilin auf 350° (HOFMANN, *B.* 5, 720). $C_6H_5.NH.(CH_3).HCl = CH_3.C_6H_4.NH_2.HCl$. Aus jodwasserstoffsaurem Methylanilin entsteht bei gleicher Behandlung flüssiges Toluidin. Entsteht, neben Ditolyloxyd, beim Erhitzen von p-Kresol mit Chlorzinkammoniak auf 300° (BUCH, *B.* 17, 2637). — *Darstellung.* Geht man von reinem p-Nitrotoluol aus, so ist auch das erhaltene Toluidin rein. Da in der Technik aber stets ein mit Nitrobenzol und o-Nitrotoluol mehr oder weniger verunreinigtes p-Nitrotoluol angewendet wird, so haften dem p-Toluidin noch Anilin und o-Toluidin an. Man reinigt das Rohprodukt zunächst durch Destillation, fängt das bei 195—205° Siedende für sich auf und bringt es im Kältegemisch zum Erstarren. Eine Reinigung des festen p-Toluidins erfolgt am besten durch Umkrystallisiren aus Ligroïn (H. MÜLLER, *J.* 1864, 424). — Um p-Toluidin von Anilin zu trennen, löst man 1 Thl. desselben in $^1/_2$ Thl. Oxalsäure und 4 Thln. siedendem Wasser, kühlt die klare Lösung bis auf 80° ab und filtrirt das ausgeschiedene Toluidinoxalat ab (BRIMMEYER, *Z.* 1865, 513). Zur Scheidung des Anilins vom p-Toluidin kann man auch beide Basen in Acetylderivate überführen, 1 Thl. der Letzteren in 4 Thln. Eisessig lösen und 80 Thle. Wasser zugeben. Es fällt dann nur p-Acettoluid aus, das man durch Destillation mit Natronlauge zerlegt (WEITH, MERZ, *B.* 2, 433). — Ist dem p-Toluidin o-Toluidin beigemengt, so bindet man die Base an Oxalsäure und entfernt durch Waschen mit Aether das in Letzterem lösliche o-Toluidinoxalat (ROSENSTIEHL). Trennung des p-Toluidins vom o-Toluidin s. S. 317.

Um Anilin im p-Toluidin zu erkennen, löst man die Base in Aether, giebt ein gleiches Volumen Wasser hinzu und dann tropfenweise Chlorkalklösung. Beim Umschütteln färbt sich der Aether blau, sobald Anilin vorhanden ist (ROSENSTIEHL).

Qantitative Bestimmung des p-Toluidins. Man löst 0,2 g der Base in 80 ccm Aether und fügt eine ätherische Oxalsäurelösung (1,062 g wasserfreie Oxalsäure in 250 ccm Aether) hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. 1 ccm der Oxalsäurelösung entspricht 5 mg p-Toluidin (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [4] 26, 249). Bequemer ist es, überschüssige Oxalsäurelösung zuzusetzen, zu filtriren, das Filtrat zu verdunsten und den Rückstand, nach dem Lösen in wenig Wasser, mit $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zu titriren (LORENZ, *A.* 172, 190).

p-Toluidin krystallisirt aus wässerigem Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 45° (STÄDELER, ARNDT, *J.* 1864, 425), 42,77° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Siedep.: 198° (MUSPRATT, HOFMANN, *A.* 54, 16). Spec. Gew. = 1,046 (RÜDORFF, *B.* 12, 252). Latente Schmelzwärme = 35,789 Cal. (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 162). Elektrisches Leitungsvermögen: BARTOLI, *G.* 15, 401. 1 Thl. löst sich in 285 Thln. Wasser von 11,5° (STÄDELER, ARNDT). — Beim Behandeln eines Toluidinsalzes mit einem Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali entstehen p-Azotoluol und eine isomere Verbindung (Tritoluylentriamin ?). Beim Versetzen von Toluidinsulfat mit $K_2Cr_2O_7$ wird ein Gemenge desselben Tritoluylentriamins und Toluyltritoluyltriamin gefällt, während bei der Oxydation von p-Toluidin mit CrO_3 und Essigsäure nur p-Azotoluol gebildet wird (PERKIN, *Soc.* 37, 546). Bei der trockenen Destillation von schleimsaurem Toluidin entstehen Tolylpyrrol $C_{11}H_{11}N$, Tetrolditolil $C_{18}H_{18}N_2$ und sehr wenig Tetrolditolilhydrat (LICHTENSTEIN, *B.* 14, 933, 2093; KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 152). Während o-Toluidin mit Dichloressigsäure Ditoluidoessigsäure $[NH(C_7H_7)]_2.CH.CO_2H$ liefert, entsteht aus p-Toluidin und Dichloressigsäure zunächst Tolylamidomethyloxindol und aus diesem p-Methylisatin-p-Tolylimid (s. Isatin). Mit Chlorkalk entsteht keine violette Färbung. Die Lösung des p-Toluidins in Schwefelsäure ($H_2SO_4.H_2O$) färbt sich auf Zusatz von CrO_3 (gelöst in $H_2SO_4.H_2O$) nur gelblich (ROSENSTIEHL, *Bl.* 10, 200). Giebt man aber zur Lösung des p-Toluidins in

$H_2SO_4.H_2O$ einen Tropfen Salpetersäure, so entsteht eine blaue Färbung, die nach einer Minute in Violett, Roth und zuletzt in Braun übergeht. Enthält das p-Toluidin Anilin oder o-Toluidin, so entsteht keine blaue, sondern eine blutrothe Färbung (R.).

Salze: MUSPRATT, HOFMANN; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 73.

$C_7H_9N.HCl$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 22,9 Thle. Salz (ROSENSTIEHL, *Bl.* 10, 199); 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 17° 25 Thle. (B., K.). — $(C_7H_9N.HCl)_2.SnCl_4$. Grofse monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 535). — $C_7H_9N.HBr$. Blätter (STÄDEL, *B.* 16, 28). — $C_7H_9N.HJ$. Blätter (STÄDEL). — $C_7H_9N.HJ + BiJ_3$. Glänzende Blättchen (KRAUT, *A.* 210, 324). — $C_7H_9N.HNO_3$. Lange Spiefse; bei raschem Erkalten entstehen grofse rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 23,5° lösen 17,7 Thle.; 100 Thle. Alkohol (89%) lösen bei 20° 42 Thle. Salz. — $(C_7H_9N)_2.H_2SO_4$. Schuppen. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 5,06 Thle.; 100 Thle. Alkohol (84%) lösen bei 23° 1,3 Thle. (B., K.). — $C_7H_9N.H_2SO_4$ (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* 18, 3311). — $(C_7H_9N)_2.H_3PO_4$. Grofse, glänzende Blätter. Aeufserst schwer löslich in H_2O (LEWY, *B.* 19, 1717). Ein Salz $C_7H_9N.H_3PO_4$ existirt nicht (LEWY). — Chloracetat $C_7H_9N.C_2H_3ClO_2$. Nadeln. Schmelzp.: 101—102° (BARALIS, *J.* 1884, 698). — Dichloracetat $C_7H_9N.C_2H_2Cl_2O_2$. Nadeln. Schmelzp.: 135—136° (DUISBERG, *B.* 18, 194); 140—141° (BARALIS). — Trichloracetat $C_7H_9N.C_2HCl_3O_2$. Schmelzp.: 137° (BARALIS). — Trichlorlaktat $C_7H_9N.C_3H_3Cl_3O_3$. Prismen. Schmelzp.: 135° (BARALIS). — Dioxalat $C_7H_9N.C_2H_2O_4$. p-Toluidin bildet mit Oxalsäure nur ein saures Salz. Es krystallisirt in orthorhombischen Prismen (Nadeln). 100 Thle. Wasser von 14° lösen 0,87 Thle.; 100 Thle. Alkohol (84%) lösen bei 22° 0,483 Thle. 1 Thl. löst sich in 6660 Thln. alkoholfreien Aethers (ROSENSTIEHL, *Bl.* 17, 4). — Schleimsaures Toluidin $(C_7H_9N)_2.C_6H_{10}O_8$. Gelbliche Krystalle, löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich leicht. Zerfällt beim Erhitzen in H_2O und Schleimsäuretoluid. — Zuckersaures Toluidin liefert dieselben Destillationsprodukte wie schleimsaures Toluidin (s. S. 331).

Additionsprodukte und Doppelsalze. $[(C_7H_9N)_2.H_2SO_4]_3.HJ.J_4$ (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 386). — $(C_7H_9N)_2.ZnCl_2$. — $(C_7H_9N.HCl)_2.ZnCl_2$ (GRÄFINGHOFF, *Z.* 1865, 599). — $(C_7H_9N)_2.HgCl_2$. Schmelzp.: 123—125° (KLEIN, *B.* 11, 744). — $2C_7H_9N.HgBr_2$. Lange Blätter. Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (KLEIN, *B.* 13, 835). — $2C_7H_9N.HgJ_2$. Schmelzp.: 81° (KLEN). — $(C_7H_9N.HCN)_3.Co(CN)_3 + 2H_2O$; — $(C_7H_9N.HCN)_2 + (C_6H_7N.HCN).Co(CN)_3 + 1^1/_2H_2O$ (WESELSKY, *J.* 1869, 314). — $2C_7H_9N.CoCl_2$ (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 81). — $2C_7H_9N.NiCl_2.2C_2H_5.OH$ (LIPPMANN, STRECKER). — $4C_7H_9N + Ag_2SO_4 + 2H_2O$. Haarfeine Krystalle, denen absoluter Alkohol alles Toluidin entzieht (MIXTER, *Am.* 1, 240). — $2C_7H_9N + AgNO_3$. Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 101°. Wird von absolutem Alkohol langsam zersetzt (MIXTER, *Am.* 1, 242). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$ (MUSPRATT, HOFMANN). — $(C_7H_9N)_2.PtCl_2$ (GORDON, *B.* 3, 177; COCHIN, *Bl.* 31, 499). — $P(NH.C_7H_7)_3.PtCl_2.(C_7H_7NH_2.HCl)$. — $P(NH.C_7H_7)_3.PtCl(OH)$ (QUESNEVILLE, *J.* 1876, 298). — $2P(OCH_3)_3.2C_7H_9N.PtCl_2$. — $2P(OC_2H_5)_3.C_7H_9N.PtCl_2$ (COCHIN, *J.* 1878, 315). — $P(OC_2H_5)_3.C_7H_9N.PtCl_2$ (bei 100° (SAILLARD, *Bl.* 18, 111). — $(C_7H_9N.HCN)_2.Pt(CN)_2$. Monokline Krystalle (SCHOLZ, *M.* 1, 905).

LEEDS (*J.* 1882, 503) stellte folgende Salze dar: $2C_7H_9N.ZnBr_2$. — $2C_7H_9N.ZnJ_2$. $2C_7H_9N.CdBr_2$. — $2C_7H_9N.CdJ_2$. — $2C_7H_9N.Cd(NO_3)_2$. — $2C_7H_9N.HgCl_2$. — $2C_7H_9N.Hg_2(NO_3)_2$. — $2C_7H_9N.Hg(CN)_2$. — $2C_7H_9N.UrO_2Cl_2$. — $2C_7H_9N.MnCl_2$.

Substitutionsprodukte des p-Toluidins.

Chlortoluidin $C_7H_8ClN = CH_3.C_6H_3Cl.NH_2$. 1. o-Chlortoluidin ($CH_3:Cl:NH_2$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Chlor-p-Nitrotoluol mit Sn + HCl (LELLMANN, *B.* 17, 535). Beim Kochen von Acet-p-Toluidin-o-Diazopiperidid mit konc. HCl (WALLACH, *A.* 235, 253). $NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3).N_2.N.C_5H_{10} + 3HCl + H_2O = NH_2.C_6H_3Cl.CH_3.HCl + NH.C_5H_{10}.HCl + C_2H_3O.OH + N_2$. — Schmelzp.: 26°. Siedep.: 237 bis 238,5°. Beim Austausch von NH_2 gegen H entsteht o-Chlortoluol. — $C_7H_8ClN.HCl$. Sehr grofse, breite Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$ (W.). — $(C_7H_8ClN)_2.H_2SO_4$. Kleine Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser.

o-Chlor-p-Toluidin (?). *Bildung.* Durch Reduktion von o-Chlornitrotoluol (durch Nitriren von o-Chlortoluol bereitet) (GOLDSCHMIDT, HÖNIG, *B.* 19, 2443; vgl. WROBLEVSKY, *A.* 160, 206; RADZISZEWSKI, *B.* 2, 308, 599). — Grofse Tafeln. Schmelzp.: 83°; Siedep.: 236—237° bei 725 mm (G., H). — Das Nitrat bildet Tafeln und schmilzt unter Zersetzung bei 163—164° (WROBLEVSKY).

2. m-Chlortoluidin ($CH_3:Cl:NH_2$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Chloriren des Acetylderivats von p-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 196). — Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt dann bei + 7°; Siedep.: 218—219° bei 732 mm (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 311). Spec. Gew. = 1,151 bei 20° (W.). Bei der Elimination der NH_2-Gruppe entsteht m-Chlortoluol. Die Diazoverbindung des Chlortoluidins giebt, beim Kochen

mit Wasser, m-Chlortoluol, aber kein m-Chlorphenol (WROBLEVSKY, *B.* 7, 1062). — $C_7H_8ClN.HCl$. — $C_7H_8ClN.HNO_3$. 100 Thl. Wasser von 19° lösen 2,593 Thle. Salz. — $C_7H_8ClN.H_2SO_4$. — Dioxalat $C_7H_8ClN.C_2H_2O_4$. Schwer löslich in Wasser.

mm-Dichlortoluidin $C_7H_7Cl_2N = CH_3.C_6H_2Cl_2.NH_2(CH_3 : Cl : NH_2 : Cl = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Beim Chloriren von m-Chlor-p-Acettoluid (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 322). Man erhitzt das gebildete Acetylderivat mit koncentrirter Salzsäure auf 100—120°. — Nadeln. Schmelzp.: 60°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Aeufsert löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Aethylnitrat mm-Dichlortoluol.

Bromtoluidin $C_7H_8BrN = CH_3.C_6H_3Br.NH_2$. Uebersicht: NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 419. 1. o-Bromtoluidin $(CH_3 : Br : NH_2 = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Durch Reduktion von o-Brom-p-Nitrotoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). Beim Kochen von Acet-p-Toluidin-o-Diazopiperidid mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (WALLACH, *A.* 235, 255). — Schmelzp.: 25—26°. Giebt mit Brom Tribromtoluidin. — $C_7H_8Br.N.HCl$. Nadeln. — $C_7H_8BrN.HBr$. Schwer lösliche Krystalle (W.).

2. m-Bromtoluidin $(CH_3 : Br : NH_2 = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Beim Bromiren von p-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 153). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 26° (CLAUS, STEINBERG, *B.* 16, 914). Siedep.: 240°; spec. Gew. bei 20° = 1,510 (W.), = 1,498 (HAND, *A.* 234, 156). Giebt mit Aethylnitrit m-Bromtoluol. Liefert beim Behandeln mit Methyljodid und Natrium, in ätherischer Lösung, p-Toluidin, Methyltoluidin und Azotoluol (CLAUS, *B.* 15, 316; CLAUS, STEINBERG, *B.* 16, 914). — $C_7H_8BrN.HCl$. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 210°. — $C_7H_8BrN.HNO_3$. Blätter. Schmelzp.: 182°. 100 Thle. Wasser von 19° lösen 2,533 Thle. Salz. — $C_7H_8BrN.H_2SO_4 + H_2O$. — $C_7H_8BrN.C_2H_2O_4$.

Die gebromte p-Amido-m-Toluolsulfonsäure $CH_3.C_6H_2Br(NH_2).SO_3H$ giebt, beim Destilliren mit Kalihydrat, ein Bromtoluidin, das wahrscheinlich identisch ist mit obigem (PECHMANN, *A.* 173, 210).

Dibromtoluidin $C_7H_7Br_2N = CH_3.C_6H_2Br_2.NH_2$. 1. m-Dibromtoluidin. $(CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1 : 3 : 4 : 5)$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Bromdampf durch salzsaures p-Toluidin (WROBLEVSKY, *A.* 168, 188), oder durch p-Amido-m-Toluolsulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 216). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 73°. Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches m-Dibromtoluol. Verbindet sich nicht mit Säuren.

2. p-Dibromtoluidin $(CH_3 : Br : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 5)$. *Bildung.* Aus p-Dibromtoluol durch Nitriren und darauf folgendes Reduciren (WROBLEVSKY, *A.* 168, 185; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 962). — Prismen. Schmelzp.: 83° (W.). Blättchen. Schmelzp.: 84,5—85° (N., W.). Kann in Tribromtoluol (Schmelzp.: 111°) übergeführt werden.

3. oo-Dibromtoluidin $(CH_3 : NH_2 : Br_2 = 1 : 4 : 2 : 6)$. *Bildung.* Durch Reduktion von Di-o-Brom-p-Nitrotoluol (gebildet durch Behandeln von Dibrom-o-Nitro-m-Toluidin $CH_3 : NH_2 : NO_2 : Br_2 = 1 : 3 : 4 : 2 : 6$ mit Aethylnitrit) (NEVILE, WINTHER). — Schmelzp.: 87—89°. Giebt mit Aethylnitrit (v-)m-Dibromtoluol.

Tribromtoluidin $C_7H_6Br_3N = CH_3.C_6HBr_3.NH_2$. 1. $(CH_3 : NH_2 : Br_3 = 1 : 4 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Beim Bromiren von o-Brom-p-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Nadeln. Schmelzp.: 82,5—83°.

2. $(CH_3 : NH_2 : Br_3 = 1 : 4 : 2 : 3 : 6)$. *Bildung.* Durch Reduktion von Tribrom-p-Nitrotoluol (Schmelzp.: 105,8—106,8°) (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). — Nadeln. Schmelzp.: 118—118,6°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

3. Beim Einleiten von Brom auf p-Amido-m-Toluolsulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 217). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 113°. Die Bildung dieses Tribromtoluidins ist um so auffallender, als beim Behandeln von freiem p-Toluidin mit Brom nur Dibromtoluidin entsteht (WROBLEVSKY).

Tetrabromtoluidin $C_7H_5Br_4N = CH_3.C_6Br_4.NH_2$. *Bildung.* Durch Bromiren von Dibrom-p-Toluidin $(CH_3 : NH_2 : Br_2 = 1 : 4 : 2 : 6)$ (NEVILE, WINTHER, *B.* 14, 418). Entsteht, neben Dibromnitrotoluol, beim Erhitzen von p-Nitrotoluol mit Brom und etwas Eisenbromür auf 90° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 179). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 226—227°.

Dijodtoluidin $C_7H_7J_2N = CH_3.C_6H_2J_2.NH_2$ $(CH_3 : J : NH_2 : J = 1 : 3 : 4 : 5)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (1 Mol.) Chlorjod auf (1 Mol.) salzsaures p-Toluidin (MICHAEL, NORTON, *B.* 11, 115). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 124,5°.

Nitrotoluidin $C_7H_8N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH_2$. 1. o-Nitrotoluidin $(CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Durch partielle Reduktion von m-Dinitrotoluol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 14). Entsteht, neben m-Nitrotoluidin, beim Versetzen einer Lösung von p-Toluidin in Vitriolöl mit HNO_3. Wendet man viel Vitriolöl an, so entsteht nur o-Nitrotoluidin (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 263). — *Darstellung.* Man versetzt eine durch Eis und Kochsalz gekühlte Lösung von 100 g p-Toluidin in 2000 g H_2SO_4 (von 66° B.) allmählich mit einem Gemisch aus 75 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 300 g Schwefelsäure (von 66° B.). Man lässt einige Zeit stehen, giefst dann langsam in 5—6 l

Eiswasser, filtrirt, verdünnt das Filtrat mit 15—20 l Wasser und fällt mit Soda (NÖLTING, COLLIN). — Gelbe, breite monokline Nadeln (aus Wasser) (PANEBIANCO, *J.* 1879, 432). Schmelzp.: 77,5°. Schwer löslich in CS_2. Giebt mit Aethylnitrit o-Nitrotoluol. — $C_7H_8N_2O_2$.HCl. Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. — $C_7H_8N_2O_2.HNO_3$. Schmilzt unter Bräunung bei 186°. — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. — $4C_7H_8N_2O_2 + AgNO_3$. Grüngelbe Krystalle. Schmelzp.: 131—132°. Löslich in Wasser und absolutem Alkohol (MIXTER, *Am.* 1, 241).

2. m-Nitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Acettoluid (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 23) oder von Benzoyl-p-Toluid (HÜBNER, *A.* 208, 313). — *Darstellung.* Man kocht m-Nitroacet-p-Toluid mit konc. HCl (EHRLICH, *B.* 15, 2009) oder besser mit möglichst wenig Alkohol und etwas mehr als 1 Mol. Kalilauge (GATTERMANN, *B.* 18, 1483). — Kleine, rothe Säulen (aus Weingeist). Schmelzp.: 114° (B., K.). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Giebt mit Aethylnitrit m-Nitrotoluol. Verbindet sich kaum mit Säuren. Liefert mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Kalilauge mp-Toluylendiamin.

Salze: HÜBNER. — $C_7H_8N_2O_2$.HCl. Hellgelbe Prismen. Wird durch Wasser sofort zerlegt. — $C_7H_8N_2O_3.HNO_3$. Sechsseitige, hellgelbe Tafeln oder feine Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure).

Dinitrotoluidin $C_7H_7N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. 1. mm-Dinitrotoluidin ($CH_3:NO_2:NH_2:NO_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Thl.) p-Acettoluid in (4 Thln.) Salpetersäure (49° B.) und zerlegen des gebildeten Acetylderivates mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 341). Ebenso aus Benzoyl-p-Toluid (HÜBNER, *A.* 208, 312; 222, 74). Aus Dinitro-p-Kresoläthyläther und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (STAEDEL, *A.* 217, 186). — Gelbe Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 166° (B., K.); 168° (HÜBNER). Schwer löslich in siedendem Alkohol. 100 Thle. CS_2 lösen bei 18° 0,32 Thle. Leicht löslich in Benzol. Giebt mit Aethylnitrit (s-)m-Dinitrotoluol. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Chrysanissäure ($CO_2H : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$).

2. s-Dinitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Behandeln von α-Trinitrotoluol mit Schwefelammonium (TIEMANN, *B.* 3, 218). — *Darstellung.* Man verreibt 1 Thl. Trinitrotoluol mit 2 Thln. Weingeist und setzt allmählich die theoretische Menge H_2S [in Form einer koncentrirten wässerigen Lösung von $(NH_4)HS$] hinzu. Nach einiger Zeit fällt man mit Wasser, zieht den Niederschlag mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) aus und fällt die saure Lösung mit NH_3. Der Niederschlag wird mit $CHCl_3$ extrahirt, die Chloroformlösung verdunstet und das Dinitrotoluidin wiederholt aus Essigsäure (von 50%) umkrystallisirt (BEILSTEIN, *B.* 13, 243). — Gelbe, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 166,5—168°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure (von 50%), $CHCl_3$, Benzol, sehr schwer in kochendem Wasser und CS_2. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch keine Chrysanissäure (B.). Wird von Aethylnitrit in (v-)m-Dinitrotoluol übergeführt.

3. β-Dinitrotoluidin. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Trinitrotoluol mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (HEPP, *A.* 215, 371). — Goldgelbe, kurze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 94°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, Aether und Eisessig, sehr leicht in Aceton. Wenig löslich in koncentrirter Salzsäure.

4. γ-Dinitrotoluidin. *Bildung.* Bei eintägigem Stehen von γ-Trinitrotoluol mit alkoholischem Ammoniak (HEPP, *A.* 215, 368). — Kleine, harte, goldgelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 192—193°. Sehr schwer löslich in Aether, Benzol, kaltem Eisessig und siedendem Alkohol; leicht löslich in Aceton und in heifsem Eisessig. Unlöslich in koncentrirter Salzsäure.

Bromnitrotoluidin $C_7H_7BrN_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).NH_2$ ($CH_3 : Br : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Nitriren der Acetylverbindung des m-Brom-p-Toluidins und Destilliren des Nitroproduktes mit Natronlauge (WROBLEVSKY, *A.* 192, 202). Beim Bromiren von m-Nitro-p-Toluidin (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 968). — Orangerothe Nadeln (aus schwacher Essigsäure). Schmelzp.: 64,5°. Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches m-Bromnitrotoluol.

Alkylderivate des p-Toluidins. *Monoamine.* **Methyltoluidin** $C_8H_{11}N = CH_3.C_6H_4.NH(CH_3)$. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethyltoluidin, beim Durchleiten von Methylchlorid durch erhitztes p-Toluidin (THOMSEN, *B.* 10, 1582). Man zieht das Produkt mit Aether aus, fällt durch Schwefelsäure das freie p-Toluidin, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit Essigsäureanhydrid, wobei Dimethyltoluidin frei zurück bleibt und durch Destillation vom Methylacettoluid getrennt werden kann. — *Darstellung.* Man reducirt Nitrosomethyltoluidin mit Zinn und Salzsäure (NÖLTING u. a., *B.* 11, 2279). — Flüssig. Siedep.: 208°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Nitrosomethyltoluidin $C_8H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)(NO)$. *Bildung.* Man versetzt eine gut abgekühlte Lösung von salzsaurem Methyltoluidin mit Kaliumnitrit (THOMSEN). — Große Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 54°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Nitromethyltoluidin $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus m-Nitrotoluidin, CH_3J und Holzgeist, wie bei der homologen Aethylverbindung (GATTERMANN, *B.* 18, 1487). — Rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85°.

mm-Dinitromethyltoluidin $C_8H_9N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH(CH_3)$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Methyltoluidin in 15 Thln. Eisessig mit rauchender Salpetersäure (THOMSEN; GATTERMANN, *B.* 18, 1487). — Hellrothe Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 129°.

Nitrosoderivat $C_8H_8N_4O_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2N(NO)(CH_3)$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125° (GATTERMANN, *B.* 18, 1488).

Dinitrokresylmethylnitramin $C_8H_8N_4O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(CH_3)(NO_2)$ ($CH_3 : NO_2 : N : NO_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Eintragen von Diäthyl-p-Toluidin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (ROMBURGH, *R.* 3. 404; GATTERMANN, *B.* 18, 1488). Man kocht einige Zeit und fällt dann mit Wasser. — Gelbliche, zackige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigäther und Essigsäure, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Zerfällt, bei mehrstündigem Kochen mit 4procentiger Natronlauge, in Methylamin und Dinitro-p-Kresol (Schmelzp.: 83°). Wird von Sn + HCl in Methyltriamidotoluol $C_8H_{13}N_3$ umgewandelt.

Dimethyltoluidin $C_9H_{13}N = CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben einer isomeren Verbindung (o-Dimethyltoluidin?) und Homologen, beim Erhitzen von Trimethylphenyliumjodid $C_6H_5.N(CH_3)_3J$ auf 220—230° (HOFMANN, *B.* 5, 707). Aus p-Toluidin und Methyljodid (oder $CH_3.Cl$) (THOMSEN, *B.* 10, 1586). — *Darstellung.* Man versetzt eine kochende, wässerige Lösung von $CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_3J$ mit PbO, dampft die Lösung der erhaltenen Ammoniumbase ein und destillirt sie hierauf (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* 224, 337). — Flüssig. Siedep.: 208°; spec. Gew. = 0,938 (HOFMANN). Wird von Amylnitrit in salzsaurer, alkoholischer Lösung, nicht angegriffen (NÖLTING). — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_4Fe(CN)_6 + H_2O$; — $(C_9H_{13}N)_2.H_3Fe(CN)_6 + 2^1/_2H_2O$ (WURSTER, ROSER, *B.* 12, 1826).

Trimethyltoluidinjodid $C_{10}H_{16}NJ = C_7H_7.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Durch wiederholtes Behandeln von p-Toluidin mit Methyljodid (THOMSEN). — Die freie Base $C_7H_7N(CH_3)_3.OH$ liefert bei der Destillation Dimethyltoluidin. — $[C_7H_7.N(CH_3)_3.Cl]_2.PtCl_4$.

Aethyltoluidin $C_9H_{13}N = CH_3.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Toluidin und Aethyljodid (MORLEY, ABEL, *A.* 93, 313). — Flüssig. Siedep.: 217°; spec. Gew. = 0,9391 bei 15,5°. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Nitroäthyltoluidin $C_9H_{12}N_2O_2 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_5)$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. p-Aethyltoluidin in 20 Thln. Vitriolöl mit koncentrirter Salpetersäure (NÖLTING, STRICKER, *B.* 19, 549). — Lange, flache, rothe Prismen. Schmelzp.: 47—48°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht durch Reduktion in Aethyl-(a-)m-Toluylendiamin über.

2. m-Derivat. *Bildung.* Man erhitzt 10 g m-Nitrotoluidin mit 12 g C_2H_5J und dem gleichen Volum absoluten Alkohols 6 Stunden lang auf 120—130°, zieht das Produkt mit koncentrirter Salzsäure aus und fällt die Lösung mit Wasser (GATTERMANN, *B.* 18, 1483). — Hellrothe, große Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°. Aeußerst leicht löslich in Aether und Benzol, leicht in heißem Alkohol. Das salzsaure Salz giebt an Wasser alle Säure ab.

mm-Dinitroäthyltoluidin $C_9H_{11}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_2H_5)$ ($CH_3 : NO_2 : NO_2 : NH = 1:3:5:4$). *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. m-Nitroäthyltoluidin in 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) bei höchstens 30° (GATTERMANN, *B.* 18, 1485). — Lange, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—126,5°. Mäßig löslich in heißem Alkohol, leicht in Benzol.

Nitrosoderivat $C_9H_{10}N_4O_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(NO)(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitroäthyltoluidin mit Aethylnitrit (GATTERMANN, *B.* 18, 1485). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Benzol.

Dinitrokresyläthylnitramin $C_9H_{10}N_4O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.N(C_2H_5)(NO_2)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diäthyl-p-Toluidin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48—1,5) und Kochen der erhaltenen Lösung, bis sie hellgelb wird (ROMBURGH, *R.* 3, 409; GATTERMANN, *B.* 18, 1486). — Lange, strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Kochen mit 4procentiger Natronlauge, Dinitro-p-Kresol (Schmelzp.: 83°). Wird von Sn + HCl zu Aethyltriamidotoluol reducirt.

Diäthyltoluidin $C_{11}H_{17}N = CH_3.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethyltoluidin

und Aethyljodid (MORLEY, ABEL). — Flüssig. Siedep.: 229°; spec. Gew. = 0,9242 bei 15,5°. — $C_{11}H_{17}N.HCl + HgCl_2 + {}^1/_2H_2O$. Trikline Krystalle (SÖFFING, *J.* 1884, 463). — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rhomboëdrische Krystalle (SÖFFING, *J.* 1884, 463). — $C_{11}H_{17}N.HBr$. Monokline Krystalle (SÖFFING). — $C_{11}H_{17}N.HJ$. — $C_{11}H_{17}N.HNO_3$. Monokline Krystalle (S.).

Triäthyltoluidinjodid $C_{13}H_{22}NJ = C_7H_7.N(C_2H_5)_3J$. *Bildung.* Aus Diäthyltoluidin und Aethyljodid (MORLEY, ABEL). — $[C_7H_7.N(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$.

Phenyltoluidin $C_{13}H_{13}N = CH_3.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der Destillation von essigsaurem Rosanilin (HOFMANN, *A.* 132, 291). Aus Toluidin und salzsaurem Anilin bei 210—240° (GIRARD, LAIRE, CHAPOTEAUT, *A.* 140, 347). Beim Erhitzen von Phenol mit p-Toluidinchlorzink, von p-Kresol mit Anilinchlorzink auf 260—300°, oder durch Erhitzen eines Gemenges von p-Kresol, Anilin und $SbCl_3$ (BUCH, *B.* 17, 2633; vgl. MERZ, WEITH, *B.* 14, 2345). — Krystalle. Schmelzp.: 87°; Siedep.: 334,5° (kor.) (H.). Siedep.: 317—318° (i. D.) bei 727,5 mm (GRÄBE, *Privatmitth.*). In Alkohol schwerer löslich als Diphenylamin. Löst sich in Salpetersäure mit blauer Farbe. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Blättchen.

Dinitrophenyltoluidin $C_{13}H_{11}N_3O_4 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) und p-Toluidin (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 233; WILLGERODT, *B.* 9, 980). — Rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 137°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Phenyldinitrotoluidin $C_{13}H_{11}N_3O_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Kochen von γ-Trinitrotoluol mit Anilin und Alkohol (HEPP, *A.* 215, 369). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Chlornitrophenyltoluidin $C_{13}H_{11}ClN_2O_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3Cl(NO_2)$. *Bildung.* Aus Chlor-o-Dinitrobenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4$) und p-Toluidin (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1157). — Kleine rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Ditolylamin $C_{14}H_{15}N = (CH_3.C_6H_4)_2.NH$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin bei 210—240° (GIRARD, LAIRE, CHAPOTEAUT, *A.* 140, 346). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 79° (GERBER, *B.* 6, 446). Siedep.: 328,5° bei 727,5 mm; 330,5° bei 760 mm (GRÄBE). Färbt sich mit Salpetersäure gelb. Die Salze werden durch viel Wasser, unter Abscheidung der freien Base, zerlegt.

Tetrabromditolylamin $C_{14}H_{11}Br_4N = (C_7H_5Br_2)_2.NH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Lösung von Nitrosoditolylamin (LEHNE, *B.* 13, 1544). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 162°. Fast unlöslich in kaltem Weingeist.

Nitrosoditolylamin $C_{14}H_{14}N_2O = (CH_3.C_6H_4)_2N(NO)$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 20 g Ditolylamin in Alkohol mit 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,21), und sodann allmählich mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von 18 g Natriumnitrit. Die Lösung wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Ligroïn umkrystallisirt (LEHNE, *B.* 13, 1544). — Goldgelbe, hohle Krystalle des rhombischen Systems. Schmelzp.: 100 bis 101° (L.); 103° (COSACK, *B.* 13, 1092). Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, schwer in Alkohol.

o-Nitroditolylamin $C_{14}H_{14}N_2O_2 = CH_3.C_6H_4.NH(C_7H_6.NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoylnitroditoluid mit alkoholischem Kali (LELLMANN, *B.* 15, 831). — Rothe Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dinitroditolylamin $C_{14}H_{13}N_3O_4 = NH[C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoyldinitroditoluid mit alkoholischem Kali (LELLMANN). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191°.

Hexanitroditolylamin $C_{14}H_9N_7O_{12} = NH[C_6H(NO_3)_3.CH_3]_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Ditolylamin oder Nitrosoditolylamin in kalte, rauchende Salpetersäure (LEHNE). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 258°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Löst sich, frisch gefällt, in Kalilauge.

Methylditolylamin $C_{15}H_{17}N = (CH_3.C_6H_4)_2.N(CH_3)$. *Bildung.* Aus Ditolylamin, Holzgeist und Salzsäure im Autoklaven bei 250—280° (GIRARD, *Bl.* 24, 120). — Flüssig. Siedep.: 235—240° bei 20 mm. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Aethylditolylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3.C_6H_4)_2.N(C_2H_5)$. *Darstellung.* Wie Methylditolylamin (GIRARD). — Flüssig. Siedep.: 255—260° bei 20 mm.

Isoamylditolylamin $C_{19}H_{25}N = (CH_3.C_6H_4)_2.N(C_5H_{11})$. Siedep.: 290—300° bei 15 mm (GIRARD).

Diamine. **Aethylenditolyldiamin** $C_{16}H_{20}N_2 = C_2H_4(NH.C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Triäthylentritolyltriamin, aus Toluidin und Aethylenbromid bei 150° (GRETILLAT, *J.* 1873, 698). Man trennt die Basen durch Alkohol, in welchem das Aethylenditolyldiamin sehr leicht löslich ist. — Krystalle. Schmelzp.: 97,5°.

m-Dinitroäthylenditolyldiamin $C_{16}H_{18}N_4O_4 = C_2H_4[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. *Bildung.* Aus m-Nitro-p-Toluidin und Aethylenbromid bei 130° (GATTERMANN, HAGER, *B.* 17, 779). — Rothe Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Alkohol.

Dimethylditolyläthylendiamin $C_{18}H_{24}N_2 = C_2H_4(N.C_7H_7,CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Kochen der Salze $C_2H_4[N.C_7H_7(CH_3)_2Br]_2$ oder $C_2H_4[N.C_7H_7(CH_3)_2(CO_3H)]_2$ mit starkem Ammoniak (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* 224, 340). Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Tafeln oder Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 79,5—80,5°. Sehr schwer löslich in Wasser. Zerfließt in Aether und Benzol, weniger löslich in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Dimethyltoluidin und Triäthylentritolyltriamin $[N(C_7H_7).C_2H_4]_3$ (?). Verbindet sich blos mit 1 Mol. CH_3J. Schwache Base. — $C_{18}H_{24}N_2.2HCl.HgCl_2$. Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Krystallisirt aus verdünnten Lösungen in Nadeln. — $C_{18}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$. Orangegelbes Pulver; fast unlöslich in Wasser.

Jodmethylat $C_{19}H_{27}N_2J = (C_7H_7)(CH_3)N.C_2H_4.N(C_7H_7)(CH_3)_2J$. *Bildung.* Aus der Base $C_{18}H_{24}N_2$ (s. o.) und CH_3J (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* 224, 342). — Atlasglänzende Nadeln (aus viel Wasser). Zersetzt sich bei 100°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

Tetramethylditolyläthylendiamin $C_2H_4[N.C_7H_7(CH_3)_2.OH]_2$. *Bildung.* Das Bromid $C_2H_4[N.C_7H_7(CH_3)_2.Br]_2$ entsteht bei 3—4tägigem Erhitzen von Dimethyltoluidin mit Aethylenbromid, im Rohr, auf 100—110° (HÜBNER, TÖLLE, ATHENSTÄDT, *A.* 224, 337). Man löst den Röhreninhalt in Wasser und destillirt unverändertes $C_2H_4.Br_2$ und Dimethyltoluidin ab. Zum erkalteten Rückstand fügt man NH_3 und fällt dadurch die Base $C_2H_4(N.C_7H_7.CH_3)_2$ aus. Das ammoniakalische Filtrat befreit man, durch Kochen, vom Ammoniak und behandelt es dann mit Ag_2CO_3. Man erhält dadurch eine Lösung des Carbonates des Tetramethylditolyläthylendiamins, die man durch Ausschütteln mit Aether (in welchem das Carbonat unlöslich ist) reinigt.

Das Carbonat (ähnlich das Bromid) dieser Base zerfällt, beim Kochen mit Ammoniak, nach der Gleichung: $C_2H_4[N.C_7H_7(CH_3)_2(CO_3H)_2]_2 = C_2H_4[N.C_7H_7(CH_3)]_2 + 2CO_2 + 2CH_3.OH$. — Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$C_{20}H_{30}N_2Cl_2.2HgCl_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 159—162°. Krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in langen Nadeln. — $C_{20}H_{30}N_2Cl_2.SnCl_4$. Lange Nadeln. Kaum löslich in Wasser. — $C_{20}H_{30}N_2Cl_2.PtCl_4$. Dunkelorangerothe Nadeln. — Pikrat $C_{20}H_{30}N_2(C_6H_2N_3O_7)_2$. Niederschlag. Schmelzp.: 195—197°. Krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen, hellgelben Nadeln oder Blättern.

Diäthylenditolyldiamin $C_{18}H_{22}N_2 = N_2(C_6H_4.CH_3)_2(C_2H_4)_2$. *Bildung.* Aus Toluidin und salzsaurem Glykol C_2H_5ClO bei 220—225° (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 94). Bei der Destillation von freiem Oxäthentoluidin oder seines Oxalates (DEMOLE, *A.* 173, 138). $2(C_2H_5O).NH(C_7H_7) = N_2(C_7H_7)_2(C_2H_4)_2 + 2H_2O$. — Prismen. Schmelzp.: 189—190°. Siedep.: 360°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — $C_{18}H_{22}N_2.2HCl.PtCl_4$.

Jodmethyl wirkt auf die Base bei 100° ein und liefert ein Jodür $C_{18}H_{22}N_2.CH_3J$, das in dunkelrothen, metallglänzenden Krystallwarzen anschießt, von Kali nicht verändert wird, aber mit Silberoxyd eine kräftige Base erzeugt.

p-Tolylamidine. 1. **Aethenyltolylamidin** $C_9H_{12}N_2 = CH_3.C(NH)(NH.C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Acetonitril und salzsaurem p-Toluidin (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1757). — Dünne prismatische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 95,5—96°. Leicht löslich in Aether, C_6H_6, Alkohol, wenig in Ligroïn. — $(C_9H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_9H_{12}N_2.C_2H_2O_4$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Prismen.

2. **Aethenylphenyltolylamidin** $C_{15}H_{16}N_2 = CH_3.C(N.C_7H_7)(NH.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus der Base $C_{18}H_{19}ClN_2$ (aus Acettoluid und PCl_5 erhalten) und Anilin (WALLACH, *A.* 214, 206). $C_{18}H_{19}ClN_2 + 2NH_2(C_6H_5) = 2C_{15}H_{16}N_2 + HCl$. — Schmelzp.: 76°. — $(C_{15}H_{16}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

3. **Aethenylditolylamidin** (Ditolylacetamidin) $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_7H_7)(NH.C_7H_7)$. 1. pp-Aethenylditolylamidin. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von p-Toluidin und Essigsäure mit PCl_3 (HOFMANN, *J.* 1865, 415). Aus dem Imidchlorid $CH_3.CCl:N(C_7H_7)$ (s. S. 339) und p-Toluidin (WALLACH, *A.* 214, 203). Aus Acetonitril und salzsaurem Toluidin bei 230—240° (BERNTHSEN, *A.* 184, 364). Durch Erhitzen von p-Acettoluid mit salzsaurem p-Toluidin; aus Aethylisothiacet-p-Toluid und p-Toluidin, in der Kälte (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 147). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 121—121,5° (B.). — $(C_{16}H_{18}N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Ungemein schwer löslich in wässerigem Alkohol (WALLACH).

2. op-Aethenylditolylamidin $CH_3.C(N.C_7H_7)p(NH.C_7H_7)o$. *Bildung.* Aus Aethylisodiacet-p-Toluid und o-Toluidin (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 148). — Schmelzp.: 140°.

3. po-Aethenylditolylamidin $CH_3.C(N.C_7H_7)o.(NH.C_7H_7)p$. *Bildung.* Aus Aethylisothiacet-o-Toluid und p-Toluidin (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 148). — Schmelzp.: 142—143°.

Triamine. **Triäthylentritolyltriamin** $C_{27}H_{33}N_3 = N_3(C_6H_4.CH_3)_3(C_2H_4)_3$. *Bildung.* Siehe Aethylenditolyldiamin (GRETILLAT). — Nadeln. Schmelzp.: 186°. In Alkohol sehr schwer löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 189°.

Diphenyltolylguanidin $C_{20}H_{19}N_3$. 1. Symmetrisches $N(C_7H_7).C(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Thiocarbanilid $CS(NH.C_6H_5)_2$ mit Alkohol und Bleioxyd, in Gegenwart von p-Toluidin (HOFMANN, *B.* 2, 459). — Nadeln. — Körner (aus starkem Alkohol). Schmelzp.: 120—121° (HUHN, *B.* 19, 2412). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{20}H_{19}N_3.HCl$. Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (H.). — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelber Niederschlag.

2. Unsymmetrisches $N(C_6H_5).C(NH.C_6H_5).NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer koncentrirten, alkoholischen Lösung von Carbophenyl-p-Tolylimid mit Anilin; aus Phenyl-p-Tolylthioharnstoff mit Anilin und PbO (HUHN, *B.* 19, 2409). — Platte Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 126—127°. Leicht löslich in Weingeist, Aether und Benzol. — $C_{20}H_{19}N_3.HCl$. Blättchen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $(C_{20}H_{19}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlicher Niederschlag. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Ditolylguanidin $C_{15}H_{17}N_3 = NH.C(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in geschmolzenes p-Toluidin (WILSON, *A.* 77, 218). Beim Entschwefeln von Ditolylthiocarbamid, in Gegenwart von Ammoniak (HOFMANN, *B.* 7, 1739). Bei der Einwirkung von p-Toluidin auf Knallquecksilber, neben Tolylharnstoff (STEINER, *B.* 8, 519). — *Darstellung.* Man verfährt nach WILSON und wäscht das Produkt mit Ligroïn (A. PERKIN, *Soc.* 37, 696). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 168° (H.). Liefert mit HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) ein Dinitroderivat und mit Alkohol und HNO_3 (spec. Gew. = 1,4) Dinitroditolylharnstoff — $(C_{15}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$.

Cyanid $C_{15}H_{17}N_3(CN)_2 = NH.C\langle{N.C_7H_7.C:NH \atop N.C_7H_7.C:NH}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine ätherische Lösung von Ditolylguanidin (LANDGREBE, *B.* 10, 1587). — Prismen (aus Aether). Zersetzt sich bei 70—80° und beim Kochen mit Alkohol. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

Dinitroditolylguanidin $C_{15}H_{15}N_5O_4 = CH_3(C_7H_6.NO_2)_2N_3$. *Darstellung.* Man trägt Ditolylguanidin in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein, giefst die Lösung in Wasser, filtrirt vom Harze ab und fällt das Filtrat mit NH_3. Der Niederschlag wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und durch verdünnte Salpetersäure das Nitrat gefällt (A. PERKIN, *Soc.* 37, 697). — Kleine, orangerothe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 197°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren. — $C_{15}H_{15}N_5O_4.HNO_3$. Blassstrohgelbe, flache Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und in verdünnter Salpetersäure.

Oxalylditolylguanidin $C_{17}H_{15}N_3O_2 = NH.C\langle{N(C_7H_7).CO \atop N(C_7H_7).CO}$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Ditolylguanidincyanid mit verdünnter Salzsäure (LANDGREBE). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188,5°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure, in NH_3, Ditolylparabansäure und β-Tritolylguanidincyanid.

Phenylditolylguanidin $C_{21}H_{21}N_3 = N(C_7H_7)C(NH.C_6H_5)(NH.C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Carboditolylimid $C(N.C_7H_7)_2$ mit Anilin (W. WILL, *B.* 14, 1488). — Nadeln. — $C_{21}H_{21}N_3.HCl$.

p-Phenylditolylguanidincyanid $C_{23}H_{21}N_5 + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen der alkoholischen Lösungen von Ditolylguanidincyanid und salzsaurem Anilin. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich rothe Nadeln des Salzes $C_{23}H_{21}N_5.HCl$ aus (LANDGREBE, *B.* 11, 975). — Die freie Base krystallisirt in gelben Nadeln. Schmilzt unter Verlust von Krystallwasser bei 110—115°. Geht bei längerem Kochen mit Alkohol und Salzsäure in Ditolylparabansäure über.

Tritolylguanidin $C_{22}H_{23}N_3 = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Ditolylthioharnstoff $CS(NH.C_7H_7)_2$ mit Kupfer (MERZ, WEITH, *Z.* 1868, 610) oder mit Sublimat (BUFF, *B.* 2, 499) oder beim Behandeln desselben in alkoholischer Lösung, in Gegenwart von p-Toluidin, mit PbO (HOFMANN, *B.* 2, 459). Bei mehrstündigem Kochen am Kühler von s-Ditolylharnstoff $CO(NH.C_7H_7)_2$ (BARR, *B.* 19, 1768). — Lange Nadeln (aus Ligroïn) oder trikline Prismen. Schmelzp.: 123° (M., W.). Löslich in 13,5 Thln. Alkohol bei 0°. Kaum löslich in siedendem Wasser. — $C_{22}H_{23}N_3.HCl + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Löslich in 170 Thln. Wasser von 0°; sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_{22}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Löslich in 2200 Thln. Wasser von 0°. — $C_{22}H_{23}N_3.HNO_3$. Löslich in 1400 Thln. Wasser von 0°. — $(C_{22}H_{23}N_3)_2.H_2SO_4$. Blättchen.

Cyanid $C_{22}H_{23}N_3(CN)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Ditolylguanidincyanid mit Salzsäure scheidet sich, neben Ditolylparabansäure, salzsaures Tritolylguanidincyanid harzartig ab. Mit Alkohol in Berührung, wird das Harz krystallinisch (LANDGREBE, *B.* 11, 976). Entsteht, neben Toluidincyanid, beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Toluidinlösung und findet sich in den Mutterlaugen vom Toluidincyanid (BLADIN, *Bl.* 41,

127). — Das freie Cyanid krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadeln. Schmelzp.: 182° (BLADIN); 184° (LANDGREBE). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Durch anhaltendes Kochen mit Alkohol und Salzsäure geht es in Ditolylparabansäure über.

Salze: BLADIN. — $C_{24}H_{25}N_5.HCl + 3H_2O$. Fällt als amorpher, rother Niederschlag aus, beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit HCl. Wandelt sich beim Kochen mit Alkohol in kleine, orangefarbene Nadeln um. — $(C_{24}H_{25}N_5.HCl)_2.PtCl_4$. — Das Nitrat und Sulfat sind orangefarbene, amorphe Niederschläge.

Säurederivate des p-Toluidins. **Formotoluid** $C_8H_9NO = CHO.NH(C_6H_4.CH_3)$. Entsteht, neben Oxatoluid, beim Erhitzen von oxalsaurem p-Toluidin (HÜBNER, *A.* 209, 372). Beim Kochen von Toluidin mit Ameisensäure (TOBIAS, *B.* 15, 2446). — Sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 45° (H.); 52° (T.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na.C_8H_8NO + H_2O$. *Darstellung.* Wie beim Natriumsalz des Formanilids (TOBIAS). — Gleicht dem Natriumsalze des Formanilids.

Thioformotoluid $C_8H_9NS = CHS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Formotoluid und P_2S_5 (SENIER, *B.* 18, 2295). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 173,5°.

Acettoluid $C_9H_{11}NO = C_2H_3O.NH(C_7H_7)$. Krystallisirt (aus Alkohol), bei langsamer Verdunstung, in monoklinen Krystallen, bei rascher Ausscheidung in rhombischen Nadeln (PANEBIANCO, *J.* 1878, 678; RICHE, BÉRARD, *A.* 129, 77). Schmelzp.: 147° (HÜBNER, WALLACH, *A.* 154, 302). Siedep.: 307° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 74). 1000 Thle. Wasser von 6,5° lösen 0,56 Thle. (STÄDELER, ARNDT, *J.* 1864, 426) und bei 22° 0,886 Thle. (B., K.). Leicht löslich in siedendem Alkohol. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Acetyl-p-Amidobenzoësäure. — Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Acettoluid entsteht das Imidchlorid $CH_3.CCl:N(C_6H_4.CH_3)$. Erhitzt man das Imidchlorid, so entsteht das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base. $2C_9H_{10}ClN = C_{18}H_{19}ClN_2.HCl$. Die chlorhaltige **Base** $C_{18}H_{19}ClN_2 = \begin{matrix} CH_3.C:N.C_6H_4.CH_3 \\ CH_2.CCl:N.C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$ krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Tafeln und schmilzt bei 71—72° (WALLACH, *A.* 214, 203). Mit Wasser in Berührung, zerfällt sie in HCl, Essigsäure, Acettoluid und Aethenylditolylamidin $C_{16}H_{18}N_2$. Geht beim Erhitzen, für sich, in die Base $C_{18}H_{18}N_2$ über. — $(C_{18}H_{19}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelb.

Nitroso-p-Acettoluid $C_9H_{10}N_2O_2 = C_2H_3O.N(C_7H_7).NO$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von p-Acettoluid (O. FISCHER, *B.* 10, 959). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmilzt bei 80° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Aether, Eisessig, Alkohol, $CHCl_3$, weniger in Ligroïn. Bei der Reduktion wird Acettoluid regenerirt.

Chloracettoluid $C_9H_{10}ClNO = CH_2Cl.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus $C_2H_2ClO.Cl$ und p-Toluidin (TOMMASI, *Bl.* 19, 400). — Nadeln. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol (P. MEYER, *B.* 8, 1154). Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° entsteht Diglykolamidsäuretoluid.

Dichloracettoluid $C_9H_9Cl_2NO = CHCl_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Chloralcyanidcyanat oder aus Chloralhydrat, KCN und salzsaurem Toluidin (CECH, *B.* 10, 879). $C_2HCl_3O + KCN + C_7H_9N = C_9H_9Cl_2NO + KCl + HCN$. Entsteht, neben Trichlor-p-Toluchinolin, beim Behandeln von saurem malonsaurem p-Toluidin mit PCl_5 (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2980). — Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 153°. Sublimirt unzersetzt. Krystallisirt unverändert aus heifsen Säuren. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, sehr leicht in absolutem Alkohol.

Trichloracettoluid $C_9H_8Cl_3NO = CCl_3.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus $C_2Cl_3O.Cl$ und Toluidin (JUDSON, *B.* 3, 784). Aus Perchloraceton und p-Toluidin (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 216). — Sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 102° (J.). Schmelzp.: 79—80°; 100 Thle. Alkohol lösen bei 14° 12,5 Thle. (CL.).

Thiacettoluid $C_9H_{11}NS = CH_3.CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Aethenyltolylamidin $CH_3.C(NH).NH(C_7H_7)$ und CS_2 bei 100°, oder aus Aethenylditolylamidin und H_2S (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1759). — Kleine, sehr bitter schmeckende Prismen. Schmelzp.: 127,5—128°; 130—132° (WALLACH, *B.* 13, 529).

Aethylisothiacettoluid $C_{11}H_{15}NS = C_2H_5S.C(CH_3).N(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Thiacettoluid, Natriumalkoholat und Aethylbromid (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 147). — Flüssig. Siedep.: 271—273°.

Acet-m-Chlortoluid $C_9H_{10}ClNO = C_2H_3O.NH(C_6H_3Cl.CH_3)$. *Bildung.* Durch Chloriren von p-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 196). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 311).

Acetdichlortoluid $C_9H_9Cl_2NO = C_2H_3O.NH.C_6H_2Cl_2.CH_3$ $(CH_3:Cl:NH_2:Cl = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Beim Chloriren von m-Chlor-p-Acettoluid (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231,

321). — Krystalle. Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 201°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Eisessig, sehr leicht in Alkohol. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali oder Salzsäure nicht verseift. Beim Erhitzen mit konzentrirter Salzsäure auf 120° wird mm-Dichlortoluidin abgespalten.

Acet-m-Bromtoluid $C_9H_{10}BrNO = C_2H_3O.NH(C_6H_3Br.CH_3)$. *Bildung.* Beim Bromiren von p-Acettoluid (WROBLEVSKY, *A.* 168, 153). — Nadeln. Schmelzp.: 117,5°. Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid, Xylol und Natrium auf 180° Methylacettoluid (CLAUS, STEINBERG, *B.* 16, 915).

Acetnitrotoluid $C_9H_{10}N_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. 1. o-Nitro-p-Acettoluid. *Bildung.* Entsteht, neben m-Nitro-p-Acettoluid, beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. p-Acettoluid in 10—20 Thln. Vitriolöl mit einem Gemisch von (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und Vitriolöl (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 264). — Nadeln. Schmelzp.: 160° (CUNERTH, *A.* 172, 229); 144,5° (WALLACH, *A.* 234, 354).

2. m-Nitro-p-Acettoluid. *Bildung.* Durch Nitriren von p-Acettoluid (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 23). — *Darstellung.* Man trägt in Portionen von 1—1½ g 100 g p-Acettoluid in 400 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) ein, so dafs die Temperatur zwischen 30—40° bleibt, und giefst nach einigen Minuten in kaltes Wasser (GATTERMANN, *B.* 18, 1483). — Krystallisirt aus Wasser oder aus koncentrirten, alkoholischen Lösungen in feinen, gelben Nadeln, aus verdünnten alkoholischen Lösungen in farblosen, langen Nadeln. Beide Formen lassen sich durch Schmelzen und Hineinwerfen eines Krystalles der gewünschten Form ineinander überführen (G.). Schmelzp.: 94—95° (G.). Löst sich leicht in kalter, koncentrirter, wässeriger Kalilauge und wird davon rasch verseift.

Trichloracet-m-Nitrotoluid $C_9H_7Cl_3N_2O_3 = C_2Cl_3O.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus m-Nitro-p-Toluidin und Trichloracetylchlorid (HÜBNER, *A.* 209, 363). — Hellgelbe, sechsseitige Blätter oder lange, platte Prismen. Schmelzp.: 55°. Wird, in alkoholischer Lösung, durch Zinn und Salzsäure zu Toluylendiamin $C_7H_6(NH_2)_2$ reducirt.

Acetdinitrotoluid $C_9H_9N_3O_5 = C_2H_3O.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Acettoluid in Salpetersäure (49° B.) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 158, 341). — Lange, blassgelbe Krystallnadeln. Schmelzp.: 190,5° (B., K.); 195° (FRIEDERICI). Liefert beim Erhitzen mit Sn und HCl erst Diamidoacettoluid $C_2H_3O.NH.C_7H_5(NH_2)_2$ und dann Aethenyltriamidotoluol $C_9H_{13}N_3$.

Trichloracetdinitrotoluid $C_9H_6Cl_3N_3O_5 = C_2Cl_3O.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. Lange Prismen. Schmelzp.: 141—142° (FRIEDERICI, *B.* 11, 1975).

Acetbromnitrotoluid $C_9H_9BrN_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_6H_2Br(NO_2).CH_3$. *Bildung.* p-Acettoluid wird erst bromirt und dann nitrirt (WROBLEVSKY, *A.* 192, 202). — Nadeln. Schmelzp.: 210,5°.

Methylacettoluid $C_{10}H_{13}NO = C_2H_3O.N(C_7H_7).CH_3$. *Bildung.* Aus Methyltoluidin (THOMSEN, *B.* 10, 1583). — Grofse Blätter (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 83°. Siedep.: 283°.

Acetditolylamin $C_{16}H_{17}NO = C_2H_3O.N(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Ditolylamin und Acetylchlorid (GERBER, *B.* 6, 446). — Schmelzp.: 85°.

Phenylglycintoluid $C_{15}H_{16}N_2O = NH(C_6H_5).CH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloracettoluid $C_2H_2ClO.NH(C_7H_7)$ mit überschüssigem Anilin (MEYER, *B.* 8, 1158). — Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Isovaleryl-m-Nitrotoluid $C_{12}H_{16}N_2O_3 = C_5H_9O.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89° (HÜBNER, *A.* 209, 364). Geht bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Pentenyltoluylenamidin $C_{12}H_{16}N_2$ über.

Toluide der Kohlensäure.

1. **Tolylcarbaminsäure** $C_8H_9NO_2 = NH(C_6H_4.CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_8H_8NO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester $ClCO_2.C_2H_5$ und (2 Mol.) Toluidin (HOFMANN, *B.* 3, 656). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (LEVIN, *J.* 1882, 384). Schmelzp.: 52°. Unlöslich in Wasser.

2. **Tolylcarbimid** (**Tolylisocyanat**) $CO.N(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus Tolylcarbaminsäureäthylester und P_2O_5 (HOFMANN). — Heftig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 185°. Zerfällt mit Wasser in CO_2 und Ditolylharnstoff.

3. **p-Tolylharnstoff** $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung.* Aus Toluidinsulfat und Kaliumcyanat (SELL, *A.* 126, 157). Entsteht, neben Ditolylguanidin, aus Knallquecksilber und p-Toluidin (STEINER, *B.* 8, 519). — Schmelzp.: 180° (ST.); 172° COSACK, *B.* 12, 1450). Zerfällt bei der Destillation in Harnstoff und Ditolylharnstoff. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether.

Isomerer Tolylharnstoff s. S. 349 (Tolylhydantoïnsäure).

Aethyltolylharnstoff $C_{10}H_{14}N_2O = NH(C_2H_5).CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus

p-Toluidin und Aethylcarbimid (SELL, *A.* 126, 162). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Diphenyltolylharnstoff $C_{20}H_{18}N_2O = N(C_6H_5)_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Man erhitzt Diphenylharnstoffchlorid $N(C_6H_5)_2.CO.Cl$ mit 2 Mol. p-Toluidin und Chloroform $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 130° (MICHLER, *B.* 9, 713). — Nadeln. Schmelzp.: 130°. Geht beim Erhitzen mit p-Toluidin in Ditolylharnstoff über.

4. **Ditolylharnstoff** $C_{15}H_{16}N_2O = CO(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Ditolylthioharnstoff mit Quecksilberoxyd oder beim Destilliren von Tolylharnstoff (SELL, *A.* 126, 161). Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Chloroformlösung von p-Toluidin (MICHLER, *B.* 9, 710). Beim Erhitzen von Diphenyltolylharnstoff $N(C_6H_5)_2.CO.NH.C_7H_7$ (MICHLER) oder Tolylharnstoff (WEITH, *B.* 9, 821) mit p-Toluidin auf 150—170°. — Nadeln. Schmelzp.: 256° (M.; W.); 263° (MALY, *J.* 1869, 638). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, bei 3stündigem Kochen für sich, theilweise in Tritolylguanidin, CO_2 und p-Toluidin (BARR, *B.* 19, 1768).

Dinitroditolylharnstoff $C_{15}H_{14}N_4O_5 = CO(NH.C_7H_6.NO_2)_2$. *Bildung.* Man vertheilt Di-p-Tolylguanidin in Alkohol, giebt eben so viel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) wie Alkohol hinzu und erwärmt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion fällt man mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag erst aus Alkohol und dann aus Benzol um (A. PERKIN, *Soc.* 37, 698). — Feine rothe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 233°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, leichter in heifsem Benzol.

Aethylenditolylharnstoff $C_{17}H_{18}N_2O = CO(N.C_7H_7)_2.C_2H_4$. Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Aethylendi-p-Toluidin in Benzol entsteht ein Harnstoffchlorid, das bei 155° schmilzt, sehr leicht veränderlich ist und beim Schmelzen in $COCl_2$ und Aethylenditolylharnstoff zerfällt (MICHLER, KELLER, *B.* 14, 2184. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 228°.

5. **Tolylcarbaminthiosäure** $NH(C_7H_7).CO.SH$. **Methylester** $C_9H_{11}NSO = NH(C_7H_7).CO.S.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Toluidin, bei 3stündigem Erhitzen von 1 Thl. Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl mit 4—5 Thln. Schwefelsäure (von 20%) auf 160—180° (W. WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1311). $N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).S.CH_3 + H_2O = NH_2(C_7H_7) + C_9H_{11}NSO$. — Nadeln. Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; unlöslich in Wasser und Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit Ammoniak, in Methylmercaptan und Tolylharnstoff; mit Toluidin entstehen Methylmercaptan und Ditolylharnstoff.

Aethylester $C_{10}H_{13}NSO = NH(C_7H_7).CO.S.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl und (20procentiger) Schwefelsäure bei 200°; aus Chlorthioameisensäureester und p-Toluidin (WILL, BIELSCHOWSKI). $CClO.S.C_2H_5 + NH_2(C_7H_7) = NH(C_7H_7).CO.S.C_2H_5 + HCl$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 79°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Zerfällt bei der Destillation in Aethylmercaptan und Tolylisocyanat. Scheidet mit alkoholischer Bleilösung kein PbS ab. Liefert mit Kali und Methyljodid keinen Methyläther (Unterschied vom Tolylthiourethan).

Aethylenester $C_{10}H_{11}NSO = CO\left\langle\begin{matrix}N(C_7H_7)\\ \vert \\ S.C_2H_4\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Aethylenäthers $N(C_7H_7).C\left\langle\begin{matrix}N(C_7H_7)\\ \vert \\ S.C_2H_4\end{matrix}\right.$ mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° (W., B.). Beim Kochen des Additionsproduktes $CS\left\langle\begin{matrix}N(C_7H_7)\\ \vert \\ S.C_2H_4\end{matrix}\right..CH_3J$ mit Alkalien (W., B.). — Lange, feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 88°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht zersetzt. Verbindet sich nicht mit Methyljodid.

p-Tolylsenfölglykolid $C_{10}H_9NSO_2 = C_7H_7.N:C\left\langle\begin{matrix}S.CH_2\\ O.CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Durch Erhitzen von p-Tolylsenföl mit Chloressigsäure und etwas Alkohol auf 150° (VÖLTZKOW, *B.* 13, 1579). — Kleine Blättchen oder Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 162°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in p-Toluidin, CO_2 und Thioglykolsäure.

6. **p-Tolylthiourethan** (Tolylxanthogenamid) $C_{10}H_{13}NSO = C_7H_7.N.C(SH).OC_2H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 3 Thln. Tolylsenföl mit 4 Thln. absolutem Alkohol auf 130° (LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 160). — Trikline Krystalle, Schmelzp.: 87°. Löslich in kalten, verdünnten Alkalien und in warmem Barytwasser und daraus durch Säuren fällbar. — $Ag.C_{10}H_{12}NSO$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Tolylthiourethan mit ammoniakalischer Silberlösung als weifser Niederschlag erhalten.

Methyläther $C_{11}H_{15}NSO = C_7H_7N.C(SCH_3)(OC_2H_5)$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz des Tolylthiourethan und CH_3J (LIEBERMANN, NATANSON). — Flüssig. Siedet oberhalb 250° nicht ganz unzersetzt.

Aethyläther $C_{12}H_{17}NSO = C_7H_7N.C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung (Abscheidung von Mercaptan) oberhalb 250° (L., N.). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak bei 150°, unter Abscheidung von Mercaptan. Wird von Schwefelsäure (von 30—40%) bei 180° in p-Toluidin und Thiokohlensäureester $C_2H_5.CO.OSC_2H_5$ gespalten.

o-Nitrotolylthiourethan $C_{10}H_{12}N_2SO_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).N.C(SH).OC_2H_5$. *Bildung.* Aus o-Nitro-p-Tolylsenföl und Alkohol (STEUDEMANN, *B.* 16, 2337). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 95,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien.

7. **Tolyldithiocarbaminsäure** $NH(C_7H_7).CS.SH$. **Methylester** $C_9H_{11}NS_2 = NH(C_7H_7).CS.S.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl mit CS_2 auf 150—170° (W. WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1310). $N(C_7H_7):C(NH.C_7H_7).S.CH_3 + CS_2 = C_9H_{11}NS_2 + CS.N(C_7H_7)$. — Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 84°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in Methylmercaptan und Tolylsenföl. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl; löslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, Methylmercaptan und Tolylthioharnstoff (Schmelzp.: 188°) und mit p-Toluidin Ditolylthioharnstoff (Schmelzp.: 176°). Scheidet, beim Kochen mit alkoholischem Kali- und Bleinitrat, PbS aus. Giebt mit ammoniakalischem Silbersalz ein Salz, das leicht in Methylmercaptansilber und Tolylsenföl zerfällt.

Aethylester $C_{10}H_{13}NS_2 = NH(C_7H_7).CS.S.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl $N(C_7H_7):C(NH.C_7H_7).S.C_2H_5$ und CS_2 bei 160° (WILL, BIELSCHOWSKI). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74°. Zerfällt beim Erhitzen in Aethylmercaptan und Tolylsenföl. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in verdünnter Natronlauge.

Aethylenester $C_{10}H_{11}NS_2 = CS.\left\langle\begin{matrix} N(C_7H_7) \\ | \\ S.C_2H_4 \end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus dem Aethylenäther $N(C_7H_7):C\left\langle\begin{matrix} N(C_7H_7) \\ | \\ S.C_2H_4 \end{matrix}\right.$ und CS_2 bei 210° (WILL, BIELSCHOWSKI). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Destillirbar, aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird von alkoholischem Kali und alkoholischem Ammoniak kaum angegriffen; durch Natriumamalgam erfolgt aber sofort Schwefelabscheidung.

Jodmethylat $C_{10}H_{11}NS_2.CH_3J$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Aethylesters mit Methyljodid (W., B.). — Prismen. Schmelzp.: 107°. Unlöslich in Wasser und Säuren. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, schneller mit Alkalien oder Ag_2O, in Methylmercaptan, HJ und den Aethylenester der Carbaminthiosäure. Mit Anilin tritt Spaltung in $CH_3.SH$, HJ und den Aether $N(C_6H_5).C\left\langle\begin{matrix} N.C_7H_7 \\ | \\ S.C_2H_4 \end{matrix}\right.$ ein.

8. **p-Tolylsenföl** $C_8H_7NS = C_7H_7.N.CS$. *Bildung.* Aus Ditolylthiocarbamid und P_2O_5 (HOFMANN, *B.* 1, 173). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Tolylthioharnstoff mit 2—3 Thln. Phosphorsäurelösung (spec. Gew. = 1,7) (HOFMANN, *B.* 15, 986; vgl. LIEBERMANN, NATANSON, *A.* 207, 160). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 26°. Siedep.: 237°.

o-Nitrotolylsenföl $C_8H_6N_2SO_2 = CS.N.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenyl-o-Nitro-p-Tolylthioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (STEUDEMANN, *B.* 16, 2337). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 und $CHCl_3$. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, H_2S und Dinitroditolylthioharnstoff.

Tritolyltrithiocyanurat $(C_6H_5.CH_2.SCN)_3$. *Bildung.* Aus p-Thiokresol, Natron und Cyanurchlorid (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 120). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 114°.

9. **p-Tolylthioharnstoff** $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_7H_7)$. *Darstellung.* Man schmilzt im Wasserbade salzsaures p-Toluidin mit Rhodanammonium und etwas Wasser zusammen (CLERMONT, WEHRLIN, *Bl.* 26, 126). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°; 182° (STAATS, *B.* 13, 136). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem Alkohol.

o-Nitrotolylthioharnstoff $C_8H_9N_3SO_2 = NH_2.CS.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus Nitrotolylsenföl und Ammoniak (STEUDEMANN, *B.* 16, 2337). — Citronengelbes

Krystallpulver. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Aether und Benzol, leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

s-Aethyltolylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Tolylsenföl und Aethylamin oder aus Toluidin und Aethylensenföl (WEITH, *B.* 8, 1530). — Schiefe, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 95—96°; 93° (STAATS). Leicht löslich in kochendem Wasser und in Aether.

s-Allyltolylthioharnstoff $C_{11}H_{14}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Allylsenföl und Toluidin (in alkoholischer Lösung) (JAILLARD, *Z.* 1865, 441). — Blättchen. Schmelzp.: 97° (MALY, *J.* 1869, 636); 99° (WEITH, *B.* 8, 1528). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

s-Allyltolylthioharnstoffcyanid $C_{13}H_{14}N_4S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_7H_7).(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in die alkoholische Lösung von Allyltolylthioharnstoff (MALY). — Erwärmt man die alkoholische Lösung des Cyanids mit verdünnter Schwefelsäure, so wird **Oxalylallyltolylthioharnstoff** $CS\langle{N.C_3H_5 \atop N.C_7H_7}\rangle C_2O_2$ gefällt. — Oxalylallyltolylthioharnstoff bildet goldgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Scheidet, beim Behandeln mit Baryt, Baryumoxalat ab.

s-Phenyltolylthioharnstoff $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Tolylsenföl und Anilin (STAATS, *B.* 13, 137). — Schmelzp.: 136—137° (ST.); 141° (GEBHARDT, *B.* 17, 3035). Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, in Anilin, p-Toluidin, Phenylsenföl und p-Tolylsenföl (MAINZER, *B.* 15, 1420). Zerfällt, bei längerem Kochen mit Anilin, in p-Toluidin und Thiocarbanilid (GEBHARDT).

m-Nitrophenyl-p-Tolylthioharnstoff $C_{14}H_{13}N_3SO_2 = NH.C_6H_4(NO_2).CS.NH.C_6H_4(CH_3)$. *Bildung.* Aus m-Nitrophenylsenföl und p-Toluidin (STEUDEMANN, *B.* 16, 2335). — Nadeln. Schmelzp.: 173°. Kaum löslich in Wasser und Benzol, schwer in Aether, leicht in siedendem Alkohol und Eisessig.

Phenyl-o-Nitro-p-Tolylthioharnstoff $C_{14}H_{13}N_3SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus o-Nitro-p-Toluidin und Phenylsenföl (STEUDEMANN, *B.* 16, 2336). — Krystalle. Schmelzp.: 143°; die geschmolzene und erstarrte Masse schmilzt wieder bei 167°. Leicht löslich in Essigsäureanhydrid. Zerfällt, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in o-Nitrotolylsenföl, Acetanilid und Nitroacettoluid.

m-Nitrophenyl-o-Nitro-p-Tolylthioharnstoff $C_{14}H_{12}N_4SO_4 = NH.C_6H_4(NO_2).CS.NH.C_6H_3(NO_2)(CH_3)$. *Bildung.* Aus m-Nitrophenylsenföl und o-Nitro-p-Toluidin (STEUDEMANN, *B.* 16, 2335). — Krystalle. Schmelzp.: 188°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Methylphenyltolylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = N(CH_3)(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Methylanilin und p-Tolylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 2091). — Wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn, in kleinen, rhombischen Tafeln gefällt. Schmelzp.: 124°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Methylanilin und Tolylsenföl. Sehr schwer löslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Anilin, in Methylanilin und s-Phenyltolylthioharnstoff (G., *B.* 17, 3035).

Aethylphenyltolylthioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = N(C_2H_5)(C_6H_5).CS.NH(C_7H_7)$. Aus Aethylanilin und p-Tolylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 2091). — Schmelzp.: 90°.

10. **Ditolylthioharnstoff** $C_{15}H_{16}N_2S = CS(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Toluidin mit CS_2 und Alkohol (SELL, *A.* 126, 160). Entsteht, neben Allyltolylthioharnstoff, aus Allylsenföl und p-Toluidin, in alkoholischer Lösung. Beim Behandeln des Produktes mit warmem, verdünntem Alkohol bleibt Ditolylthioharnstoff ungelöst zurück (MALY, *J.* 1869, 637). — Grofse, zugespitzte, trimetrische Säulen (LEVIN, *J.* 1882, 384). Schmelzp.: 176° (M.). Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol. Geht beim Behandeln mit HgO, in alkoholischer Lösung, in Ditolylharnstoff über. Wird eine Mischung gleicher Moleküle Ditolylthioharnstoff, Carbodiphenylimid $C(N.C_6H_5)_2$ und Salzsäure mit Alkohol gekocht, so entstehen Tolylsenföl und Diphenyltolylguanidin (WEITH, *B.* 9, 815). $C(N.C_6H_5)_2 + CS(NH.C_7H_7)_2 + HCl = C_7H_7.N.CS + CH_2(C_6H_5)_2(C_7H_7)N_3.HCl$.

Alkylderivate: W. WILL, BIELSCHOWSKI, *B.* 15, 1309.

Methyläther (Tolylimidotolylcarbamin-Thiomethyläther) $C_{16}H_{18}N_2S = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).SCH_3$. *Bildung.* Das Hydrojodid dieses Aethers entsteht beim Erwärmen von Ditolylthioharnstoff mit Methyljodid. — Der freie Aether, aus dem Hydrojodid durch Soda gefällt, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, in Carboditolylimid und Methylmercaptan. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholichem Kali, in Ditolylharnstoff und Methylmercaptan.

Liefert, beim Kochen mit Anilin, Phenylditolylguanidin (Schmelzp.: 73°) und beim Erhitzen mit CS_2 auf 100°: Tolylsenföl und Tolyldithiocarbaminsäuremethylester. Beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 auf 170° werden p-Toluidin und p-Tolylthiocarbaminsäuremethylester gebildet. — $C_{16}H_{18}N_2S.HCl$. Schmelzp.: 173°. — $C_{16}H_{18}N_2S.H_2SO_4$. Schmelzp.: 155—156°.

Aethyläther $C_{17}H_{20}N_2S = N(C_7H_7).C(NH.C_7H_7).S.C_2H_5$. *Bildung.* Wie der Methyläther. Beim Zusammenstehen von Aethylmercaptan mit Carboditolylimid. — Nadeln. Schmelzp.: 87°. Zerfällt bei der Destillation in Aethylmercaptan und Carboditolylimid. — $C_{17}H_{20}N_2S.HCl$. Schmelzp.: 180°. Schwer löslich in Wasser.

Aethylenäther $C_{17}H_{18}N_2S = N(C_7H_7).C\left\langle\begin{matrix}N(C_7H_7)\\ \diagdown\\ S.C_2H_4\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Das Hydrobromid entsteht aus Ditolylthioharnstoff und Aethylenbromid. — Der freie Aether, aus dem Hydrobromid durch Natron gefällt, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 112°. Unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Salz- und Schwefelsäure. Wird durch Kochen mit alkoholischem Ammoniak nicht verändert. — Das salzsaure Salz bildet wasserfreie Prismen. Schmelzp.: 219°. — $C_{17}H_{18}N_2S.H_2SO_4$. Krystalle. Schmelzp.: 194°.

Phenylimidotolylcarbaminthioäthylen $C_{16}H_{16}N_2S = N(C_6H_5).C\left\langle\begin{matrix}N(C_7H_7)\\ \diagdown\\ S.C_2H_4\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Behandeln des Additionsproduktes von Methyljodid an Tolyldithiocarbaminsäureäthylester mit Anilin (WILL, BIELSCHOWSKI). $CS\left\langle\begin{matrix}N(C_7H_7)\\ \diagdown\\ S.C_2H_4\end{matrix}\right..CH_3J + C_6H_5.NH_2 = C_{16}H_{16}N_2S + CH_3.SH + HJ$. — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 128°. Unzersetzt flüchtig.

o-Tolylimido-p-Tolylcarbaminthioäthylen $C_{17}H_{18}N_2S = N(C_7H_7)o.C\left\langle\begin{matrix}N(C_7H_7)p\\ \diagdown\\ S.C_2H_4\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus $CS\left\langle\begin{matrix}N(C_7H_7)\\ \diagdown\\ S.C_2H_4\end{matrix}\right..CH_3J$ und o-Toluidin (W., *B.*). — Schmelzp.: 82°. Unzersetzt flüchtig.

Hydrothioditolylhydantoïn $C_{17}H_{18}N_2S = N(C_7H_7).C\left\langle\begin{matrix}N(C_7H_7)\\ S\end{matrix}\right\rangle C_2H_4$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erwärmen von p-Ditolylthioharnstoff mit Aethylenbromid (W. WILL, *B.* 14, 1492). — Krystalle. Schmelzp.: 115°. Destillirt unzersetzt. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Sauren oder Alkalien. Einsäurige Base.

o-Nitroditolylthioharnstoff $C_{15}H_{15}N_3SO_2 = CH_3.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus o-Nitrotolylsenföl und p-Toluidin (STEUDEMANN, *B.* 16, 2337). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°.

o-Dinitroditolylthioharnstoff $C_{15}H_{14}N_4SO_4 = CS[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. *Bildung.* Aus o-Nitrotolylsenföl und o-Nitro-p-Toluidin (STEUDEMANN, *B.* 16, 2338). Beim Erhitzen von o-Nitrotolylsenföl mit Wasser auf 100° (ST.). — *Darstellung.* Man kocht einige Tage lang eine Lösung von o-Nitro-p-Toluidin in Benzol mit CS_2 und wenig Kali (STEUDEMANN). — Schmelzp.: 207°. Gar nicht oder sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, in o-Nitrotolylsenföl und o-Nitro-p-Acettoluid.

Acetyltolylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus Acetylrhodanid und p-Toluidin (MIQUEL, *Bl.* 28, 103). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol.

Carbonylditolylthioharnstoff $C_{16}H_{14}N_2SO = N(C_7H_7).C\left\langle\begin{matrix}N(C_7H_7)\\ S\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Ditolylthioharnstoff mit einer Benzollösung von $CO.Cl_2$ (W. WILL, *B.* 14, 1487). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger leicht in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder mit alkoholischem Kali in CO_2, H_2S und Ditolylharnstoff; mit alkoholischem Ammoniak tritt Spaltung in Harnstoff und Ditolylthioharnstoff ein. Zerfällt beim Erhitzen für sich in COS und Carboditolylimid.

Tolylthiobiuret $C_9H_{11}N_3S_2 = C_7H_7.NH.CS.NH.CS.NH_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Persulfocyansäure mit 2 Thln. p-Toluidin (TURSINI, *B.* 17, 585). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°. Löslich in Natron und daraus durch Säuren fällbar.

Aethylderivat $C_{11}H_{15}N_3S_2 = C_9H_{10}N_3S_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen von Tolylthiobiuret mit Alkohol, wässerigem Ammoniak und Aethyljodid (TURSINI). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°.

Acetylderivat $C_{11}H_{13}N_3S_2O = C_9H_{10}N_3S_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Tolylthiobiuret und Acetylchlorid (TURSINI, *B.* 17, 586). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 166° unter Zersetzung.

Tolyl-β-Imidobuttersäure $C_{11}H_{13}NO_2 = N(C_7H_7):C(CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle p-Toluidin und Acetessigester auf 160° (KNORR, *B.* 17, 542). — Krystalle. Wird von kaltem Vitriolöl glatt in p-Tolu-γ-Oxychinaldin $C_{11}H_{10}N.OH$ umgewandelt.

p-Toluidin und Brenztraubensäure. **Verbindung** $C_{16}H_{20}N_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Brenztraubensäure mit p-Toluidin (LAZARUS, *B.* 17, 998). — Nadeln. Schmelzp.: 238°.

Toluide der Oxalsäure. 1. **p-Tolyloxaminsäure** $C_9H_9NO_3 = NH(C_7H_7).C_2O_2.OH$. *Bildung.* Erhitzt man Oxalsäurediäthylester mit (1 Mol.) p-Toluidin am Rückflufskühler, so entsteht Tolyloxaminsäureester, neben wenig Oxatoluid. Letzteres ist in kaltem Alkohol unlöslich und kann dadurch vom Oxaminester getrennt werden (KLINGER, *A.* 184, 285). Um die freie Tolyloxaminsäure zu erhalten, zerlegt man den Aethylester durch alkoholisches Kali und fällt das Kalisalz mit Salzsäure. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 168—170°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. — $Ba(C_9H_8NO_3)_2$. Schwer lösliche Schuppen.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_7H_7).C_2O_2.OC_2H_5$. Blättchen (aus stark wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 66—67° (KLINGER). Sehr leicht löslich in Alkohol. — PCl_5 erzeugt aus dem Ester das **Chlorid** $NH(C_7H_7).CCl_2.CO_2.C_2H_5$, welches in Nadeln krystallisirt und bei 59—60° schmilzt. Mit Wasser oder Alkohol erzeugt es wieder p-Tolyloxaminsäureester, mit Anilin liefert es ein bei 159—160° schmelzendes Amidin.

m-Nitrotolyloxaminsäure $C_9H_8N_2O_5 + H_2O = [NH.C_7H_6(NO_2)].C_2O_2.OH + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben m-Dinitrooxatoluid, beim Erhitzen von Oxalsäure mit m-Nitro-p-Toluidin auf 110—130° (HINSBERG, *B.* 15, 2691). — Gelbrothe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen. Liefert mit Zink und Eisessig Dioxytoluchinoxalin $C_9H_6N_2(OH)_2$. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Nädelchen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_5 = C_9H_7N_2O_5.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (HINSBERG). — Schmelzp.: 127—128°.

2. **Tolyloxamid** $C_9H_{10}N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Entsteht, neben NH_3, p-Toluidin und Oxatoluid, beim Verdampfen von p-Toluidincyanid mit überschüssigem Eisessig (BLADIN, *Bl.* 41, 127). $\begin{matrix} C_7H_7.NH.C:NH \\ C_7H_7.NH.\dot{C}:NH \end{matrix} + 2H_2O = NH_3 + NH_2(C_7H_7) + C_9H_{10}N_2O_2$. Man verdunstet die Lösung, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und behandelt ihn mit kochendem Wasser, wobei Tolyloxamid sich löst. — Nadeln. Schmelzp.: 236—237°. Leicht löslich in Alkohol.

Oxatoluid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_7H_7)_2$. Entsteht, neben etwas Formotoluid, beim Erhitzen von oxalsaurem p-Toluidin (HÜBNER, *A.* 209, 371). — Blättchen, oder derbe Nadeln. Schmelzp.: 263° (H.); 269°. Siedep.: 300° bei 60 mm (GIRARD, WILLM, *B.* 8, 1196). Sublimirt ziemlich leicht (BLADIN, *Bl.* 41, 127). Schwer löslich in kochendem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$; leicht löslich in kochendem Eisessig. Liefert mit Zink und Eisessig Oxalyl-o-Toluylendiamin.

m-Dinitrooxatoluid $C_{16}H_{14}N_4O_6 = C_2O_2[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$ ($CH_3:NO_2:NH = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Eintragen von Oxatoluid in rauchende Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 209, 372). Beim Schmelzen von Oxalsäure mit m-Nitro-p-Toluidin (HINSBERG, *B.* 15, 2690). — Gelber Niederschlag. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in kochendem Eisessig. Giebt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure eine Base $(C_7H_6.N_2H)_2.C_2$ (Schmelzp.: 193°).

Ditolylparabansäure $C_{17}H_{14}N_2O_3 = CO(N.C_7H_7)_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Ditolylguanidincyanid mit Alkohol und Salzsäure (LANDGREBE, *B.* 10, 1590). $C_{15}H_{17}N_3(CN)_2 + 3H_2O = C_{17}H_{14}N_2O_3 + 3NH_3$. — *Darstellung.* Man setzt zu der kochenden alkoholischen Lösung von Ditolylguanidincyanid nach und nach einen grofsen Ueberschuss von Salzsäure. So wie die Lösung bernsteingelb geworden ist, fällt man die gebildete Ditolylparabansäure mit Wasser aus (LANDGREBE, *B.* 11, 977). — Blätter. Schmelzp.: 144°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei längerem Kochen mit koncentrirten Säuren, oder leichter mit Alkalien, in CO_2, Toluidin und Oxalsäure. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Ditolylharnstoff.

Parabanbenzoësäure $C_{17}H_{10}N_2O_7 = CO[N(C_6H_4.CO_2H)]_2.C_2O_2$. *Bildung.* Beim Digeriren von Ditolylparabansäure mit Chamäleonlösung bei 50—60° (LANDGREBE, *B.* 11, 978). — Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein. — Ihr Baryumsalz bildet in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen. — $K_2.C_{17}H_8N_2O_7$. Blättchen, schwer löslich in Alkohol. — $Ag_2.C_{17}H_8N_2O_7$. Krystallinischer Niederschlag.

Malontoluidsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_7).CO.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen äquivalenter Mengen Malonsäure und p-Toluidin auf 105° (s. Malonanilsäure S. 299) (RÜGHEIMER, R. HOFFMANN, *B.* 17, 740; 18, 2971). — Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 156°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in Aether und $CHCl_3$. Liefert mit PCl_5 Trichlormethylchinolin $C_{10}H_6Cl_3N$.

$Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. Lange, feine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Glänzende Säulen. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grünlicher Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$. Wird aus der Säure mit Alkohol und HCl dargestellt (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2972). — Trimetrische Tafeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Toluide der Bernsteinsäure. Beim Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile Bernsteinsäure und p-Toluidin entstehen Tolylsuccinimid und Succintoluid. In siedendem Wasser löst sich nur das Imid (SELL, *A.* 126, 163).

1. **Tolylsuccinaminsäure** $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_7H_7).C_4H_4O_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Tolylsuccinimid mit Barytwasser (BECHI, *B.* 12, 322). — Schmelzp.: 157°. — $Ba(C_{11}H_{12}NO_3)_2 + H_2O$. Schuppen.

2. **Tolylsuccinimid** $C_{11}H_{11}NO_2 = C_4H_4O_2.N(C_7H_7)$. *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Gewichtstheile Bernsteinsäure und p-Toluidin, bis die Masse ruhig kocht, und destillirt rasch ab. Das Destillat wird aus Wasser umkrystallisirt (MICHAEL, *B.* 10, 577). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150° (HÜBNER, *A.* 209, 378). Siedep.: 344—345° bei 733 mm (BECHI, *B.* 12, 322). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

o-**Nitrotolylsuccinimid** $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_4H_4O_2.N.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tolylsuccinimid mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER). — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 140°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt durch Kali in Bernsteinsäure und o-Nitro-p-Toluidin (Schmelzp.: 77°). Liefert, mit Zinn und Salzsäure, Bernsteinsäure und Toluylendiamin.

3. **Tolylsuccinamid** $C_{11}H_{14}N_2O_2 = NH_2.C_4H_4O_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Tolylsuccinimid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BECHI). — Schmelzp.: 148°.

4. **Succintoluid** $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.C_7H_7)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 256° (BECHI, *B.* 12, 323; HÜBNER, *A.* 209, 380). Kaum löslich in kochendem Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem Alkohol.

Succindinitrotoluid $C_{18}H_{18}N_4O_6 = C_4H_4O_2[NH.C_6H_3(NO_2).CH_3]_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Succintoluid in ein Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (HÜBNER, *A.* 209, 381). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Succintetranitrotoluid $C_{18}H_{16}N_6O_{10} = C_4H_4O_2[NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3]_2$ *Darstellung.* Durch Eintragen von Succintoluid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (HÜBNER). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$.

Toluide der Citronensäure (GILL, *B.* 19, 2353).

1. **Citrotoluidsäure** $C_{13}H_{13}NO_5 = CH_3.C_6H_4.N\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_3H_4(OH).CO_2H$. *Bildung.* Man vermischt die heifsen alkoholischen Lösungen von 1 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. Citronensäure und erhitzt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle 2 Stunden lang auf 160—170°. — Kleine Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 172,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

2. **Citroditoluidsäure** $C_{20}H_{22}N_2O_5 = (CH_3.C_6H_4.NH.CO)_2.C_3H_4(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch Lösen von Citroditoluid $C_7H_7.N\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_3H_4(OH).CO.NH.C_7H_7$ in NH_3 und Fällen der Lösung durch HCl. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

3. **Citroditoluid** $C_{20}H_{20}N_2O_4 = CH_3.C_6H_4.N\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_3H_4(OH).CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen auf 160—170° von 1 Mol. Citronensäure mit 2 Mol. p-Toluidin. — Kleine, gelbe Körner (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in

Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in NH_3 unter Bildung von Citroditoluidsäure.

4. **Citrotoluidid** $C_{27}H_{29}N_3O_4 = OH.C_3H_4(CO.NH.C_7H_7)_3$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 140—145° von 1 Mol. Citronensäure mit 3 Mol. p-Toluidin. — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

Schleimsäuretoluid $C_{20}H_{24}N_2O_6 = C_6H_8O_6(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von schleimsaurem Toluidin oder besser durch Erhitzen von Schleimsäurediäthylester mit Toluidin (KÖTTNITZ, *J. pr.* [2] 6, 153). — Dünne Blättchen, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Toluide der Sulfonsäuren. **Dimethyltolylsulfamid** $C_9H_{14}N_2SO_2 = N(CH_3)_2.SO_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der Dimethylsulfaminsäure und p-Toluidin (R. BEHREND, *A.* 222, 129). — Grofse, wasserhelle Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; wenig in Ligroïn, gar nicht in Wasser. — $Na.C_9H_{13}N_2SO_2$. Gleicht der analogen Phenylverbindung (S. 304).

Benzolsulfotoluid $C_{13}H_{13}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus $C_6H_5.SO_2Cl$ und p-Toluidin (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 427). — Schmelzp.: 120°.

Benzolsulfonitrotoluid $C_{13}H_{12}N_2SO_4 = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und m-Nitro-p-Toluidin; beim Behandeln von Benzolsulfo-p-Toluid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) (LELLMANN, *A.* 221, 18). — Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, zerfliefslich in Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Wird von alkoholischem Kali nicht zerlegt.

Benzolsulfodinitrotoluid $C_{13}H_{11}N_3SO_6 = C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzolsulfotoluid in kaltgehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,47) (LELLMANN, *B.* 16, 595). — Gelbliche, derbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in keilförmigen Krystallen, die an der Luft allmählich das Benzol verlieren. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Liefert beim Erhitzen mit konc. HCl auf 170—180° Dinitro-p-Toluidin (Schmelzp.: 166°).

p-**Toluolsulfotoluid** $C_{14}H_{15}NSO_2 = C_7H_7.SO_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Toluolsulfonsäure und p-Toluidin (WOLKOW, *Z.* 1870, 324; MÜLLER, *B.* 12, 1348). — Trikline Krystalle (TENNE, *P. Beibl.* 3, 327). Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

o-**Nitro-p-Toluolsulfotoluid** $C_{14}H_{14}N_2SO_4 = C_7H_6(NO_2).SO_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure und p-Toluidin (WOLKOW). — Schmelzp.: 130—131°.

Toluidoalkohole. **Toluid des Perchlormethylmercaptans** $C_8H_8Cl_3NS = CCl_3.S.NH.C_7H_7$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Perchlormethylmercaptan mit 2 Mol. p-Toluidin (RATHKE, *B.* 19, 396). Man verdunstet die filtrirte Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um. — Krystalle. Sehr zersetzlich. Verliert, bei längerem Kochen mit Alkohol, alles Toluidin. Versetzt man die ätherische Lösung mit 1 Mol. alkoholischen Kalis, so entsteht der **Körper** $CCl_2.S.N.C_7H_7$. Derselbe wird aus der ätherischen Lösung, durch Alkohol, in Nädelchen gefällt und schmilzt bei 138° unter Bräunung. Er zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol.

Oxäthentoluidin (Aethoxyltoluidin, p-Toluidoäthylalkohol) $C_9H_{13}NO = OH.CH_2.CH_2.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Entsteht, neben Dioxäthentoluidin, wenn ein Gemenge gleicher Moleküle Aethylenoxyd und p-Toluidin 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt (DEMOLE, *A.* 173, 129). Man trennt die Basen durch Destillation, wobei zunächst Oxäthentoluidin übergeht. — Krystallbüschel. Schmelzp.: 37°. Siedep.: 286—288°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Verliert bei anhaltendem Kochen Wasser und bildet Diäthylenditolyldiamin. Starke Base. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Graurothes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 147—148°. — $C_9H_{13}NO.H_2SO_4$. Prismen. Schmelzp.: 110—111°. — Neutrales Oxalat $(C_9H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$. Schmelzp.: 121—122°. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt bei 140° in CO, CO_2, Oxäthentoludin und Diäthylenditolyldiamin.

Methyloxäthentoluidin $C_{10}H_{15}NO = (C_2H_5O)N(C_7H_7).CH_3$. *Bildung.* Das Jodid $(C_2H_5O).N(C_7H_7)(CH_3).HJ$ entsteht aus Oxäthentoluidin und Methyljodid bei 50—75° (DEMOLE). — Die freie Base (aus dem jodwasserstoffsauren Salze und Kali bereitet) ist flüssig; Siedep.: 290—300°. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

Dimethyloxäthentoluidinjodid $C_{11}H_{18}NOJ = (C_2H_5O)N.(C_7H_7)(CH_3)_2J$. *Bildung.* Aus Methyloxäthentoluidin und Methyljodid bei 100° (DEMOLE). — Das Jodid ist flüssig. Es liefert mit Silberoxyd die freie Base. — $(C_{11}H_{18}NO.Cl)_2.PtCl_4$. — $(C_{11}H_{18}NO.Cl).AuCl_3$.

Dioxäthentoluidin $C_{11}H_{17}NO_2 = (OH.CH_2.CH_2)_2.N.C_7H_7$. *Bildung.* Siehe Oxäthen-

toluidin (DEMOLE). — Steifer Syrup. Siedep.: 338—340°. Verbindet sich mit Säuren. — $(C_{11}H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Propoxyltoluidin $C_{10}H_{15}NO = OH.C_3H_6.NH(C_7H_7)$. *Darstellung.* Aus p-Toluidin und Propylenoxyd in der Kälte (MORLEY, *Soc.* 41, 387). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 74°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 293° (kor.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether und Benzol. Die Salze krystallisiren meistens nicht. — Dioxalat $C_{10}H_{15}NO.C_2H_2O_4$. Perlmutterglänzende Tafeln. Schmelzp.: 151°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Toluidosäuren. **Sulfotoluidsäure** $C_7H_9NSO_3 = NH(C_7H_7).SO_2.OH$ (?). *Bildung.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht beim Kochen von Nitrotoluol mit Alkohol und Ammoniumsulfit (HILKENKAMP, *A.* 95, 96). — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. — $K.\bar{A}$. Warzen.

p-Tolylglycin $C_9H_{11}NO_2 = NH(C_7H_7).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Chloressigsäure (SCHWEBEL, *B.* 10, 2047; vgl. P. MEYER, *B.* 8, 1158). — *Darstellung.* Man trägt (2 Mol.) Toluidin und 1 Mol. Chloressigsäure in Wasser ein und erhitzt einige Zeit. Beim Erkalten krystallisirt Tolylglycin; aus dem Filtrat hiervon scheidet sich, bei längerem Stehen, das Toluidinsalz der Diglykolyl-p-Toluylamidsäure aus (P. MEYER, *B.* 14, 1323). — Strohgelbe, lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 166—168° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{15}NO_2 = C_9H_{10}NO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloressigsäureäthylester mit 2 Mol. Toluidin (MEYER). — Blättchen. Schmelzp.: 48—49°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in Salzsäure.

Amid $C_9N_{12}N_2O = NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen gleicher Moleküle Chloracetamid und Toluidin auf 100° (MEYER). Man löst das Produkt in heifser, verdünnter Salzsäure und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Wasser um. — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 162—163°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem und in Alkohol.

Nitril $C_9H_{10}N_2 = NH(C_7H_7).CH_2.CN$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Diglykoltoluiddiamid, beim Erhitzen des Amids $C_9H_{12}N_2O$ (MEYER, *B.* 8, 1163). Wird das Produkt in Alkohol gelöst, so krystallisirt zunächst das Diglykolamid aus. — Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Anilid $C_{15}H_{16}N_2O = NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloressiganilid mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin (MEYER). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 82—83°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Toluid $C_{16}H_{18}N_2O = NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Durch Zusammenschmelzen von Chloracetamid und 2 Mol. Toluidin; aus $C_2H_2ClO.Cl$ und 2 Mol. Toluidin (MEYER). — *Darstellung.* Man erhitzt Chloressigsäure mit 3 Mol. Toluidin, entfernt durch Auskochen mit Wasser salzsaures Toluidin und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Blättchen. Schmelzp.: 136°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen auf 160—170° zerfällt es in Toluidin und Diglykoltoluidsäureditoluid.

m-Nitrotolylglycin $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).NH.CH_2.CO_2H$ $(CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von m-Nitro-p-Toluidin mit Bromessigsäure auf 120—130° (PLÖCHL, *B.* 19, 9). — Rothbraune, prismatische Kryställchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 189—190°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in heifsem Alkohol und Essigsäure. Liefert mit Zinn und Salzsäure Oxydihydrotoluchinoxalin $C_9H_{10}N_2O$.

p-Tolylhydantoïnsäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 = NH_2.CO.N(C_7H_7).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Schmilzt man äquivalente Mengen p-Tolylglycin und Harnstoff zusammen, so entstehen vier Körper. Beim Auskochen des Produktes mit Alkohol bleibt Tolylhydantoïn und ein bei 174° schmelzender Körper ungelöst zurück. Im Alkohol gelöst bleiben Tolylharnstoff und Tolylhydantoïnsäure, welche durch NH_3 getrennt werden können. Im Ammoniak löst sich nur Tolylhydantoïnsäure (SCHWEBEL, *B.* 11, 1128). — Tolylhydantoïnsäure bildet ein in kaltem Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. Sie löst sich allmählich in siedendem Alkohol und sehr leicht in Ammoniak. Säuren fällen sie aus der ammoniakalischen Lösung. Zersetzt sich über 200°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

Tolylhydantoïn $C_{10}H_{10}N_2O_2$. *Bildung.* Siehe Tolylhydantoïnsäure (SCHWEBEL). Wird von dem es begleitenden (bei 174° schmelzenden) Körper, durch Ausziehen mit kochendem Wasser, geschieden. Das Tolylhydantoïn löst sich und krystallisirt beim Er-

kalten in sehr feinen Nadeln. — Schmelzp.: 210°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem und in Alkohol. Wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

Der beim Schmelzen von Tolylglycin mit Harnstoff entstehende Tolylharnstoff (s. Tolylhydantoïnsäure) zersetzt sich bei 200°, löst sich nicht im Wasser. Er ist verschieden von dem S. 340 beschriebenen.

Tolylcarbodiimidosulfoessigsäure (p-Tolylthiohydantoïnsäure) $C_{10}H_{12}N_2O_2S = \frac{N(C_7H_7)}{NH_2}\rangle C.S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen äquivalenter Mengen Chloressigsäure, Rhodanammonium und p-Toluidin mit absolutem Alkohol (JÄGER, J. *pr.* [2] 16, 21). $C_2H_3ClO_2 + NH_4.SCN + C_7H_7.NH_2 = C_{10}H_{12}N_2O_2S + NH_4Cl$. — Rhombische, platte Säulen. Schmelzp.: 176—182°. Wird von Essigsäureanhydrid und Brom nicht angegriffen.

Tolylthiohydantoïn $C_{10}H_{10}N_2OS = \frac{NH:C.S.CH_2}{N.C_7H_7}\rangle CO$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiohydantoïn, beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von Chloressigtoluid $C_2H_2ClO.NH(C_7H_7)$ und Thioharnstoff (P. MEYER, *B.* 10, 1966). — Kleine Nadeln und Prismen. Schmelzp.: 183°.

p-Toluylthiohydantoïnsäure (p-Tolylthiocarbamidessigsäure) $C_{10}H_{12}N_2SO_2 = NH(C_7H_7).CS.NH.CH_2.CO_2H$. **Anhydrid** $C_{10}H_{10}N_2SO$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von p-Tolylsenföl mit Glycin (ASCHAN, *B.* 17, 426). — Goldglänzende, platte Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 180° unter partieller Schmelzung. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt tiefe Rothfärbung ein.

p-Tolyl-α-Methylthiohydantoïnsäure (p-Tolylthiocarbamid-α-Propionsäure) $C_{11}H_{14}N_2SO_2 = NH(C_7H_7).CS.NH.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Zusammenschmelzen von Alanin mit p-Tolylsenföl (ASCHAN, *B.* 17, 427). — Dat Anhydrid liefert beim Kochen mit alkoholischem Kali das Kaliumsalz der Säure. Die freie Säure ist flüssig, wandelt sich aber schon nach 2—3stündigem Stehen, in der Kälte, in das Anhydrid um. — $K.C_{11}H_{13}N_2SO_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol).

Anhydrid $C_{11}H_{12}N_2SO$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 197° (ASCHAN).

Diglykolamidsäureditoluid $C_{18}H_{21}N_3O_2 = NH[CH_2.CO.NH(C_7H_7)]_2$. *Bildung.* Aus Chloracettoluid $C_2H_2ClO.NH(C_7H_7)$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MEYER, *B.* 8, 1155). — Lange Nadeln (aus stark wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 149,5°. Wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

Diglykol-p-Toluylamidsäure $C_{11}H_{13}NO_4 = N(C_7H_7)(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Siehe p-Tolylglycin (s. o.) (P. MEYER, *B.* 14, 1324). — Die Salze geben mit einer verdünnten Kupfervitriollösung eine smaragdgrüne Färbung. — Toluidinsalz $C_7H_9N.C_{11}H_{13}NO_4$. Kleine glänzende Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Säuren. — $Cu(C_{11}H_{12}NO_4)_2 + H_2O$. Grüne Nädelchen. Kaum löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in heifsem Alkohol. — $Ag.C_{11}H_{12}NO_4.AgNO_3$. Niederschlag, leicht löslich in NH_3.

Diglykoltoluidsäurediamid $C_{11}H_{15}N_3O_2 = N(C_7H_7)(CH_2.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Ist das Hauptzersetzungsprodukt des Tolylglycinamids in der Hitze (MEYER). $2NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH_2 = C_7H_7.NH_2 + N(C_7H_7)(CH_2.CO.NH_2)_2$. — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Diglykoltoluidsäurediamid $C_{25}H_{27}N_3O_2 = N(C_7H_7)(CH_2.CO.NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tolylglycintoluid auf 160—170° (MEYER). $2NH(C_7H_7).CH_2.CO.NH(C_7H_7) = C_7H_7.NH_2 + N(C_7H_7)(CH_2.CO.NH.C_7H_7)_2$. — Sehr lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 251°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

α-Toluidopropionsäure $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_7).CO_2H$. *Bildung.* Beim Zerlegen des Amids dieser Säure durch HCl (TIEMANN, STEPHAN, *B.* 15, 2037). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 152°. Wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt.

Amid $C_{10}H_{14}N_2O = CH_3.CH(NH.C_7H_7).CO.NH_2$. *Bildung.* Durch Behandeln des Nitrils $C_{10}H_{12}N_2$ mit H_2SO_4, in der Kälte, wie bei α-Anilidopropionsäure (TIEMANN, STEPHAN). — Platte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 145°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol.

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_7).CN$. *Bildung.* Aus Aldehydhydrocyanid $CH_3.CH(OH).CN$ und p-Toluidin bei 100° (TIEMANN, STEPHAN). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81—82°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Unzersetzt löslich in kalter, koncentrirter Salzsäure; beim Erwärmen damit erfolgt Zersetzung, unter Entwickelung von HCN und Toluidin. Wird von Vitriolöl, in der Kälte, in das Amid $C_{10}H_{14}N_2O$ übergeführt.

p-Toluidin und Aldehyde.

Anhydroformaldehydtoluidin $C_8H_9N = CH_3.C_6H_4.N.CH_2$ (?). *Bildung.* Aus rohem Formaldehyd und p-Toluidin (WELLINGTON, TOLLENS, *B.* 18, 3302). — Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Wandelt sich, beim Erwärmen mit Alkohol oder Benzol, in eine (in Toluol) schwer lösliche Modifikation um. Wird durch HCl gespalten.

Diäthylidenditolyldiamin $C_{18}H_{22}N_2 = (CH_3.CH)_2.(N.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Aldehyd mit p-Toluidin (SCHIFF, *A.* 140, 94). — Warzige Krystalle. Schmelzp.: gegen 60°. Bildet mit starken Säuren rothe Salze, welchen durch viel Wasser alle Säure entzogen wird. — $(C_{18}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Chloral und p-Toluidin. 1. **Trichloräthylidenditolyldiamin** $C_{16}H_{17}Cl_3N_2 = CCl_3.CH(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von p-Toluidin und Chloral (WALLACH, *A.* 173, 278). — Große Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 114—115°.

2. **Trichloräthylidenäthoxyltoluidin** $C_{11}H_{14}Cl_3NO = CCl_3.CH(OC_2H_5).NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Entsteht, wenn eine alkoholische Lösung gleicher Moleküle p-Toluidin und Chloral einige Zeit in gelinder Wärme stehen bleibt, meist neben Trichloräthylidenditolyldiamin (WALLACH). Letzteres geht, beim Umkrystallisiren aus warmem Alkohol, zum Theil in das Aethoxylderivat über. — Sehr große Krystalle. Schmelzp.: 76—77°. Aeußerst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Beständiger als die erstere Verbindung. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Säuren scheiden p-Toluidin ab.

Diallylidenditolyldiamin $C_{20}H_{22}N_2 = (CH_2:CH.CH)_2.(N.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Akroleïn und Toluidin (SCHIFF, *A.* 140, 96). — Terpentinähnliche, leicht schmelzende Masse von schwach basischen Eigenschaften. — $(C_{20}H_{22}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Diönanthylidenditolyldiamin $C_{28}H_{42}N_2 = (C_7H_{14})_2.(N.C_7H_7)_2$ (?). Oelig; ohne alle basischen Eigenschaften (SCHIFF).

Furfurtoluidin $C_{19}H_{22}N_2O_2$. *Darstellung.* 12 Thle. salzsaures Toluidin und 9 Thle. Toluidin werden in 150 Thln. heißem Weingeist gelöst und die Lösung von 8 Thln. Furfurol in 150 Thln. Weingeist zugesetzt. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Furfurtoluidin, das man mit NH_3 zerlegt (STENHOUSE, *A.* 156, 203). — Braun, amorph. Löslich in Aether. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.HCl$. Kleine, purpurfarbene Nadeln. — $C_{19}H_{22}N_2O_2.HNO_3$. Tief purpurfarbene Nadeln.

Cyanderivate des p-Toluidins.

Toluidincyanid $C_{16}H_{18}N_4 = \frac{C_7H_7.NH.C:NH}{C_7H_7.NH.C:NH}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von p-Toluidin (HOFMANN, *A.* 66, 144; BLADIN, *Bl.* 41, 126; vgl. SELL, *A.* 126, 165). — Glänzende Blättchen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Liefert beim Kochen mit Essigsäure: Tolyloxamid, Oxatoluid, NH_3 und Toluidin. Verhalten gegen Säuren: SELL, *A.* 126, 165.

Salze: BLADIN. — $C_{16}H_{18}N_4.2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{18}N_4.2HNO_3$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; fast unlöslich in Aether. — $C_{16}H_{18}N_4.H_2SO_4 + 6H_2O$. Lange, silberglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Oxalat $C_{16}H_{18}N_4.C_2H_2O_4$. Nadeln. Wenig löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

Carbophenyltolylimid $C_{14}H_{12}N_2 = C(N.C_6H_5)(N.C_7H_7)$. *Bildung.* Beim Eintragen von HgO in ein kochendes Gemisch aus Phenyl-p-Tolylthioharnstoff und Benzol (HUHN, *B.* 19, 2407). — Oel, das bei längerem Stehen glasartig erstarrt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Benzol, ziemlich schwer in Aether und Ligroïn. Geht durch Kochen mit Wasser in Phenyltolylharnstoff über. Zerfällt, beim Erhitzen mit CS_2 auf 200°, in Phenylsenföl und p-Tolylsenföl.

Carboditolylimid $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3.C_6H_4.N:C.N.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Benzollösung von Ditolylthioharnstoff mit HgO (WILL, *B.* 14, 1488). Carbonylditolylthioharnstoff zerfällt, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, in COS und Carboditolylimid (WILL). — Dicke Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 60°. Siedet unzersetzt oberhalb 230°. Sehr leicht löslich in Benzol und Aether. Geht beim Erwärmen mit Wasser, Alkalien oder Säuren in Ditolylharnstoff über. Verbindet sich mit Anilin zu Phenylditolylguanidin.

Tritolylmelamin $C_{24}H_{24}N_6 = (CN)_3(NH.C_7H_7)_3$. *Bildung.* Aus Cyanurchlorid und p-Toluidin, wie die homologe Triphenylverbindung (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 294). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 283°. Sehr schwer löslich oder unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Indifferent.

Toluidinderivate von unbekannter Konstitution.

o-Chlortoluidin C_7H_8ClN. *Bildung.* Durch Reduktion von nitrirtem (rohem)

o-Chlortoluol (Wroblevsky, *A.* 168, 206). — Tafeln. Schmelzp.: 83°. Siedep.: 241°. — $C_7H_8ClN.HCl$. Blättchen. — $C_7H_8ClN.HNO_3$. Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 165°. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 5,014 Thle. Salz.

Dibromtoluidin $C_7H_7Br_2N = CH_3.C_6H_2Br_2.NH_2$ ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 5$) (?). Aus (a-)o-Dibromtoluol ($CH_3 : Br : Br = 1 : 3 : 4$) durch Nitriren und darauf folgendes Reduciren (Wroblevsky, *A.* 168, 184). — Blättchen. Schmelzp.: 85° (W.); 96,8—98° (Nevile, Winther, *B.* 13, 970). Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Tribromtoluidin $C_7H_6Br_3N$. a. Aus o-Brom-m-Toluolsulfonsäure. Die Säure wird nitrirt, die Bromnitrotoluolsulfonsäure reducirt und die Bromamidotoluolsulfonsäure mit Brom versetzt (Schäfer, *A.* 174, 362). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol.

b. Aus p-Brom-o-Toluolsulfonsäure durch Nitriren, darauf Reduciren und Behandeln der p-Bromamidotoluolsulfonsäure mit Brom (Schäfer). — Gelbe Schüppchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 72°.

2. **Benzylamin** $C_6H_5.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzonitril $C_6H_5.CN$ (Mendius, *A.* 121, 144), oder von Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ (Hofmann, *B.* 1, 102) mit Zink und Salzsäure. Aus Benzylchlorid und alkoholischem Ammoniak, neben Di- und Tribenzylamin (Cannizzaro, *A.* 134, 128); beim Zerlegen von Benzylcarbimid mit Kali (Cannizzaro). Phenylamidoessigsäure zerfällt bei der trocknen Destillation fast glatt in CO_2 und Benzylamin (resp. benzylcarbaminsaures Benzylamin) (Tiemann, Friedländer, *B.* 14, 1969). $C_6H_5.CH(NH_2).CO_2H = CO_2 + C_6H_5.CH_2.NH_2$. Entsteht, neben etwas Brombenzylamin, beim Versetzen von 1 Mol. Phenylacetamid $C_6H_5.CH_2.CO.NH_2$ mit 1 Mol. Brom und 4 Mol. Kalilauge (von 5 %) (Hofmann, *B.* 18, 2738). Das gleichzeitig gebildete Brombenzylamin kann durch Natriumamalgam in Benzylamin umgewandelt werden. Benzylamin entsteht, neben Toluol, beim Eintragen von Natrium in eine heifse Lösung von Hydrobenzamid $(C_6H_5.CH)_3N_2$ in absolutem Alkohol (O. Fischer, *B.* 19, 748). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzylidenphenylhydrazin $C_6H_5.CH : N.NH.C_6H_5$ mit Natriumamalgam und Eisessig (Tafel, *B.* 19, 1928). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Glycerin auf 130° (Curtius, Lederer, *B.* 19, 2463). Entsteht in kleiner Menge, neben Dibenzylamin, Tribenzylamin u. s. w. beim Kochen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat (Leuckart, Bach, *B.* 19, 2128). — *Darstellung.* 1. Aus Benzylchlorid. Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid entsteht nur wenig Benzylamin, sondern hauptsächlich Di- und Tribenzylamin in wechselnden Mengen, aber keine Ammoniumbase. Das Tetrabenzyliumhydrat $N(C_7H_7)_4(OH)$ und seine Salze sind bisher noch nicht rein (vgl. S. 356) dargestellt. — 1 Vol. Benzylchlorid und 2 Vol. alkoholischen Ammoniaks (absoluter Alkohol mit Ammoniakgas gesättigt) werden 24 Stunden lang im Rohr auf 100° erhitzt. Vom Röhreninhalt destillirt man den Alkohol ab, vermischt den Rückstand mit Wasser, filtrirt, löst das Ausgeschiedene in heifsem Alkohol und versetzt mit Salzsäure. Erst krystallisirt salzsaures Tribenzylamin, dann salzsaures Dibenzylamin und zuletzt salzsaures Benzylamin. Das wässerige Filtrat von der Fällung der Basen hält etwas Benzylamin. Salzsaures Tribenzylamin trennt man vom Dibenzylaminsalz durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, worin das Tribenzylaminsalz kaum löslich ist, das Dibenzylaminsalz aber ziemlich leicht (Limpricht, *A.* 144, 305; vgl. Cannizzaro, *A. Spl.* 4, 24). Augenscheinlich dürfte es zweckmäfsiger sein, die Basen durch Behandeln mit Acetylchlorid zu trennen, oder durch Oxaläther (s. Basen der Fettreihe). — 2. Aus Benzylcarbimid. Man zerlegt Benzylcarbimid mit Kali und befreit das Benzylamin durch Lösen in Wasser vom beigemengten Di- und Tribenzylamin. Oder man behandelt das rohe Benzylamin mit warmer Salzsäure, wobei salzsaures Tribenzylamin zurückbleibt. Aus der Lösung krystallisirt zuerst noch salzsaures Dibenzylamin (Strakosch, *B.* 5, 692; vgl. Letts, *B.* 5, 90). — 3. Man zerlegt Benzylacetamid mit alkoholischem Kali (Rudolph, *B.* 12, 1297). — 4. Man unterwirft Phenylamidoessigsäure der trockenen Destillation.

Benzylamin ist flüssig. Siedep.: 183° (kor.) (Limpricht); 185° (Rudolph). Spec. Gew. = 0,990 bei 14°. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Wird aus der wässerigen Lösung durch Natronlauge abgeschieden. Reagirt stark alkalisch. Raucht bei Berührung mit Salzsäure. Zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an. Verbindet sich direkt mit Cyan (s. S. 358). — Die Salze (Limpricht) sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9N.HCl$. Quadratische Tafeln. Schmilzt bei 240° (Spica, *B.* 10, 889); 246° (Curtius, Lederer); 255,5—258° Hoogewerff, Dorp, *R.* 5, 253). — $(C_7H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol (Mendius). — $C_7H_9N.HBr$. — Nitrit: Curtius, *B.* 17, 958.

Substitutionsprodukte des Benzylamins. **Chlorbenzylamin** $C_7H_8ClN = C_6H_4Cl.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Vol. Chlorbenzylchlorid (aus rohem Chlortoluol bereitet) mit 2 Vol. alkoholischen Ammoniaks auf 100° entsteht wesentlich gechlortes Dibenzylamin (in vier isomeren Formen) und daneben gechlortes Tribenzylamin. Man destillirt den Röhreninhalt aus dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit Wasser. Es scheiden sich die gechlorten Basen ab, welche man in Alkohol löst und mit Salzsäure versetzt. Erst krystallisirt salzsaures Chlor-o-Dibenzylamin, dann Tribenzylaminsalz und zuletzt Monobenzylaminsalz (BERLIN, *A.* 151, 137). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether nicht in Wasser. Zieht an der Luft CO_2 an.

$C_7H_8ClN.HCl$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; wenig in Eisessig. Schmelzp.: 239—241° (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 95). — $(C_7H_8ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_8ClN.HBr$. Schmilzt unter Zersetzung bei 225—230°. In Wasser etwas weniger löslich als das salzsaure Salz (J., F.). — Das Carbonat krystallisirt in Tafeln; Schmelzp.: 114—115° (J., F.).

Brombenzylamin $C_7H_8BrN = C_6H_4Br.CH_2.NH_2$. 1. o-Brombenzylamin. Oel (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 317). Unlöslich in Wasser, löslich in Aether; zieht CO_2 aus der Luft an. — $C_7H_8BrN.HCl$. Schmelzp.: 208°. — $(C_7H_8BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Das Carbonat schmilzt bei 95°. Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

2. p-Brombenzylamin. *Bildung.* Aus p-Brombenzylbromid und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (JACKSON, LOWERY, *Am.* 3, 250). — Oel. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Absorbirt an der Luft rasch CO_2. Das bromwasserstoffsaure Salz ist in Wasser löslich (Unterschied und Trennung des Brombenzylamins vom p-Dibromdibenzylamin und p-Tribromtribenzylamin). — $C_7H_8BrN.HCl$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 260°. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $(C_7H_8BrN.HCl)_2.PtCl_4$. Orangebraune, monokline(?) Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser und in Alkohol. — Das Carbonat krystallisirt in kleinen Prismen. Schmelzp.: 131—133°. Löslich in Wasser und Alkohol.

Phenyldibrommethylamin $C_6H_5.CBr_2.NH_2$ s. Benzonitril.

Jodbenzylamin $C_7H_8JN = C_6H_4J.CH_2.NH_2$. 1. o-Jodbenzylamin. *Bildung.* Aus o-Jodbenzylbromid und alkoholischem Ammoniak (MABERY, ROBINSON, *Am.* 4, 103). — Flüssig. Zieht an der Luft rasch CO_2 an. — $(C_7H_8JN.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, mikroskopische Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol.

2. p-Jodbenzylamin. *Darstellung.* Durch Erhitzen von p-Jodbenzylbromid mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (JACKSON, MABERY, *Am.* 2, 257). — Flüssig. Absorbirt CO_2 aus der Luft und bildet ein bei 113° schmelzendes, krystallinisches Carbonat. — Das salzsaure Salz bildet weifse Nadeln, die bei 240° schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — $(C_7H_8JN.HCl)_2.PtCl_4$.

Alkylderivate des Benzylamins. **Diäthylbenzylamin** $C_{11}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylbenzylaminjodid, beim Erhitzen von Benzylamin mit Aethyljodid auf 130° (LADENBURG, STRUVE, *B.* 10, 47) oder aus Benzylchlorid und Diäthylamin bei 100° (V. MEYER, *B.* 10, 310). — Flüssig. Siedep.: 211—212° (kor.).

Triäthylbenzylamin $C_7H_7.N(C_2H_5)_3.OH$. *Bildung.* Das Jodid $C_7H_7.N(C_2H_5)_3J$ entsteht aus Diäthylbenzylamin und Aethyljodid bei 100° (LADENBURG, STRUVE, *B.* 10, 45; V. MEYER, *B.* 10, 310). Es bildet grofse Krystalle, löst sich sehr leicht in Wasser und entwickelt, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, kein Benzyljodid. Bei der trockenen Destillation zerfällt es in Benzyljodid und Triäthylamin. Mit alkoholischer Jodlösung versetzt, scheidet es schwarzblaue, metallisch-glänzende, monokline (BODEWIG, *J.* 1879, 435) Prismen des Superjodids $C_7H_7.N(C_2H_5)_3J_3$ aus, die bei 87° schmelzen (LADENBURG). — $[C_7H_7.N(C_2H_5)_3.Cl]_2,PtCl_4$. Prismen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzylchlorid verbindet sich direkt mit Triäthylamin zu $C_7H_7.N(C_2H_5)_3Cl$. Das aus dem Chlorid dargestellte Jodid $N(C_2H_5)_3.C_7H_7.J$ hält LADENBURG (*B.* 10, 561, 1152, 1634) für verschieden von dem aus Diäthylamin bereiteten Jodid, weil es beim Destilliren mit Jodwasserstoffsäure in Benzyljodid und jodwasserstoffsaures Triäthylamin zerfällt. Doch geht das Jodid [aus $C_7H_7.Cl$ und $N(C_2H_5)_3$] sehr leicht (schon bei kurzem Stehen in der Kälte) in das obige Jodid (aus Benzylamin und $C_2H_5.J$) über. Die aus beiden Jodiden erhaltenen Superjodide sind identisch, und auch die Pikrate sind sehr analog. V. MEYER (*B.* 10, 309, 964) erklärt deshalb die von LADENBURG beobachteten Unterschiede im Verhalten beider Jodide durch die Gegenwart fremder Beimengungen.

Phenylbenzylamin (Benzylanilin) $C_{13}H_{13}N = C_6H_5.CH_2.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Anilin auf 160° (FLEISCHER, *A.* 138, 225). Aus Thiobenzanilid $C_6H_5.CS.NH(C_6H_5)$ mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, TROMPETTER,

B. 11, 1760). — Vierseitige Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 32°; Siedep.: 200—220° bei 50 mm. Die Salze verlieren, beim Behandeln mit Wasser, einen Theil der Säure. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Blättchen. Schmelzp.: 197° (B., T.). — $C_{13}H_{13}N.CdCl_2$. — $(C_{13}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Blättchen, in Wasser ziemlich löslich. Schmelzp.: 155°. — $(C_{13}H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen.

Nitrosophenylbenzylamin $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5).NO$. *Bildung.* Man giefst allmählich (1 Mol.) $NaNO_2$ in die abgekühlte Lösung von 10 g Benzylanilin in 125 ccm Alkohol und 6 g H_2SO_4 (ANTRICK, *A.* 227, 360). Man giefst die Lösung in das drei- bis vierfache Volum Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um. — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ Ligroïn.

Phenylnitrobenzylamin $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH(C_6H_5)$. 1. o-Nitroderivat. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von (1 Mol.) o-Nitrobenzylchlorid mit (2 Mol.) Anilin und Alkohol (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1605). Man destillirt den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit Essigsäure und kocht ihn dann mit verdünnter HCl, wobei Phenyldinitrodibenzylamin ungelöst bleibt. Man zerlegt das erhaltene Hydrochlorid durch Kali. — Braune, stark glänzende, trikline (KLEIN, *B.* 19, 1607) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57°. Wird zuweilen (aus Alkohol) in rothgelben, monoklinen (KLEIN, *B.* 19, 1607), stark glänzenden Nadeln erhalten, die bei 44° schmelzen, aber, durch Berühren, allmählich trübe werden und dann in die stabile, bei 57° schmelzende Modifikation übergehen. Leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Ligroïn.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und Anilin (STRAKOSCH, *B.* 6, 1062). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol. — $C_{13}H_{12}N_2O_2.HCl$. Blättchen. Wird von Wasser in HCl und die freie Base zerlegt.

Methylphenylbenzylamin $C_{14}H_{15}N = C_6H_5.CH_2.N(CH_3).C_6H_5$. Siedep.: 305—306° (NÖLTING, *J.* 1883, 702).

Dimethylphenylbenzylamin $C_6H_5.CH_2.N(CH_3)_2(C_6H_5).OH$. *Bildung.* Das Chlorid $C_7H_7.N(CH_3)_2(C_6H_5).Cl + H_2O$ erhält man aus Dimethylanilin und Benzylchlorid, in der Kälte (MICHLER, GRADMANN, *B.* 10, 2079). — Das Chlorid bildet Tafeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es zerfällt bei der trockenen Destillation in Benzylchlorid und Dimethylanilin. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Wird es im Rohr auf 220—230° erhitzt, so erfolgt eine molekulare Umwandlung. Es entstehen die Salze mehrerer (tertiärer) Basen, von denen das Hauptprodukt bei 335° siedet und wahrscheinlich Dimethylamido-Diphenylmethan $N(CH_3)_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$ ist. — Silberoxyd wirkt auf das Chlorid nicht ein. Aber mit Silbersulfat erfolgt Umsetzung und Bildung des Sulfates der Base. Die freie Base $C_7H_7.N(CH_3)_2(C_6H_5).OH$ erhält man aus dem Sulfat mit Baryt. Sie ist syrupförmig, stark alkalisch und zerfällt bei der Destillation in Benzylalkohol und Dimethylanilin.

Diphenylbenzylamin $C_{19}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Thiobenzodiphenylamid $C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$ mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1761). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 86,5—87°; 95° (WILM, GIRARD, *B.* 8, 1196). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure und Arsensäure, bronzefarbige, mikroskopische Krystalle des salzsauren Salzes einer Base (MELDOLA, *B.* 14, 1385). Dieses Salz wird als grüner Farbstoff (VIRIDIN) verwendet.

o-Nitrobenzyl-p-Toluidin $C_{14}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erhitzen von 1 Thl. o-Nitrobenzylchlorid mit 4 Thln. p-Toluidin (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1609). Man wäscht das Produkt mit Essigsäure und krystallisirt es aus Alkohol um. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 72°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., weniger leicht in Ligroïn. — $C_{14}H_{14}N_2O_2.HCl$. Nadeln.

Dibenzylamin $C_{14}H_{15}N = NH(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Ammoniak (s. Benzylamin). Bei der Oxydation von Tribenzylamin mit Brom oder Jod und Wasser (LIMPRICHT, *A.* 144, 313). Entsteht, neben Benzylamin, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzonitril mit Zn + HCl (SPICA, *Atti del Istit. ven.* V. [5] 7). Beim Kochen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat (LEUCKART, BACH, *B.* 19, 2128). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,033 bei 14°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zieht an der Luft keine CO_2 an. Zerfällt bei langsamer Destillation in NH_3, Stilben $C_{14}H_{12}$, Dibenzyl $C_{14}H_{14}$, Lophin $C_{21}H_{26}N_2$ und nicht flüchtige Basen $C_{28}H_{27}N$, $C_{21}H_{21}N_3$ (BRUNNER, *A.* 151, 133). Chlor, in die wässerige Lösung von Dibenzylamin geleitet, erzeugt Bittermandelöl $C_6H_5.CHO$. Beim Erhitzen mit Wasser und Jod auf 140° entstehen Bittermandelöl und Benzylamin.

Salze: LIMPRICHT. — $C_{14}H_{15}N.HCl$. Dünne Blätter. Schmelzp.: 256°. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. In trockenem Salzsäurestrome auf 260° erhitzt, zerfällt es in Benzylchlorid und salzsaures Benzylamin. — $(C_{14}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. —

$C_{14}H_{15}N.HBr$. Schmelzp.: 276°. — $C_{14}H_{15}N.HJ$. Schmelzp.: 224°. — $C_{14}H_{15}N.HNO_3$ Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 186°. Schwerer löslich als die anderen Salze.

Nitrosodibenzylamin $C_{14}H_{14}N_2O = (C_6H_5.CH_2)_2.N(NO)$. *Bildung.* Beim Kochen einer koncentrirten alkoholischen Lösung von Tribenzylamin mit $^1/_3$ Vol. roher Salpetersäure (ROHDE, *A.* 151, 366). $(C_7H_7)_3N + HNO_3 = (C_7H_7)_2N(NO) + C_7H_6O$ (Bittermandelöl) $+ H_2O$. — Quadratische Tafeln. Schmelzp.: 52°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird von Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure in Dibenzylamin übergeführt; ebenso durch Salzsäure. Brom erzeugt Bromdibenzylamin.

Dichlordibenzylamin $C_{14}H_{13}Cl_2N = (C_6H_4Cl.CH_2)_2.NH$. *Bildung.* Entsteht in vier Modifikationen beim Erhitzen von rohem Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BERLIN, *A.* 151, 141). — Die freien Basen sind nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Oele, leicht löslich in Alkohol und Aether. Nach JACKSON und FIELD (*Am.* 2, 94) entsteht bei Anwendung von reinem p-Chlorbenzylchlorid nur ein Dichlordibenzylamin, nämlich BERLIN's α-Modifikation. Die β- und γ-Modifikation verdanken ihren Ursprung offenbar einem Gehalt des p-Chlorbenzylchlorids an o-Chlorbenzylchlorid u. s. w.

1. p-(α)-Base. Krystalle. Schmelzp.: 29°. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 288—289°. In Wasser und Weingeist sehr schwer löslich. — $(C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Schuppen, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Nadeln. Schmelzp.: 283—290°. In Wasser schwer löslich.

2. β-Base. $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 225—228°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Schmelzp.: 224°, wird bei 230° wieder fest. Viel leichter löslich als das α-Salz. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HJ$. Schmelzp.: 215°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 204°.

3. γ-Base. $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Schmelzp.: 218—220°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 210—212°. In Wasser leichter löslich als das β-Salz. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HJ$. Schmelzp.: 187°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 193°.

4. δ-Base. $C_{14}H_{13}Cl_2N.HCl$. Schmelzp.: 221—222°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HBr$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 198—199°. Ist das am leichtesten lösliche Bromid. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HJ$. Schmelzp.: 216—218°. — $C_{14}H_{13}Cl_2N.HNO_3$. Schmelzp.: 177—179°.

Dibromdibenzylamin $C_{14}H_{13}Br_2N = (C_6H_4Br.CH_2)_2NH$. 1. Di-o-Bromdibenzylamin. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 36° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 318). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{14}H_{13}Br_2N.HCl$. Schmelzp.: 166°. Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $(C_{14}H_{13}Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, kaum krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in Wasser und Alkohol.

2. Di-p-Bromdibenzylamin. *Bildung.* Entsteht, neben p-Brombenzylamin und p-Tribromtribenzylamin, aus p-Brombenzylbromid und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (JACKSON, LOWERY, *Am.* 3, 251). — Oel; erstarrt allmählich zu Krystallen, die bei 50° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{14}H_{13}Br_2N.HCl$. Rhombische Schuppen. Schmelzp.: 283°. Fast unlöslich in kaltem Wasser (Trennung vom salzsauren p-Brombenzylamin); etwas löslich in heifsem Wasser oder Alkohol. — $(C_{14}H_{13}Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Pulver, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Wahrscheinlich entsteht derselbe Körper bei der Einwirkung von Brom auf Nitrosodibenzylamin (ROHDE, *A.* 151 370).

Di-p-Joddibenzylamin $C_{14}H_{13}J_2N = (C_6H_4J.CH_2)_2.NH$. *Bildung.* Aus p-Jodbenzylbromid und alkoholischem Ammoniak, neben Tri-p-Jodtribenzylamin (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 58). — Nadeln. Schmelzp.: 76°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem (Trennung von Tri-p-Jodtribenzylamin). Leicht löslich in Aether und CS_2. — — Das salzsaure Salz ist fast unlöslich in Wasser. — $(C_{14}H_{13}J_2N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, mikroskopische Krystalle, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Di-p-Nitrodibenzylamin $C_{14}H_{13}N_3O_4 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2.NH$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und wässerigem Ammoniak bei 100°, neben Trinitrotribenzylamin (STRAKOSCH, *B.* 6, 1056). Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes mit verdünnter Salzsäure, in der Hitze, bleibt das Trinitrotribenzylamin ungelöst. — Grofse, gelbliche Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in heifsem Alkohol.

$C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl$. Gelbliche Säulen. Schmelzp.: 212°. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $(C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Isomeres Dinitrodibenzylamin. Aus der Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Di-p-Nitrodibenzylamins krystallisirt eine kleine Menge eines isomeren Salzes $C_{14}H_{13}N_3O_4.HCl$ in Warzen (STRAKOSCH). Es schmilzt bei etwa 173° und löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und Alkohol. Die freie Base schmilzt über 100°.

Aethyldibenzylamin $C_{16}H_{19}N = (C_6H_5.CH_2)_2.N(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Dibenzylamin, $C_2H_5.J$ und Alkohol bei 100° (LIMPRICHT, *A.* 144, 315). — Oel. — $C_{16}H_{19}N.HCl$.

Diäthyldibenzylamin. Das Jodid $(C_6H_5.CH_2)_2N(C_2H_5)_2J$ entsteht sehr leicht aus Diäthylbenzylamin und Benzyljodid (V. MEYER, *B.* 10, 314). Es krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden Spiefsen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Entwickelt beim Destilliren mit koncentrirter HJ Benzyljodid.

Phenyl-o-Dinitrodibenzylamin $C_{20}H_{17}N_3O_4 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2N.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenylnitrobenzylamin, aus o-Nitrobenzylchlorid, Anilin und Alkohol (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1608). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 206°. Unlöslich in verdünnter HCl und anderen Lösungsmitteln.

Dibenzyl-p-Toluidin $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5.CH_2)_2N.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und p-Toluidin (CANNIZZARO, *A. Spl.* 4, 80). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 54,5—55°. Etwas löslich in kaltem Alkohol. — Das salzsaure Salz, sowie das Platindoppelsalz, werden von Wasser unter Abscheidung der freien Base zerlegt.

Tribenzylamin $C_{21}H_{21}N = N(CH_2.C_6H_5)_3$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Ammoniak (s. Benzylamin). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit ameisensaurem Ammoniak auf 180° (LEUCKART, *B.* 18, 2342). Entsteht, in kleiner Menge, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzonitril mit Zn + HCl (SPICA, *Atti del Istit. ven.* [5] 7). — Grofse Blätter (aus Alkohol); monokline Krystalle (PANEBIANCO, *J.* 1878, 476). Schmelzp.: 91,3° (CANNIZZARO, *J.* 1856, 582). Kaum löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether. Zerfällt beim langsamen Destilliren gröfstentheils, und zwar unter Abscheidung von Toluol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natrium, in Benzol, Toluol, NaCN, Lophin und eine Base (JACKSON, WING, *B.* 19, 900). Beim Destilliren mit Bromwasser entstehen Bittermandelöl und bromwasserstoffsaures Dibenzylamin. Ebenso wirkt ein Gemenge von Jod und Wasser bei 120° (LIMPRICHT). Beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 180° werden Benzylchlorid und Salmiak gebildet (LAUTH, *B.* 6, 678). Benzylchlorid wirkt erst bei 150° auf Tribenzylamin ein und erzeugt dann Dibenzylamin u. s. w. (MARQUARDT, *B.* 19, 1030).

Salze: PANEBIANCO. — $C_{21}H_{21}N.HCl$. Hexagonale Krystalle (P.). Schmelzp.: 227 bis 228° (SPICA). Unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in siedendem Alkohol. Wird von Wasser nicht zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 250° in Benzylchlorid und salzsaures Dibenzylamin. Beim Erhitzen für sich entweicht hauptsächlich Toluol (ROHDE, *A.* 151, 366). — $(C_{21}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Monokline Krystalle (P.). — $C_{21}H_{21}N.HBr$. Schmelzp.: 208° (ROHDE). — $C_{21}H_{21}N.HBr.Br_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Tribenzylamin (LIMPRICHT, *A.* 144, 309). — Gelb, amorph. Unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Bittermandelöl, HBr und Dibenzylamin. — $C_{21}H_{21}N.HJ$. Schmelzp.: 178° (ROHDE). — $C_{21}H_{21}N.HNO_3$. Rhombische Krystalle; schmilzt bei 120° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (P.). Zerfällt bei 220—240° in Wasser, Toluol, Nitrotoluol, Bittermandelöl und Dibenzylamin. Beim Destilliren von Tribenzylamin mit Weingeist und Salpetersäure, entsteht Nitrosodibenzylamin. — Das Sulfat bildet monokline Krystalle. Schmelzp.: 106—107°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (P.). — $(C_{21}H_{22}N).Al(SO_4)_2 + 12H_2O$. Reguläre Krystalle. Schmelzp.: 110°. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Tri-p-Chlortribenzylamin $C_{21}H_{18}Cl_3N = (C_6H_4Cl.CH_2)_3N$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (BERLIN, *A.* 151, 139). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88—89° (B.); 78,5° (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 92). Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2, weniger in Eisessig. Zerfällt, bei der Destillation mit Bromwasser, in Dibenzylamin und Chlorbittermandelöl C_7H_5ClO. — $C_{21}H_{18}Cl_3N.HCl + 2H_2O$. Grofse Rhomboëder (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 170—175° (BERLIN.); 196° (JACKSON, FIELD). — $(C_{21}H_{18}Cl_3N.HCl)_2.PtCl_4$ (J., F.).

Tribromtribenzylamin $C_{21}H_{18}Br_3N = (C_6H_4Br.CH_2)_3N$. 1. Tri-o-Bromtribenzylamin. Schmelzp.: 121,5—122° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 319). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in kaltem Ligroïn, leicht in heifsem und in Aether und Benzol. — $[(C_7H_6Br)_3N.HCl]_2.PtCl_4$. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol.

2. Tri-p-Bromtribenzylamin. *Bildung.* Aus p-Brombenzylbromid und alkoholischem Ammoniak (JACKSON, LOWERY, *Am.* 3, 251). — Feine Nadeln. Die aus Aether krystallisirte Base schmilzt bei 76—78° und die aus Ligroïn krystallisirte bei 92°. — $(C_7H_6Br)_3N.HBr$. Schuppen. Schmelzp.: 270°. Unlöslich in Wasser, fast gar nicht in kochendem Alkohol, leicht in Aether (J., L.).

Tri-p-Jodtribenzylamin $C_{21}H_{18}J_3N = (C_6H_4J.CH_2)_3N$. *Bildung.* Aus p-Jodbenzylbromid und alkoholischem Ammoniak, neben dem in Alkohol löslicheren p-Dijoddibenzyl-

amin (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 57). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 114,5°. Unlöslich in H_2O und kaltem Alkohol, fast unlöslich in heifsem Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. — $(C_{21}H_{18}J_3N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

Trinitrotribenzylamin $C_{21}H_{18}N_4O_6 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_3N$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Nitrobenzylchlorid und wässerigem NH_3 (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1604). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 157°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und wässerigem Ammoniak bei 100° (STRAKOSCH, *B.* 6, 1056). Wird von dem gleichzeitig entstandenen Dinitrodibenzylamin, durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure, befreit. — Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 163°. Sehr wenig löslich in heifsem Weingeist, unlöslich in Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Dasselbe (?) Trinitrotribenzylamin entsteht beim Behandeln von Tribenzylamin mit Salpeterschwefelsäure (MARQUARDT, *B.* 19, 1030). — Schmelzp.: 159°. Unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig.

Methyltribenzylaminjodid $C_{22}H_{24}NJ = (C_6H_5.CH_2)_3N(CH_3).J$. *Bildung.* Aus Tribenzylamin und CH_3J bei 100° (MARQUARDT, *B.* 19, 1027). Erhitzt man auf 150°, so erfolgt Umsetzung nach der Gleichung: $N(C_7H_7)_3 + 4CH_3J = N(CH_3)_4J + 3C_7H_7.J$. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 184°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — Durch Behandeln des Jodids mit Silberoxyd erhält man die freie Base $N(CH_3)(C_7H_7)_3.OH$ als eine strahlig-krystallinische, stark alkalische Masse, die sich in Wasser ziemlich leicht löst. Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Tribenzylamin und Holzgeist. — $(C_{22}H_{24}NCl)_2.PtCl_4$. Orangefarbiger Niederschlag. Sehr schwer löslich (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 703). — $N(CH_3)(C_7H_7)_3.SO_4CH_3$. Entsteht beim Erhitzen von Dimethylsulfat mit Benzol und Tribenzylamin auf 100° (CLAESSON, LUNDVALL). Es krystallisirt in Prismen oder Schuppen.

Aethyltribenzylaminjodid $C_{23}H_{26}NJ = (C_6H_5.CH_2)_3N(C_2H_5).J$ entsteht aus Tribenzylamin und Aethyljodid bei 100° (VASCA, *B.* 7, 82). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 190° (MARQUARDT, *B.* 19, 1029). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Zerfällt, beim Behandeln mit Silberoxyd, in Tribenzylamin und $C_2H_5.J$ (?) (VASCA).

Jsopropyltribenzylaminjodid $C_{24}H_{28}NJ = (C_6H_5.CH_2)_3.N(C_3H_7)J$. *Bildung.* Aus Tribenzylamin und Isopropyljodid bei 120° (MARQUARDT, *B.* 19, 1029). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in heifsem Wasser. — Die Darstellung einer analogen Verbindung mit Normalpropyljodid gelingt nicht (M.).

Tetrabenzylamin (?). Bei der Destillation von Di- oder Tribenzylamin hinterbleibt ein nicht flüchtiges Gemenge zweier Basen. Wird dasselbe in Alkohol gelöst und mit Salzsäure versetzt, so krystallisirt zunächst ein Salz $C_{28}H_{28}NCl$ in koncentrisch gruppirten, quadratischen Säulen, das bei 230° schmilzt. Vielleicht ist es $(C_7H_7)_4.NCl$. — Aus der Mutterlauge werden kleine Warzen $C_{21}H_{21}N_3.HCl$ erhalten, die bei 162—163° schmelzen (BRUNNER, *A.* 151, 136).

Oxaläthylinbenzylchlorid $C_4H_5N_2(C_2H_5).C_7H_7Cl$. *Bildung.* Aus Oxaläthylin und Benzylchlorid bei 130° (WALLACH, *A.* 214, 304). — $(C_{13}H_{17}N_2Cl)_2.PtCl_4$.

Dibenzylglyoxalinchlorid $C_{17}H_{17}N_2Cl = C_3H_3(C_7H_7)N_2.C_7H_7Cl$. *Bildung.* Das Chlorid $C_3H_3N_2(C_7H_7)_2Cl$ entsteht beim Kochen von Glyoxalin $C_3H_4N_2$ mit Benzylchlorid (WYSS, *B.* 10, 1368). — $(C_{17}H_{17}N_2Cl)_2.PtCl_4$. Glänzende, gelbe Blättchen (aus heifsem Wasser). Unlöslich in Alkohol, Aether und in kaltem Wasser.

Dibenzylguanidin $C_{15}H_{17}N_3 = NH:C(NH.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Benzylamin mit einer alkoholischen Lösung von Benzylcyanamid oder beim Einleiten von trockenem Chlorcyan in trockenes Benzylamin (STRAKOSCH, *A.* 5, 695). — Blätter oder Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. — $C_{15}H_{17}N_3.HCl$. Blätter. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Säurederivate des Benzylamins. **Formyldibenzylamin** $C_{15}H_{15}NO = (C_6H_5.CH_2)_2.N.CHO$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat (LEUCKART, *B.* 18, 2341). Durch Erhitzen von salzsaurem Dibenzylamin mit Natriumformiat (LEUCKART, BACH, *B.* 19, 2128). — Schmelzp.: 52°. Siedet unter theilweiser Zersetzung oberhalb 360°.

Benzylacetamid $C_9H_{11}NO = C_7H_7.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Benzylamin mit Eisessig (STRAKOSCH, *B.* 5, 697). Aus Benzylchlorid und 2 Mol. Acetamid (RUDOLPH, *B.* 12, 1297). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 60—61°; siedet oberhalb 300° (AMSEL, HOFMANN, *B.* 19, 1286). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether,

ziemlich schwer in Ligroïn (R.). Sehr beständig; wird von wässerigen Alkalien und Säuren nicht angegriffen. Zerfällt, mit alkoholischer Kalilauge, in Benzylamin (Darstellung desselben) und Essigsäure.

p-Nitrobenzylacetamid $C_9H_{10}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzylacetamid in rauchender Salpetersäure (AMSEL, HOFMANN, *B.* 19, 1286). Man verdünnt mit Wasser und fällt mit NH_3. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Löslich in Alkohol, weniger in Aether und Benzol. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt.

o-Nitrobenzyl-p-Acettoluid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.N(C_2H_3O).C_6H_4(CH_3)$. *Bildung.* Aus o-Nitrobenzyl-p-Toluidin und Essigsäureanhydrid bei 130° (LELLMANN, STICKEL, *B.* 19, 1610). — Krystalle (aus $CHCl_3$ und Aether). Schmelzp.: 65°. Wird von Sn + HCl in das Amidin $C_{16}H_{16}N_2$ umgewandelt.

Benzylurethan (Carbaminsäurebenzylester) $C_8H_9NO_2 = NH_2.CO_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit salpetersaurem Harnstoff auf 130—140° (CAMPISI, AMATO, *J.* 1871, 732); aus Benzylalkohol und Cyanurchlorid (CANNIZZARO, *B.* 3, 518). — Grofse Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 86° (CANNIZZARO). Sehr leicht löslich in Alkohol, mäfsig in Aether, wenig in heifsem Wasser. — Benzylaminsalz $C_{15}H_{18}N_2O_2 = C_8H_9NO_2.NH_2(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus CO_2 und Benzylamin oder direkt bei der trockenen Destillation von Phenylamidoessigsäure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1970). — Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen.

Benzylcarbimid (Benzylisocyanat) $C_8H_7NO = C_6H_5.CH_2.N.CO$. *Bildung.* Aus Silbercyanat und Benzylchlorid, neben Benzylcyanurat (LETTS, *B.* 5, 91; STRAKOSCH, *B.* 5, 692). — *Darstellung.* Aus Benzylbromid und Silbercyanat (LADENBURG, STRUVE, *B.* 10, 46). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Wandelt sich rasch in Benzylcyanurat um. Verhält sich gegen Wasser und Alkalien wie die Alkylcarbimide der Fettreihe.

Benzylcyanurat $(C_7H_7.N.CO)_3$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Benzylchlorid auf Silbercyanat (LETTS). Entsteht auch aus Benzylalkohol und festem Chlorcyan, neben carbaminsaurem Benzylester und Dibenzylharnstoff (CANNIZZARO, *B.* 3, 518). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157° (L.). Siedet über 320°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in Alkohol. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, CO_2 und Benzylamin.

Benzylharnstoff $C_8H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzylharnstoff, bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf alkoholisches Kaliumcyanat (CANNIZZARO, *B.* 4, 412). Aus Benzylcarbimid und alkoholischem Ammoniak (LETTS, *B.* 5, 91). Aus salzsaurem Benzylamin und Kaliumcyanat (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 81). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—147,5° (C.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heifsem, sehr leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei 200° in NH_3 und s-Dibenzylharnstoff.

Phenylbenzylharnstoff $C_{14}H_{14}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylcarbimid und Anilin (LETTS, *B.* 5, 93). — Nadeln. Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol.

Dibenzylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O$. 1. Symmetrischer s-$CO(NH.CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Kaliumcyanat oder Benzylchlorid und Harnstoff (CANNIZZARO). Aus Benzylcarbimid und Wasser im Rohr bei 100° (LETTS). Beim Erhitzen von Benzylharnstoff (CANNIZZARO). Aus Benzylalkohol und salpetersaurem Harnstoff bei 100° (CAMPISI, AMATO, *B.* 4, 412). — Nadeln. Schmelzp.: 167° (L.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Giebt ein Platindoppelsalz, verbindet sich aber nicht mit HCl oder HNO_3.

2. Unsymmetrischer a-$NH_2.CO.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Kaliumcyanat (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 81). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 124—125°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol.

Benzylsenföl $C_8H_7NS = C_6H_5.CH_2.N.CS$. *Bildung.* Man löst Benzylamin in CS_2 und behandelt die entstehende Verbindung $NH(C_7H_7).CS_2.NH_3(C_7H_7)$ (?) mit Alkohol und $HgCl_2$ (HOFMANN, *B.* 1, 201). — Flüssig. Siedep.: 243°. Riecht nach Brunnenkresse. Schwerer als Wasser und darin unlöslich.

Benzylthioharnstoff $C_8H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus salzsaurem Benzylamin und Rhodankalium (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 81). — Schmelzp.: 101°. In Wasser sehr löslich.

Dibenzylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S$. 1. Symmetrischer s-$CS(NH.CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Benzylamin, CS_2 und Alkohol (STRAKOSCH, *B.* 5, 696). — Grofse, vierseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Behandeln mit Alkohol und HgO, in s-Dibenzylharnstoff über.

Liefert mit Alkyljodiden Alkylderivate [z. B. $CH_3S.C(NH.C_7H_7).N.C_7H_7$], die sich wie Basen verhalten.

Methyldibenzylthioharnstoff (Benzylimidobenzylcarbaminthiomethyl) $C_{16}H_{18}N_2S = CH_3S.C(NH.C_7H_7).N(C_7H_7)$. *Bildung.* Das Hydrojodid dieser Base entsteht aus Dibenzylthioharnstoff und CH_3J bei 100° (REIMARUS, *B.* 19, 2348). Man löst das Produkt in Wasser und fällt die Lösung durch Soda. — Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Hydrochlorid bildet grofse Tafeln, die bei 125° schmelzen. — $(C_{16}H_{18}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Vierseitige Pyramiden. — $C_{16}H_{18}N_2S.HJ$. Oktaëder. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in warmem Alkohol, schwer in heifsem Wasser.

Aethyldibenzylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = C_2H_5S.C(NH.C_7H_7).N(C_7H_7)$. *Bildung.* Das Hydrojodid entsteht aus Dibenzylthioharnstoff und C_2H_5J bei 100° (REIMARUS, *B.* 19, 2349). — Flüssig, — $(C_{17}H_{20}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$. Feine Nadeln. — $C_{17}H_{20}N_2S.HJ$. Breite Prismen. Schmelzp.: 93°. Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Aether, leicht in Alkohol. — $C_{17}H_{20}N_2S.H_2SO_4$. Grofse, vierseitige Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether.

Propyldibenzylthioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = C_3H_7S.C(NH.C_7H_7).N(C_7H_7)$. *Bildung.* Wie die homologe Methylverbindung (REIMARUS, *B.* 19, 2349).

Isoamyldibenzylthioharnstoff $C_{20}H_{26}N_2S = C_5H_{11}S.C(NH.C_7H_7).N(C_7H_7)$. *Bildung.* Wie die homologe Methylverbindung (REIMARUS, *B.* 19, 2349).

2. Unsymmetrischer a-$NH_2.CS.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Rhodankalium (PATERNÒ, SPICA, *B.* 9, 82). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 156—157°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Benzylselenharnstoff $C_8H_{10}N_2Se = NH_2.CSe.NH.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus salzsaurem Benzylamin und alkoholischem Selencyankalium (SPICA, *J.* 1877, 351). — Krystalle. Schmilzt bei 70° unter Zersetzung. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen zersetzen sich leicht unter Abscheidung von Selen. Mit koncentrirter Salzsäure tritt glatte Spaltung in Selen, Benzylamin und Blausäure ein.

a-**Dibenzylselenharnstoff** $C_{15}H_{16}N_2Se = NH_2.CSe.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Dibenzylamin und Selencyankalium (SPICA, *J.* 1877, 351). — Dünne Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt mit konc. HCl in Se, CNH und $NH(C_7H_7)_2$.

Dibenzyloxamid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxalsäure-Diäthylester mit Benzylamin; beim Kochen von Benzylamincyanid mit Salzsäure (STRAKOSCH, *B.* 5, 694). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216°. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Cyanderivate des Benzylamins. **Benzylamincyanid** $C_{16}H_{18}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.NH.C:NH \\ C_6H_5.CH_2.NH.\dot{C}:NH \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in kalte Benzylaminlösung (STRAKOSCH, *B.* 5, 693). — Krystalle. Schmelzp.: 140°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Versetzt man die alkoholische Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich das Salz $C_{16}H_{18}N_4.2HCl$ in Nadeln ab, die sich in Alkohol und Wasser lösen. Beim Erwärmen des Cyanids mit Alkohol und Salzsäure entstehen Benzyl- und Dibenzyloxamid.

Benzylcyanamid $C_8H_8N_2 = C_6H_5.CH_2.NH.CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Benzylamin (STRAKOSCH, *B.* 5, 694). — Platten (aus Aether). Schmelzp.: 33°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Salzsäure in Benzylharnstoff über. Wandelt sich beim Aufbewahren in **Tribenzylmelamin** $(C_7H_7.NH.CN)_3$ um, das aus Alkohol in Blättern krystallisirt und viel höher als Benzylcyanamid schmilzt. — Salzsaures Tribenzylmelamin $C_{24}H_{24}N_6.2HCl$ krystallisirt in Nadeln und löst sich schwer in Wasser, leichter in Salzsäure und Alkohol.

Dibenzylcyanamid $C_{15}H_{14}N_2 = (C_6H_5.CH_2)_2N.CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine alkoholische Lösung von Dibenzylamin (LIMPRICHT, *A.* 144, 317). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 53—54°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzylderivate des Hydroxylamins. **Benzylhydroxylamin** $C_7H_9NO = NH_2.OCH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $C_7H_9NO.HCl$ entsteht beim Aufkochen von Benzylacetoxim mit konc. HCl (JANNY, *B.* 16, 175). $(CH_3)_2.C:N.OC_7H_7 + H_2O = (CH_3)_2.CO + NH_2.OC_7H_7$. — Das salzsaure Salz bildet kleine, silberglänzende Schüppchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; die Lösungen reagiren sauer. Sublimirt bei 200—250°. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HJ, in NH_3 und Benzyljodid.

Dibenzylhydroxylamin $C_{14}H_{15}NO = (C_7H_7)_2N.OH$. *Bildung.* Bei 1—2stündigem

Erwärmen von 30 g Benzylchlorid mit einer Lösung von 30 g salzsaurem Hydroxylamin und 60 g krystallisirter Soda in wässerigem Alkohol (SCHRAMM, *B.* 16, 2184; WALDER, *B.* 19, 1626). — Feine, lange Nadeln. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn, CS_2 und Eisessig, wenig in heifsem Wasser. Unlöslich in Alkalien. Wird durch Aufkochen mit konc. HCl nicht verändert. Durch Kochen mit, mit Salzsäuregas gesättigtem, Eisessig erfolgt aber glatte Spaltung in Benzaldehyd und Benzylamin. PCl_3 erzeugt Benzenylbenzylamin $C_{14}H_{13}N$. Mit 1 Mol. Acetylchlorid entsteht ein Acetylderivat; durch überschüssiges Acetylchlorid werden Benzaldehyd, Benzoësäurebenzylester und salzsaures Benzylamin gebildet. Mit Benzoylchlorid entstehen Benzoësäurebenzylester und salzsaures Dibenzylhydroxylamin. Durch Behandeln mit Methyljodid und Natrium erhält man Tetrabenzylhydroxylammoniumjodid. Bei längerem Kochen mit Benzylchlorid (und Alkohol) entsteht Tribenzylhydroxylamin. — $C_{14}H_{15}NO.HCl$. Pulveriger Niederschlag, erhalten durch Einleiten von trockner Salzsäure in eine ätherische Lösung von Dibenzylhydroxylamin. Perlmutterglänzende, längliche Blättchen. — $(C_{14}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, braunrothe, spitze Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

Tribenzylhydroxylamin $C_{21}H_{21}NO = (C_6H_5.CH_2)_2.N.O.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit Alkohol und viel Benzylchlorid (WALDER, *B.* 19, 1631). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 119°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{21}H_{21}NO.HCl$. Krystalle. Schmelzp.: 171—172°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $(C_{21}H_{21}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Röthlichgelbe, kleine Krystalle. Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in Alkohol.

Tetrabenzylhydroxylammoniumjodid $C_{28}H_{28}NJO = [(C_7H_7)_2.NO.C_7H_7].C_7H_7.J$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibenzylhydroxylamin mit (1½ Mol.) Methyljodid und Natrium (gelöst in der 10fachen Menge Alkohols) (WALDER, *B.* 19, 1630). — Spitze Krystalle. Schmelzp.: 148°. Sehwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Acetyldibenzylhydroxylamin $C_{16}H_{17}NO_2 = (C_7H_7)_2.NO.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Dibenzylhydroxylamin und einem Mol. Acetylchlorid (WALDER, *B.* 19, 1627). — Federförmige Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 173°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Benzylacetoxim $C_{10}H_{13}NO = (CH_3)_2.C:N.O.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen von (1 Mol.) Acetoxim $(CH_3)_2.C:N.OH$ mit der Lösung von (1 Atom) Natrium in absolutem Alkohol und (1 Mol.) Benzylchlorid (JANNY, *B.* 16, 174). Man digerirt das Gemisch einige Stunden lang auf dem Wasserbade, fällt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung verdunstet man und destillirt den Rückstand mit Wasser. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung durch $CaCl_2$ entwässert und verdunstet. — Angenehm riechendes Oel. Destillirt selbst im Vakuum nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Absorbirt trockenes Salzsäuregas unter Bildung einer öligen Verbindung, die von Wasser rasch zerlegt wird. Zerfällt, beim Aufkochen mit konc. HCl, in Aceton und salzsaures Benzylhydroxylamin.

3. Basen $C_8H_{11}N$.

1. **o-Amidoäthylbenzol** $C_2H_5.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitroäthylbenzol (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 209). — *Darstellung.* Man reducirt rohes (nicht fraktionnirtes) Nitroäthylbenzol, kocht das Gemisch der erhaltenen beiden Amidoäthylbenzole mit der theoretischen Menge Essigsäureanhydrid, übergiefst die Acetylderivate mit viel Wasser und leitet Wasserdampf ein, bis die Flüssigkeit sich milchig zu trüben beginnt. Dann giefst man die wässerige Lösung ab und behandelt den Rückstand wiederholt, in der gleichen Weise, mit Wasser und Wasserdampf. Aus den wässerigen Lösungen scheidet sich zunächst das p-Derivat ab, das man durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigt. Das aus den Filtraten, beim Koncentriren, auskrystallisirende o-Acetylamidoäthylbenzol wird einige Male aus Wasser umkrystallisirt. Beide Acetylderivate werden durch Kochen mit konc. HCl zerlegt (PAUKSCH, *B.* 17, 767, 2801). — Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 210—211°. Spec. Gew. = 0,983 bei 22°. Liefert beim Erhitzen mit Arsensäure oder mit $HgCl_2$ eine schmutzig violette Färbung. — $C_8H_{11}N.HNO_3$.

p-Nitrosoäthyl-o-Amidobenzol $C_8H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_4.CH(NO).CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 0,8 Thln. Nitrosomethyl-o-Amidobenzol $C_6H_4(NH_2).CH_2(NO)$ (s. Benzaldehyd) mit 1 Thl. KHO, 5 Thln. Holzgeist und 2 Thln. Methyljodid auf 100° (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2339). — Gelbliches Oel. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Kurze, schief abgestumpfte Prismen oder rhomboëderartige Krystalle. Schwer löslich in koncentrirter Salzsäure.

Acetylderivat $C_{10}H_{12}N_2O = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH(NO).CH_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Nitrosoäthylamidobenzol mit Essigsäureanhydrid (G., M.). — Flache rektanguläre Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Säuren und Alkalien.

Acetylamidoäthylbenzol $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Schmelzp.: 110—112° (PAUCKSCH, *B.* 17, 768). Siedep.: 304—305° (BEILSTEIN, KUHLBERG). In Wasser leichter löslich als die isomere p-Verbindung.

Phenäthylsenföl $C_9H_9NS = CS.N.C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Kochen von Diphenäthylthioharnstoff mit Phosphorsäure (PAUKSCH, *B.* 17, 2802). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 240—245°.

Diphenäthylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS[NH.C_6H_4(C_2H_5)]_2$. *Bildung.* Aus o-Amidoäthylbenzol, Alkohol, CS_2 und etwas Kali (PAUKSCH, *B.* 17, 768). — Nadeln. Schmelzp.: 141—142°.

2. p-**Amidoäthylbenzol** $C_2H_5.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitroäthylbenzol (BEILSTEIN, KUHLBERG). Beim Erhitzen von salzsaurem Aethylanilin auf 300—330° (HOFMANN, *B.* 7, 527). Beim Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen Anilin, Aethylalkohol und $ZnCl_2$ auf 280° (BENZ, *B.* 15, 1647). Man reinigt die Base durch Darstellung des Sulfates. — Erstarrt bei —8 bis —10° blätterig und schmilzt bei —5° (PAUKSCH, *B.* 17, 2801). Siedep.: 213—214°. Spec. Gew. = 0,975 bei 22°. — $C_8H_{11}N.HCl$. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Grofse Blätter (charakteristisches Salz). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in verd. H_2SO_4.

Nitroamidoäthylbenzol $C_8H_{10}N_2O_2 = C_2H_5.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitroacetamidoäthylbenzol mit konc. HCl (PAUCKSCH, *B.* 17, 770). — Gelbrothe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45—47°. Ungemein löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwieriger in Ligroïn. Die Salze geben an Wasser alle Säure ab.

Dinitroamidoäthylbenzol $C_8H_9N_3O_4 = C_2H_5.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dinitroacetamidoäthylbenzol mit koncentrirter Salzsäure (PAUCKSCH, *B.* 17, 769). — Dunkel orangegelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134—135°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Alkohol und Aether.

Trimethylamidoäthylbenzoljodid $C_{11}H_{18}NJ = C_8H_9.N(CH_3)_3J$ entsteht bei anhaltendem Behandeln von Amidoäthylbenzol mit Methyljodid (HOFMANN).

Acetylamidoäthylbenzol $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Kleine, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 94°; Siedep.: 315—317° (BEILSTEIN, KUHLBERG).

Nitroacetamidoäthylbenzol $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_2H_5.C_6H_3(NO_2).NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in eine stark gekühlte eisessigsaure Lösung von Acetamidoäthylbenzol (PAUCKSCH, *B.* 17, 769). — Lange, hellgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45—47°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwieriger in Ligroïn.

Dinitroacetamidoäthylbenzol $C_{10}H_{11}N_3O_5 = C_2H_5.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Acetamidoäthylbenzol in, auf —12° abgekühlte, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (PAUCKSCH, *B.* 17, 768). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180 bis 182°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Alkohol und Aether.

Diphenäthylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = CO(NH.C_6H_4.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen von p-Amidoäthylbenzol mit einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol (PAUKSCH, *B.* 17, 2804). — Lange, breite, durchsichtige Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 217°.

Aethylphenylsenföl $C_9H_9NS = CS.N.C_6H_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Diphenäthylthioharnstoff 4 Min. lang mit $2\frac{1}{2}$ Thln. Phosphorsäure (mit 62—63 % P_2O_5), giebt dann Salzsäure hinzu und destillirt das Aethylphenylsenföl ab (MAINZER, *B.* 16, 2020). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch aus NaCl und Schnee. Siedep.: 255,5—256°. Riecht nach Senföl.

Diphenäthylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS(NH.C_6H_4.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus p-Amidoäthylbenzol, CS_2 und Alkohol (MAINZER, *B.* 16, 2019). — Blätter oder lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (PAUCKSCH, *B.* 17, 768).

Phenylphenäthylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Aethylphenylsenföl und Anilin (MAINZER, *B.* 16, 2020). — Blätter (aus Weingeist). Schmelzp.: 103—104°. Sehr reichlich löslich in warmem Alkohol oder Aether. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Phosphorsäurelösung, in Phenylsenföl, Aethylphenylsenföl, Anilin und Amidoäthylbenzol.

3. (v-)o-**Xylidin** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$ ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrom-(v-)o-Xylidin mit Natriumamalgam (TÖHL, *B.* 18, 2562). Beim Behandeln von (v-)Nitro-o-Xylol mit Eisenfeile und Essigsäure (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2671). — Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 223° (i. D.) bei 739 mm; spec. Gew. = 0,991 bei 15° (N., F.). Liefert mit Chromsäuregemisch o-Xylochinon. — $C_8H_{11}N.HCl + H_2O$. Grofse, glänzende Blätter. Leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Grofse, blätterige Krystalle.

Dibromxylidin $C_8H_9Br_2N = C_6(CH_3.CH_3.NH_2.Br.Br.H)$. *Bildung* Aus Nitro-s-Dibrom-o-Xylol mit Essigsäure und Eisen (TÖHL, *B.* 18, 2562). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH.C_2H_3O$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 131° (TÖHL, *B.* 18, 2562); 134° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2671). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Benzol.

4. (a-)o-**Xylidin** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$ ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von a-Nitro-o-Xylol mit Zinn und Salzsäure (JACOBSEN, *B.* 17, 160). — Glasglänzende, rautenförmige Tafeln oder grofse, monokline Krystalle. Schmelzp.: 49°. Siedep.: 226°. Spec. Gew. = 1,0755 bei 17,5°. Wenig löslich in kaltem Wasser, mäfsig leicht in Ligroïn. Wird durch Chlorkalk nicht gefärbt. Liefert mit HNO_2 (a-)o-Xylenol $(CH_3)_2.C_6H_3.OH$. Die Lösungen der Salze färben Fichtenholz intensiv gelb. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Holzgeist auf 300—320° entsteht Pseudocumidin ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4 : 6$) (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2680). — $C_8H_{11}N.HCl + H_2O$. Lange, sehr dünne Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Lange, dünne, glasglänzende Prismen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 99° (JACOBSON, *B.* 17, 161). Aeufserst leicht löslich in Alkohol.

5. **Benachbartes m-Xylidin** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$ ($CH_3 : NH_2 : CH_3 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Bei der Destillation von p-Amidomesitylensäure ($CH_3:NH_2:CH_3:CO_2H = 1:2:3:5$) mit Kalk (SCHMITZ, *A.* 193, 179). Durch Reduktion von (v-)m-Nitroxylol (GREVINGK, *B.* 17, 2430). — Siedep.: 216° (i. D.). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Holzgeist auf 300—320° entsteht glatt Mesidin. — $C_8H_{11}N.HCl$. Grofse, tafelförmige, dünne, monokline Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

(v-)m-**Nitroxylidin** $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH_2(CH_3:NO_2:CH_3:NH_2) = 1:2:3:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von v-m-Dinitroxylol ($CH_3:NO_2:CH_3:NO_2 = 1:2:3:4$) mit alkoholischem Schwefelammonium (GREVINGK, *B.* 17, 2425). Entsteht auch in kleiner Menge beim Behandeln von a-m-Xylidin mit Salpeterschwefelsäure (GREVINGK, *B.* 17, 2428). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 78°. In Alkohol viel löslicher als das Nitroxylidin ($CH_3 : CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4 : 6$). Liefert mit Aethylnitrit v-m-Nitroxylol ($CH_3 : NO_2 : CH_3 = 1 : 2 : 3$).

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_{10}.N(C_2H_3O)$. Nadeln. Schmelzp.: 174° (GREVINGK, *B.* 17, 2431).

Acetnitroxylid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH.C_2H_3O$ ($CH_3 : NO_2 : CH_3 : NH = 1:2:3:4$). Nadeln. Schmelzp.: (GREVINGK, *B.* 17, 2425).

6. **Unsymmetrisches m-Xylidin** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$ ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* BeimReduciren von a-Nitro-m-Xylol mit Eisenfeile und Essigsäure (DEUMELANDT, *A.* 144, 273; GREVINGK, *B.* 17, 2430). Aus Dinitro-m-Xylol durch Ueberführung in a-Nitroxylol und Reduktion des Letzteren (TAWILDAROW, *Z.* 1870, 418). Beim Erhitzen von salzsaurem p-Toluidin mit Holzgeist auf 300° (HOFMANN, *B.* 9, 1295). Beim Glühen von o-Amidomesitylensäure ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : CO_2H = 1 : 3 : 4 : 5$) mit Kalk (SCHMITZ, *A.* 193, 177).

Flüssig. Siedep.: 212°. Spec. Gew. = 0,9184 bei 15° (HOFMANN). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Holzgeist auf 300—320° entsteht glatt Amidomesitylen. — $C_8H_{11}N.HCl$. Monokline Prismen. In kaltem Wasser schwer löslich (SCHMITZ). Krystallisirt auch mit $^1/_2H_2O$ in Tafeln (STÄDEL, HÖLZ, *B.* 18, 2920). — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_8H_{11}N.HBr$. Tafeln oder Säulen (STÄDEL, *B.* 16, 28; 18, 2920). Trimetrische Krystalle (BERTRAM, *J.* 1882, 368). — $C_8H_{11}N.HNO_3$. Rhombische Tafeln. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4 + 4^1/_2H_2O$. Würfel (STÄDEL, HÖLZ). — Vom oxalsauren Salze lösen 100 Thle. Wasser bei 18° 3,319 Thle.

Additionsprodukte mit $ZnBr_2$, ZnJ_2, $CdBr_2$, CdJ_2, $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$: LEEDS, *J.* 1882, 504.

Derivate: HOFMANN.

Chlorxylidin $C_8H_{10}ClN$ (?). *Bildung.* Aus a-Nitro-m-Xylol mit Zinn und Salzsäure, neben Xylidin (TAWILDAROW, *Z.* 1870, 419). — Krystalle. Schmelzp.: 89°.

Bromxylidin $C_8H_{10}BrN = (CH_3)_2.C_6H_2Br.NH_2$ ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : Br = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Bromiren von Acetxylid u. s. w. (GENZ, *B.* 3, 225). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches Bromxylol (WROBLEVSKY, *A.* 192, 215).

Dibromxylidin $C_8H_9Br_2N$. *Bildung.* Beim Bromiren von Acetxylid (GENZ).

Nitroxylidin $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH_2$. 1. α-Verbindung ($CH_3:CH_3:NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Nitriren von Acetxylid (HOFMANN). Man zerlegt die Acetverbindung durch Kochen mit konc. HCl. — Orangerothe Nadeln.

Schmelzp.: 69° (H.); 76° (WROBLEVSKY, *A.* 207, 91; NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2677). Giebt mit Aethylnitrit symmetrisches Nitroxylol. Die Salze werden durch viel Wasser zerlegt.

2. *β*-Verbindung ($CH_3 : CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Durch partielle Reduktion von Dinitro-m-Xylol (Schmelzp.: 93°) (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, A. 147, 18). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. (a-)m-Xylidin in 10 Thln. Vitriolöl mit koncentrirter Salpetersäure (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 265). — Orangerothe Nadeln. Schmelzp.: 123°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. Giebt mit Aethylnitrit (a-)Nitro-m-Xylol. Die Salze sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$. — $(C_8H_{10}N_2O_2)_2.H_2SO_4$. — $(C_8H_{10}N_2O_2)_2.C_2H_2O_4$.

Dimethylxylidin $C_{10}H_{15}N = (CH_3)_2.C_6H_3.N(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Xylidinhydrobromid mit Holzgeist (BAUR, STÄDEL, *B.* 16, 32). — Flüssig. Siedep.: 203—205°. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe Krystalle.

Dixylylguanidin $C_{17}H_{21}N_3 = NH.C(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von *α*-Dixylylthioharnstoff mit alkoholischem Ammoniak und PbO (HOFMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—158°. Unlöslich in Wasser.

Formylxylid $C_9H_{11}NO = C_8H_9.NH(CHO)$. *Bildung.* Beim Kochen von Xylidin mit Ameisensäure (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1011). — Glänzende Blätter oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Breite, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127° (HOFMANN); 129° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2677). Leicht löslich in Alkohol.

Dibromacetxylid $C_{10}H_{11}Br_2NO = (CH_3)_2.C_6HBr_2.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Acetxylid und 2 Mol. Brom (GENZ, *B.* 3, 226). — Krystalle. Unlöslich in Wasser.

Acetnitroxylid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$. 1. *α*-Verbindung ($CH_3 : CH_3 : NH : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Darstellung.* Man trägt Acetxylid in eine Mischung von 1 Thl. gewöhnlicher und 5 Thln. rauchender Salpetersäure ein (HOFMANN). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 172—173°.

2. *β*-Verbindung ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Entsteht, neben sehr wenig der *α*-Verbindung, beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Acetxylid in 10 Thln. Vitriolöl mit konc. HNO_3 (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 266). — Nadeln. Schmelzp.: 159—160° (GREVINGK, *B.* 17, 2425).

Xylylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = NH_2.CO.NH(C_8H_9)$. *Bildung.* Aus Xylidinsulfat und Kaliumcyanat (GENZ). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Unlöslich in Wasser.

Dixylylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = CO(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 3 Thln. Xylidin (GENZ). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 250°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ u. s. w.

Xylylsenföl $C_9H_9NS = CS.N.C_8H_9$. *Bildung.* Aus Dixylylthioharnstoff und P_2O_5 (HOFMANN). — Krystalle.

Dixylylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Aus Xylidin und CS_2 (HOFMANN). — Krystalle. Schmelzp.: 152—153°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol.

Oxalylxylid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von oxalsaurem Xylidin auf 200—226° (GENZ, *B.* 3, 227). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 204°. Unlöslich in Alkohol.

Xylylglycin $C_{10}H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von (2 Mol.) Xylidin mit (1 Mol.) Chloressigsäure und Wasser (EHRLICH, *B.* 16, 205). — Flache, schief abgestumpfte Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 132—134°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Säuren.

Xylylglycinxylid $C_{18}H_{22}N_2O = C_8H_9.NH.CH_2.CO.NH(C_8H_9)$. *Bildung.* Bei ½stündigem Kochen von (1 Mol.) Chloressigester mit (2 Mol.) Xylidin (EHRLICH, *B.* 16, 206). — Derbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Oenantholxylidin $C_7H_{14}O.C_8H_{11}N$. *Darstellung.* Aus Oenanthol und Xylidin wie die analoge Anilinverbindung (S. 312) (LEEDS, *B.* 16, 288). — Aromatisch riechendes Oel.

7. **Symmetrisches m-Xylidin** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$ ($CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Durch Reduktion von symmetrischem Nitro-m-Xylol (WROBLEVSKY, *A.* 207, 95; THÖL, *B.* 18, 362). — Flüssig. Siedep.: 220—221° (i. D.). Spec. Gew. = 0,9935 bei 0°. — $C_8H_{11}N.HCl$. Lange Nadeln. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser von 13° lösen 4,66 Thle. Salz. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4 + H_2O$.

Nitroxylidin $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH$ ($CH_3 : CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Versetzen der Lösung von (1 Thl.) s-Xylidin in 10 Thln. Vitriolöl mit

der Lösung von 1 Mol. Salpetersäure (von 40° B.) in dem doppelten Gewichte H_2SO_4 (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2679). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 54°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Grofse, flache Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 144,5° (W.); 138° (THÖL, *B.* 18, 362); 140,5° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2678).

8. p-**Xylidin** $(CH_3)_2.C_6H_3.NH_2$ ($CH_3 : NH_2 : CH_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Reduciren von Nitro-p-Xylol mit Eisenfeile und Essigsäure (SCHAUMANN, *B.* 11, 1537). — *Darstellung.* Aus käuflichem Xylidin: NÖLTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2664. — Flüssig. Siedep.: 220—221° (SCH.); 215° (i. D.) bei 739 mm; spec. Gew. = 0,980 bei 15° (N., W., F.). Wird von Chromsäuregemisch zu p-Xylochinon oxydirt. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Holzgeist auf 300—320° entsteht Pseudocumidin. — $C_8H_{11}N.HCl + H_2O$. Blätter. — $C_8H_{11}N.HNO_3$. Flache Nadeln. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Blättchen. — $(C_8H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$.

Chlor-p-Xylidin $C_8H_{10}ClN = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.NH_2$ ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : Cl = 1:2:4:5$). *Bildung.* Aus Nitro-p-Xylol mit Zinn und Salzsäure, neben p-Xylidin (JANNASCH, *A.* 176, 55). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 92—93°. Ungemein löslich in Alkohol, Aether, Benzol. — $C_8H_{10}ClN.HCl + 2H_2O$. Zolllange Nadeln. — Das salpetersaure Salz krystallisirt in grofsen rhomboëdrischen Tafeln. — $(C_8H_{10}ClN)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. Viel schwerer löslich als das salzsaure Salz. — $(C_8H_{10}ClN)_2.C_2H_2O_4$. Rhombische Tafeln. Schwerer löslich als das Sulfat.

Dibromxylidin $C_8H_9Br_2N = (CH_3)_2.C_6HBr_2.NH_2$ ($CH_3 : NH_2 : Br : CH_3 : Br = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Xylidin (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 142). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 65°.

Nitroxylidin $C_8H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH_2$. 1. a-Derivat ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von α-Dinitro-p-Xylol (Schmelzp.: 123,5°) mit NH_3 und H_2S (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 22). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. — $C_8H_{10}(NO_2)N.HCl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Aus β-Dinitro-p-Xylol konnte kein Nitroxylidin erhalten werden.

2. s-Derivat ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : NO_2 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Xylidin in überschüssigem Vitriolöl mit (1 Mol.) Salpetersäure (NÖLTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2667). Beim Behandeln von s-Dinitro-p-Xylol mit alkoholischem Schwefelammonium (KOSTANECKI, *B.* 19, 2319). — Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

3. m-Nitro-p-Xylidin ($CH_3 : NO_2 : CH_3 : NH_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von oo-Dinitro-p-Xylol, bei Siedehitze, mit alkoholischem Schwefelammonium (KOSTANECKI, *B.* 19, 2320). — Schmelzp.: 96° (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES).

Acetylderivat $C_{10}H_{12}N_2O_3 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH.C_2H_3O$ ($CH_3 : NO_2 : CH_3 : NH = 1:3:4:5$). Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 180° (KOSTANECKI, *B.* 19, 2320).

Dinitroxylidin $C_8H_9N_3O_4 = (CH_3)_2.C_6H(NO_2)_2.NH_2$ ($CH_3 : NH_2 : NO_2 : NH_3 : NO_2 = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Beim Kochen von Trinitro-p-Xylol mit alkoholischem NH_3 (NÖLTING, GEISSMANN, *B.* 19, 145). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 202—203°. Liefert mit Aethylnitrit oo-Dinitro-p-Xylol.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 138 bis 139° (SCHAUMANN, *B.* 11, 1538).

Acetchlorxylid $C_{10}H_{12}ClNO = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Chlorxylidin und Eisessig (KLUGE, *B.* 18, 2098). — Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 171°.

Nitroacetxylid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Durch Nitriren von Acetxylid. — Gelbliche, moosartige Vegetation (aus Wasser). Schmelzp.: 192° (SCHAUMANN, *B.* 11, 1538). Lange Nadeln; Schmelzp.: 166° (NÖLTING, WITT, FOREL).

Oxalylxylid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von oxalsaurem p-Xylidin auf 125—130° (SCHAUMANN). — Flache Prismen (aus Alkohol). Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Xylidinderivate unbekannter Konstitution. Käufliches Xylidin (GENZ, *B.* 2, 686; 3, 225; HÜBNER, *A.* 208, 321). Ist wesentlich ein Gemenge der Xylidine $CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4$ und 1:4:2. — Flüssig. Siedep.: 202—204° (H.); 212—213° (G.).

Salze: HÜBNER. — $C_8H_{11}N.HCl$. Derbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Derbe, in Wasser lösliche Nadeln.

Acetxylid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_9.NH(C_2H_3O)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether (GENZ; HÜBNER).

Die von GENZ (s. o.) dargestellten Verbindungen: Bromxylidin (Schmelzp.: 96—97°), Dibromxylidin, Acetdibromxylid, Xylylharnstoff (Schmelzp.: 186°), Dixylylharnstoff (Schmelzp.: 250°), Oxalylxylid (Schmelzp.: 204°) sind aus käuflichem Xylidin bereitet. — $2C_8H_{11}N.CoCl_2$ (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 82).

Dinitroxylidin $C_8H_9(NO_2)_2N$. 1. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitroxylol (Schmelzp.: 177°) mit alkoholischem Schwefelammonium (Bussenius, Eisenstuck, *A.* 113, 165; vgl. *A.* 133, 45; 144, 277; 147, 24). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 191—192°. Wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — Das salzsaure Salz verliert schon an der Luft alle Säure.

2. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylxylidin mit Salpetersäure (Krell, *B.* 5, 879). — Gelbliche, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 105°.

Trinitroxylidin $C_8H_8(NO_2)_3N$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Dimethylxylidin mit rauchender Salpetersäure (Krell). — Gelbe Schuppen. Schmelzp.: 115°.

Methylxylidin $C_9H_{13}N = C_8H_9.NH(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Dimethylanilin auf 220—230°, neben Dimethyltoluidin und wenig Dimethylxylidin (Hofmann, *B.* 5, 712.

Dimethylxylidin $C_{10}H_{15}N = C_8H_9.N(CH_3)_2$. 1. *Bildung.* Aus Methylxylidin und Methyljodid (Hofmann, *B.* 5, 712). — Flüssig. Siedep.: 196°; spec. Gew. = 0,9293.

2. *Bildung.* Aus rohem Xylidin und Methyljodid (Hofmann, *B.* 5, 714). — Flüssig. Siedep.: 203°. Verbindet sich leichter mit Methyljodid als das erste Dimethylxylidin (Siedep.: 196°).

3. Nebenprodukt von der Darstellung des Methylanilins (Sesemann, *B.* 6, 446). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 87°. Giebt mit Aethylbromid ein durch Alkalien nicht zersetzbares Bromid $C_8H_9.N(CH_3)_2.C_2H_5.Br$.

Trimethylxylidin. Das Jodür $C_8H_9.N(CH_3)_3J$ entsteht aus Dimethylxylidin und Methyljodid (Hofmann).

Phenylxylidin $C_{14}H_{15}N = C_8H_9.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Xylidin auf 280—300° (Girard, Vogt, *Bl.* 18, 69). — Schmelzp.: 52°. Siedep.: 278—282° bei 485 mm.

Tolylxylidin $C_{15}H_{17}N = C_8H_9.NH(C_7H_7)$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 70°. Siedep.: 298—302° bei 487 mm (Girard, Vogt).

Dixylylamin $C_{16}H_{19}N = NH(C_8H_9)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Xylidin mit salzsaurem Xylidin auf 280—300° wurden zwei Dixylylamine erhalten, die den gleichen Siedepunkt (305—315°) zeigten, und von denen das eine flüssig war, das andere krystallisirte und bei 162° schmolz (Vogt, Girard).

Xylylcarbaminsäureester $C_{11}H_{15}NO_2 = NH(C_8H_9).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und Xylidin (Hofmann, *B.* 3, 657). — Nadeln. Schmelzp.: 58°. Giebt beim Destilliren mit P_2O_5:

Xylylisocyanat $CO.N.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 200°.

Xylidin und Chloral verbinden sich zu $C_{18}H_{21}Cl_3N_2 = CCl_3.CH(NH.C_8H_9)_2$ (Wallach, *A.* 173, 283). Feine Nadeln. Schmelzp.: 95—99°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

9. **ω-Phenyläthylamin** $C_6H_5.CH_2.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ mit Zink und Salzsäure (Spica, Colombo, *G.* 5, 124; Bernthsen, *A.* 184, 304; Spica, *J.* 1879, 440) oder mit Alkohol und Natrium (Ladenburg, *B.* 19, 783). Aus Amygdalin, Hydrocyanbenzaldehyd $2C_7H_6O.HCN$ (Fileti, Piccini, *B.* 12, 1700) oder rohem Kirschlorbeeröl mit Zink und Salzsäure (Fileti, *B.* 12, 297). Bei raschem Erhitzen von Phenylalanin $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ (Erlenmeyer, Lipp, *A.* 219, 202; vgl. Schulze, Barbieri, *J. pr.* [2] 27, 346; *B.* 14, 1788; 16, 1713). Beim Behandeln von (1 Mol.) Phenylpropionsäureamid mit (1 Mol.) Brom und (4 Mol.) Kalilauge (Hofmann, *B.* 18, 2740). — Flüssig (Fileti, Piccini, *B.* 12, 1308). Siedep.: 193° (Spica); 197—198° bei 753,7 mm (Hofmann). Ziemlich löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Zieht CO_2 an. Das salzsaure Salz zerfällt, bei der trocknen Destillation, in Styrol C_8H_8, Salmiak und salzsaures Diphenyläthylamin $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2.NH.HCl$ (F., P.).

$C_8H_{11}N.HCl$. Trimetrische (Haushofer, *J.* 1883, 703) Blätter oder Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 217° (F.). 100 Thle. Wasser von 14° lösen 79,5 Thle. Salz (F., P., *B.* 12, 1700); leicht löslich in Alkohol. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Blassgelber Niederschlag aus seideglänzenden Blättchen bestehend (aus alkoholischen Lösungen der Komponenten). Fast unlöslich in kaltem Alkohol; schwer löslich in kaltem Wasser; in heifsem Wasser löslicher als in heifsem Alkohol. Unlöslich in Aether. — Das Carbonat schmilzt bei 101—104° (F., P., *B.* 12, 1700); 105° (E., L.). Aeufserlich löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Bromphenyläthylamin $C_8H_{10}BrN = C_6H_4Br.CH_2.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenyläthylamin, beim Behandeln von Phenylpropionsäureamid mit Brom und Kalilauge (Hofmann, *B.* 18, 2740). — Flüssig. Siedep.: 252—254°. — $C_8H_{10}BrN.HCl$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). In Wasser schwerer löslich als salzsaures Phenyläthylamin.

Aethylphenyläthylamin $C_{10}H_{15}N = C_8H_9.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz $(C_8H_9.NH.C_2H_5).HBr$ scheidet sich auf Zusatz von Aethylbromid zu einer Lösung von Phenyläthylamin in $CHCl_3$ aus (BERNTHSEN). Es krystallisirt in grofsen Tafeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. — Das freie Aethylphenyläthylamin krystallisirt in Blättchen. — $[C_8H_9.NH(C_2H_5).HCl_2]_2.PtCl_4$.

Diphenyläthylamin $C_{16}H_{19}N = NH(C_8H_9)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Mono- und Triphenyläthylamin, beim Behandeln von Benzylcyanid mit Zink und Salzsäure (SPICA, *G.* 9, 560). Das salzsaure Salz entsteht bei der trockenen Destillation von salzsaurem Phenyläthylamin (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1308). $2C_8H_9.NH_2.HCl = (C_8H_9)_2NH.HCl + NH_4Cl$. — Flüssig. Siedet unter gewöhnlichem Druck oberhalb 360°; Siedep.: 335—337° bei 603 mm (S.). Sehr wenig löslich in Wasser; leicht in Alkohol und Aether. — Das salzsaure Salz bildet perlmutterglänzende Schüppchen. Schmilzt, bei langsamem Erwärmen, bei 259—260° und bei raschem Erhitzen bei 265°. Sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr wenig in Aether. Löslich in 100 Thln. Wasser von 14° (F., P., *B.* 12, 1700). — $(C_{16}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelb, mäfsig löslich in Wasser.

Triphenyläthylamin $C_{24}H_{27}N = N(C_8H_9)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Mono- und Diphenyläthylamin, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzylcyanid mit Zink und Salzsäure (SPICA, *G.* 9, 564). Zur Trennung fällt man die alkoholische Lösung der salzsauren Salze aller 3 Basen fraktionnirt mit Aether. Erst fällt das Salz der sekundären und zuletzt das der tertiären Base aus. — Oel. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — $C_{24}H_{27}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 137—138°. Wenig löslich in Wasser, mäfsig in kochendem Benzol, leicht in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether.

Phenyläthylharnstoff $C_9H_{12}N_2O = NH_2.CO.NH(C_8H_9)$. Lange, flache Prismen. Schmelzp.: 112° (SPICA, *G.* 9, 567). Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol.

Diphenyläthylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = NH_2.CO.N(C_8H_9)_2$. Sehr feine, lange Prismen. Schmelzp.: 108—109° (SPICA, *G.* 9, 568). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Phenyläthylsenföl $C_9H_9NS = C_8H_9.N.CS$. Dickflüssiges Oel (NEUBERT, *B.* 19, 1825).

Phenyläthylthioharnstoff $C_9H_{12}N_2S = NH_2.CS.NH.C_8H_9$. *Bildung.* Beim Abdampfen von salzsaurem Phenyläthylamin mit KSCN (NEUBERT, *B.* 19, 1822). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 123°. Unlöslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenyläthylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = CS(NH.C_8H_9)_2$. Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 84° (NEUBERT, *B.* 19, 1824). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren.

Acetyldiphenyläthylthioharnstoff $C_{19}H_{22}N_2SO = NH(C_8H_9).CS.(NC_8H_9, C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenyläthylthioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (NEUBERT, *B.* 19, 1824). — Prismen. Schmelzp.: 73°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem H_2O.

Phenyläthylallophansäureäthylester $C_{12}H_{16}N_2O_3 = NH(C_8H_9).CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phenyläthylharnstoff mit 1 Mol. Chlorameisensäureäthylester (NEUBERT, *B.* 19, 1825). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Phenyläthylthiohydantoïn $C_{11}H_{12}N_2SO = C_8H_9N.CS\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle CO$. *Bildung.* Das Hydrochlorid $C_{11}H_{12}N_2SO.HCl$ entsteht beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Phenyläthylthioharnstoff mit Choressigsäure (NEUBERT, *B.* 19, 1823). — Das Hydrochlorid bildet Krystalle, die bei 188° zu einer hellrothen Flüssigkeit schmelzen. Es löst sich sehr leicht in heifsem Alkohol und Wasser.

Diphenyläthyloxamid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_8H_9)_2$. Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 180° (NEUBERT, *B.* 19, 1826). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

10. **α-Phenyläthylamin** $C_6H_5.CH(NH_2).CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln der 35° warmen Lösung von 12 g Acetophenonphenylhydrazin $CH_3.C(C_6H_5).N.NH.C_6H_5$ in 50 g Alkohol (von 96 %) mit 325 g Natriumamalgam (von 2½ %) und genügend Eisessig (TAFEL, *B.* 19, 1929). — Flüssig. Siedep.: 182—185° bei 741 mm. Ziemlich löslich in Wasser. Zieht sehr begierig CO_2 an. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 155°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol. — $(C_8H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Blättchen. Schmelzp.: 170°. Sehr leicht löslich in Wasser.

11. **m-(?)-Tolylmethylamin** $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Di- und

Tritolylmethylamin, beim Erhitzen von Tolylchlorid $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ mit alkoholischem Ammoniak auf 116° PIEPER, *A.* 151, 129). Der Röhreninhalt wird abfiltrirt (ins Filtrat geht nur ein Theil des Tritolylmethylamins über) und das Ungelöste mit Wasser übergossen, wobei Tritolylmethylamin zurückbleibt, während Mono- und Ditolylmethylamin, an HCl gebunden, in Lösung gehen. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung krystallisirt zuerst salzsaures Ditolylmethylamin. — Stark nach Häringslake riechendes Oel. Siedep.: 196°. Leichter als Wasser und darin unlöslich. Zieht begierig CO_2 an. — $C_8H_{11}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 185°. — $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Ditolylmethylamin $C_{16}H_{19}N = (CH_3.C_6H_4.CH_2)_2.NH$. Nach Häringslake riechendes Oel (PIEPER). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Zersetzt sich über 210°. $(C_8H_9)_2NH.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 198°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_8H_9)_2NH.HBr$. Schmelzp.: 195—196°.

Tritolylmethylamin $C_{24}H_{27}N = (CH_3.C_6H_4.CH_2)_3N$. Oel (PIEPER). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist. Nicht flüchtig. Wird von Bromwasser in Toluylsäurealdehyd und Ditolylmethylamin zerlegt. — $(C_8H_9)_3N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 212°; 203—204° (JANNASCH, *A.* 142, 303). Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen im trocknen Salzsäurestrome, in Tolylchlorid und Ditolylmethylamin. — $(C_8H_9)_3N.HNO_3$. Schmelzp.: 122° (JANNASCH).

12. **p-Tolylmethylamin** $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH$. *Bildung.* Beim Behandeln p-Toluylthiamid $CH_3.C_6H_4.CS.NH_2$, in alkoholischer Lösung, mit Zink und Salzsäure (PATERNÒ, SPICA, *B.* 8, 441).

4. Basen $C_9H_{13}N$.

1. **p-Amidopropylbenzol** (Phenpropylamin) $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Bei 7—8stündigem Erhitzen eines Gemenges aus gleichen Molekülen Anilin und Propylalkohol mit überschüssigem $ZnCl_2$ auf 280° (LOUIS, *B.* 16, 105; FRANCKSEN, *B.* 17, 1221). Man fraktionnirt das Produkt, bindet den bei 215—240° siedenden Antheil an H_2SO_4, krystallisirt das gefällte Sulfat aus schwefelsäurehaltigem Wasser um und zerlegt es durch NH_3. — Flüssig. Siedep.: 224—226°. Aeufserst wenig löslich in Wasser. Giebt mit Kali und Chloroform Isonitrilreaktion. Beim Austausch von NH_2 gegen Jod entsteht p-Jodpropylbenzol. — $C_9H_{13}N.HCl$. Schmale Blättchen. Schmelzp.: 203—204° (FR.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. — $C_9H_{13}N.HBr$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 213° (FR.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_{13}N.HJ$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (FR.). — $(C_9H_{13}N)_2.H_2SO_4$. Glasglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in warmem Aether (L.). — Oxalat $(C_9H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Krystallkörner. Wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, reichlich in heifsem Wasser und in warmem Alkohol (L.).

Dimethylamidopropylbenzol $C_{11}H_{17}N = C_3H_7.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dimethyl-p-Bromanilin mit Propylbromid und Natrium (CLAUS, HOWITZ, *B.* 17, 1327). — Flüssig. Siedep.: 230°.

Trimethylamidopropylbenzoljodid $C_{12}H_{20}NJ = C_3H_7.C_6H_4.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Aus Dimethylamidopropylbenzol und Methyljodid (CLAUS, HOWITZ, *B.* 17, 1327). — Blättchen. Schmelzp.: 168°. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in CH_3J und Dimethylamidopropylbenzol.

Propylamidopropylbenzol $C_{12}H_{19}N = C_3H_7.C_6H_4.NH(C_3H_7)$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, als Nebenprodukt, bei der Darstellung von Amidopropylbenzol aus Anilin, Propylalkohol und $ZnCl_2$ (LOUIS). — Flüssig. Siedep.: 258—260°. Giebt mit $CHCl_3$ und Kali keine Isonitrilreaktion. — Das Sulfat ist ölig. — Das Pikrat fällt beim Versetzen einer ätherischen Lösung der Base mit Pikrinsäure als gelbes, grobkörniges Pulver nieder (Unterschied von Amidopropylbenzol).

Acetylderivat $C_{11}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. Glasglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol) (LOUIS). Schmelzp.: 87°. Reichlich löslich in warmem Aether, sehr leicht in Alkohol.

Diphenylpropylguanidin $C_{19}H_{25}N_3 = NH:C(NH.C_6H_4.C_3H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Diphenpropylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_4.C_3H_7)_2$ mit Ammoniak und PbO (FRANCKSEN, *B.* 17, 1225). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. — $(C_{19}H_{25}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblichbraunes Pulver.

Phenyldiphenpropylguanidin $C_{25}H_{29}N_3 = N(C_6H_5):C(NH.C_6H_4.C_3H_7)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenpropylthioharnstoff mit Anilin und PbO (FRANCKSEN, *B.* 17, 1226). — Gelbliches Harz. Leicht löslich in Aether, Benzol und in warmem Alkohol.

Triphenpropylguanidin $C_{28}H_{35}N_3 = C_3H_7.C_6H_4.N:C(NH.C_6H_4.C_3H_7)_2$. *Bildung.* Aus Diphenpropylthioharnstoff, p-Amidopropylbenzol und PbO (FRANCKSEN, *B.* 17, 1226).

— Harz. Zerfällt, beim Erhitzen mit CS_2 auf 190—200°, in Diphenpropylthioharnstoff und Phenpropylsenföl. — $(C_{28}H_{35}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Bräunliches Pulver, schwer löslich in Alkohol.

Carbodiphenpropylimid $C_{19}H_{22}N_2 = C(N.C_6H_4.C_3H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von Diphenpropylthioharnstoff in Benzol mit PbO (FRANCKSEN, *B.* 17, 1228). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 168°. Liefert, beim Erwärmen mit wässerigem Weingeist, Diphenpropylharnstoff. Mit CS_2 entsteht bei 190° Phenpropylsenföl. Verbindet sich mit p-Amidopropylbenzol zu Triphenpropylguanidin. Verbindet sich nicht mit H_2S. — $C_{19}H_{22}N_2.HCl$. Fällt beim Einleiten von HCl in eine Benzollösung von Carbodiphenpropylimid in Blättchen aus.

Phenpropylharnstoff $C_{10}H_{14}N_2O = NH_2.CO.NH.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Aus salzsaurem p-Amidopropylbenzol und Kaliumcyanat (FRANCKSEN, *B.* 17, 1225). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem.

Diphenpropylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O = CO(NH.C_6H_4.C_3H_7)_2$. *Bildung.* Aus p-Amidopropylbenzol und Harnstoff bei 150—170° (FRANCKSEN, *B.* 17, 1224). Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Amidopropylbenzol in Benzol; entsteht auch, in kleiner Menge, beim Versetzen einer warmen Lösung von schwefelsaurem Amidopropylbenzol mit Kaliumcyanat (FRANCKSEN, *B.* 17, 1224). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol und Aether.

Phenpropylsenföl $C_{10}H_{11}NS = CS.N.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Bei der Destillation von 1 Thl. Diphenpropylthioharnstoff mit 3 Thln. syrupförmiger Phosphorsäure (FRANCKSEN, *B.* 17, 1223). — Flüssig. Siedep.: 263°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Phenpropylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH_2.CS.NH.C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Durch Verdampfen von salzsaurem Amidopropylbenzol mit Rhodanammonium (FRANCKSEN, *B.* 17, 1223). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol und Aether.

Diphenpropylthioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = CS(NH.C_6H_4.C_3H_7)_2$. *Bildung.* Aus p-Amidopropylbenzol, CS_2 und Alkohol (FRANCKSEN, *B.* 17, 1222). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol, Aether und CS_2.

2. **γ-Phenylpropylamin** (ω-Amidopropylbenzol) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Zimmtaldehydphenylhydrazin $C_6H_5.CH:CH:CH:N.NH.C_6H_5$ mit Natriumamalgam und Essigsäure (TAFEL, *B.* 19, 1930). — Flüssig. Siedep.: 215—216° bei 752 mm. Mäfsig löslich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch. Zieht rasch CO_2 an.

3. o-**Amidoisopropylbenzol** (o-Cumidin) $(CH_3)_2CH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Glühen von amidocuminsaurem Baryum mit Baryt (FILETI, *G.* 13, 379). $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(NH_2).CO_2H = C_9H_{13}N + CO_2$. — Liefert beim Ueberleiten über glühendes Bleioxyd Indol C_8H_7N.

4. **Cumidin** (Amidoisopropylbenzol) $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrocumol $C_3H_7.C_6H_4(NO_2)$ (aus Cuminsäurecumol) (NICHOLSON, *A*, 65, 58). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch zu viereckigen Tafeln. Siedep.: 225°; spec. Gew. = 0,9526. — $C_9H_{13}N.HCl$. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löst sich in wenig Alkohol, die Lösung scheidet nach einigem Stehen rothe Oeltropfen ab. — $C_9H_{13}N.HNO_3$. — $(C_9H_{13}N)_2.H_2SO_4$. Wenig löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol.

Cyanid $C_{20}H_{26}N_4 = (C_9H_{13}N)_2(CN)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Cumidin (HOFMANN, *A.* 66, 145). — Lange Nadeln. — Das salzsaure Salz des Cyanids ist in Wasser fast unlöslich.

Nitrocumidin $C_9H_{12}N_2O_2 = C_9H_{12}(NO_2)N$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrocumol mit alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS, *J.* 1847/48, 665). — Gelbliche Schuppen. Schmilzt unter 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. — $(C_9H_{12}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$.

p-**Amidoisopropylbenzol** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.NH_2$ (identisch mit Cumidin?). *Bildung.* Entsteht, neben wenig des Isopropylderivates $C_3H_7.C_6H_4.NH(C_3H_7)$, bei 7—8stündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen Anilin, Isopropylalkohol und $ZnCl_2$ auf 260—280° (LOUIS, *B.* 16, 111). Man fraktionnirt und bindet den bei 211—230° siedenden Antheil an H_2SO_4. — Flüssig. Siedep.: 216—218°. Giebt die Isonitrilreaktion. Beim Austausch der Amidogruppe gegen Jod entsteht p-Jodisopropylbenzol.

$(C_9H_{13}N)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Glasglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem Wasser und warmem Alkohol, wenig in Aether. — **Oxalat** $(C_9H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Körnig-krystallinisch. In heifsem Wasser und Alkohol reichlich löslich.

Isopropylderivat $C_{12}H_{19}N = C_3H_7.C_6H_4.NH(C_3H_7)$. *Bildung.* Siehe Amidoiso-

propylbenzol (LOUIS). — Flüssig. Siedep.: 245—250°. Giebt keine Isonitrilreaktion. — Die ätherische Lösung der Base giebt mit Pikrinsäure einen gelben, körnig-pulverigen Niederschlag.

5. **Amido-o-Aethyltoluol** $CH_3.C_6H_3(C_2H_5).NH_2$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen o-Toluidin, Alkohol und $ZnCl_2$ auf 270° (BENZ, *B.* 15, 1650). Man fraktionnirt und bindet den bei 220—250° siedenden Antheil an Oxalsäure. — Flüssig. Siedep.: 229—230°. — $(C_9H_{13}N)_2.H_2SO_4$. Flache Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, mäfsig in kaltem, sehr schwer in Weingeist. — Oxalat $(C_9H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Blätter. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, kaum in Aether. **Acetylderivat** $C_{11}H_{15}NO = C_9H_{11}.NH(C_2H_3O)$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 105—105,5°; Siedep.: 313—315° (BENZ). Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroïn, schwer in Aether, leicht in Alkohol und Benzol.

6. **v-Amido-v-Trimethylbenzol** (?) $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2$ = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem (v-)o-Xylidin mit Holzgeist auf 300—320° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2680). — Flüssig. Siedep.: 240°. — Das **Acetylderivat** schmilzt oberhalb 180°.

7. **a-Amido-v-Trimethylbenzol** (?) $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem (s-)m-Xylidin mit Holzgeist auf 300—320° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2681). — Schmelzp.: 67—68°; Siedep.: 245°. — Das **Acetylderivat** schmilzt bei 163—164°.

8. s-**Pseudocumidin** (Amido-a-Trimethylbenzol) $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2$ = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Nitropseudocumol $C_6H_2(CH_3)_3.NO_2$ mit Zinn und Salzsäure (SCHAPER, *Z.* 1867, 13). Beim Erhitzen von salzsaurem (a-)o-Xylidin oder p-Xylidin mit Holzgeist auf 300—320° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2680; vgl. HOFMANN, *B.* 15, 2895). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 63° (HOFMANN); 68° (AUWERS, *B.* 18, 2661). Siedep.: 234—235° (H.). Liefert mit CrO_3 p-Xylochinon $C_8H_8O_2$ (Schmelzp.: 123°).

Salze: HOFMANN. — $C_9H_{13}N.HCl$. Dicke Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (H.). — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.SnCl_2$. Blättchen (SCH.). — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Feine Nadeln. — Das Nitrat bildet in Wasser sehr schwer lösliche Krystalle (charakteristisch).

Nitrocumidin $C_9H_{12}N_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H(NO_2).NH_2$. a. o-Nitroderivat ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 : NO_2$ = 1 : 2 : 4 : 5 : 6). *Bildung.* Durch Zerlegen des entsprechenden Acetylderivates (EDLER, *B.* 18, 629). — Lange, hellrothe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 46—47°. Sehr leicht löslich in Aether.

b. m-Nitroderivat. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitropseudocumol mit alkoholischem Schwefelammonium (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 262). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 137°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. Quadratische Tafeln; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_9H_{12}N_2O_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

Dinitrocumidin $C_9H_{11}N_3O_4 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.NH_2$. *Bildung.* Bei $^1/_4$stündigem Erwärmen des zugehörigen Acetylderivates mit Vitriolöl auf 100° (AUWERS, *B.* 18, 2662). — Orangegelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°.

Methylcumidin $C_{10}H_{15}N = C_9H_{11}.NH(CH_3)$. *Darstellung.* Man erwärmt Cumidin mit Methyljodid auf 100°, zerlegt die gebildeten Salze durch Natron und löst die abgeschiedenen Basen in HCl. Beim Verdunsten krystallisirt zunächst salzsaures Cumidin. Die Mutterlauge fällt man durch Natron und kühlt die gefällten Basen ab. Hierbei scheidet sich Methylcumidin fest ab (HOFMANN, *B.* 15, 2896). — Schmelzp.: 44°. Siedep.: 237°. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PCl_4$. Schwer lösliche Nadeln.

Dimethylcumidin $C_{11}H_{17}N = C_9H_{11}.N(CH_3)_2$. *Darstellung.* Siehe Methylcumidin (HOFMANN). — Flüssig. Siedep.: 222°. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Trimethylcumidiniumjodid $C_{12}H_{20}NJ = C_9H_{11}.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Siehe Methylcumidin (HOFMANN). — Prismen. — $(C_{12}H_{20}NCl)_2.PtCl_4$. Krystallinisch; schwer löslich.

Aethylcumidin $C_{11}H_{17}N = (CH_3)_3.C_6H_2.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Man erhitzt salzsaures Cumidin mit etwas über 1 Mol. Alkohol 4 Stunden lang auf 120—130° (RUTTAN, *B.* 19, 2383). — Siedep.: 220—230°.

Formocumidid $C_{10}H_{13}NO = (CH_3)_3.C_6H_2.NH.CHO$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 121° (SENIER, *B.* 18, 2296). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetcumidid $C_{11}H_{15}NO = (CH_3)_3.C_6H_2.NH(C_2H_3O)$. Nadeln. Schmelzp.: 161° (EDLER, *B.* 18, 629; NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1146); 164° (AUWERS, *B.* 18, 2661). Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$.

Nitroacetcumidid $C_{11}H_{14}N_2O_3 = (CH_3)_3.C_6H(NO_2).NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim

Nitriren von Acetcumidid (EDLER, *B.* 18, 692). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—194° (E.); 202—204° (AUWERS, *B.* 18, 2661). Fast unlöslich in Aether. Liefert mit Zinn und Essigsäure eine Anhydrobase $(CH_3)_3.C_6H\langle{NH \atop N}\rangle C.CH_3$.

Dinitroacetcumidid $C_{11}H_{13}N_3O_5 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Acetcumidid in Salpeterschwefelsäure (AUWERS, *B.* 18, 2661). — Schmelzp.: 280°. Sublimirbar. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Wird durch Alkalien oder koncentrirte Salzsäure nicht verseift, wohl aber durch Vitriolöl.

8. a-**Pseudocumidin** $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$ $(CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:2:4:6)$. *Bildung.* Aus dem entsprechenden Nitrocumol mit Eisenfeile und Essigsäure (EDLER, *B.* 18, 630). — Krystalle. Schmelzp.: 36°.

9. **Mesidin** $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$ $(CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:3:5:6)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitromesitylen (FITTIG, STORER, *A.* 147, 3). Beim Erhitzen von Trimethylanilinjodid im Rohr auf 335° (HOFMANN, *B.* 5, 715; 8, 61). $C_6H_5.N(CH_3)_3.J = C_6H_2(CH_3)_3.NH_2.HJ$. Beim Erhitzen von salzsaurem (a-)m-Xylidin (EISENBERG, *B.* 15, 1012) oder von salzsaurem (v-)m-Xylidin (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2681) mit Holzgeist auf 300°. — Flüssig. Siedep.: 229—230° (LADENBURG, *A.* 179, 172); 227° (BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 58). Spec. Gew. = 0,9633 (HOFMANN). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 m-Xylochinon $C_8H_8O_2$.

Salze: FITTIG, STORER. — $C_9H_{13}N.HCl$. Säulen. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.SnCl_2$. Schwer lösliche Nadeln. — $(C_9H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Kaum löslich in heifsem Wasser. — $(C_9H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. Lässt sich nicht unzersetzt aus Wasser umkrystallisiren.

Nitromesidin $C_9H_{12}N_2O_2 = (CH_3)_3.C_6H(NO_2).NH_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Erhitzen von Dinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium (MAULE, *A.* 71, 137; KNECHT, *A.* 215, 98). Beim Nitriren von Acetylmesidin und Zerlegen des gebildeten Acetylnitromesidins mit rauchender Salzsäure, im Rohr, bei 150—160° (LADENBURG, *A.* 179, 165; BIEDERMANN, LEDOUX, *B.* 8, 58). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 73—74°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Bleibt beim Kochen mit Natronlauge unverändert. Giebt mit Aethylnitrit Nitromesitylen.

Salze: MAULE. — $C_9H_{12}N_2O_2.HCl$. Farblose Nadeln. Verliert beim Behandeln mit Wasser Säure. — $(C_9H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $(C_9H_{13}N_2O_2)_3PO_4$. Orangegelbe Blätter.

Dinitromesidin $C_9H_{11}N_3O_4 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitromesitylen mit alkoholischem Schwefelammonium (FITTIG, *A.* 141, 138). Beim Behandeln von Acetylnitromesidin mit Salpeterschwefelsäure (LADENBURG, *A.* 179, 167). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—195°. So gut wie unlöslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in heifsem Alkohol. Giebt mit Aethylnitrit Dinitromesitylen. Verbindet sich mit starken Säuren (löst sich in koncentrirter Salzsäure), die Salze werden aber durch Wasser sofort zersetzt.

Dimethylmesidin $C_{11}H_{17}N = C_9H_{11}.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Mesidin und Methyljodid (HOFMANN, *B.* 5, 718; vgl. HOFMANN, MARTIUS, *B.* 4, 747). — Flüssig. Siedep.: 213—214°; spec. Gew. = 0,9076. Verbindet sich selbst bei 150° nicht mit Methyljodid. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$.

Dimesitylguanidin $C_{19}H_{25}N_3 = NH:C(NH.C_9H_{11})_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dimesitylthioharnstoff mit alkoholischem Ammoniak und PbO (EISENBERG, *B.* 15, 1014). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Trimesitylguanidin $C_{28}H_{35}N_3 = N(C_9H_{11}).C(NH.C_9H_{11})_2$. *Bildung.* Aus Dimesitylthioharnstoff, Mesidin, PbO und Alkali (EISENBERG, *B.* 15, 1014). — Krystalle. Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylmesidin $C_{11}H_{15}NO = C_9H_{11}.NH(C_2H_3O)$. Breite Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216—217° (LADENBURG; BIEDERMANN, LEDOUX). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Acetylnitromesidin $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_9H_{10}(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Acetylmesidin in Eisessig mit rauchender Salpetersäure (BIEDERMANN, LEDOUX) oder beim Behandeln von Acetylmesidin mit reiner, rauchender Salpetersäure, welche mit etwas gewöhnlicher Säure verdünnt ist (LADENBURG). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 191° (L.); 186—188° (B., L.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Löst sich in rauchender Salzsäure und wird daraus nicht durch Wasser, sondern nur auf Zusatz von NH_3 ausgeschieden. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert.

Acetyldinitromesidin $C_{11}H_{13}N_3O_5 = C_9H_9(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man löst Acetylnitromesidin in einem Gemisch von 1 Vol. rauchender Salpetersäure und 1½ Vol.

koncentrirter Schwefelsäure (LADENBURG). — Nadeln. Schmelzp.: 275°. Löslich in 20 Thln. siedenden Alkohols. Wird von rauchender Salzsäure, bei 160° im Rohr, in Dinitromesidin und Essigsäure gespalten.

Mesitylurethan $C_{12}H_{17}NO_2 = NH(C_9H_{11}).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Mesidin und Chlorameisensäureäthylester (EISENBERG, *B.* 15, 1016). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 61—62°. Nicht unzersetzt destillirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mesitylcarbimid (Mesitylisocyanat) $C_{10}H_{11}NO = CO.NC_9H_{11}$. *Darstellung.* Durch Destillation von 1 Thl. Mesitylurethan mit 2 Thln. P_2O_5 (EISENBERG, *B.* 15, 1017). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 218—220°.

Dimesitylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O = CO(NH.C_9H_{11})_2$. *Bildung.* Aus Mesitylcarbimid und Mesidin (EISENBERG, *B.* 15, 1017). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Mesitylthiourethan $C_{12}H_{17}NSO = N(C_9H_{11}).C(SH).OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Mesitylsenföl und Alkohol bei 140° (EISENBERG, *B.* 15, 1015). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 88°. Löslich in Alkohol, Aether und in warmer Natronlauge oder Barytwasser.

Mesitylsenföl $C_{10}H_{11}NS = CS.NC_9H_{11}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mesidin mit 2 Thln. CS_2, Alkohol und etwas Kali (EISENBERG, *B.* 15, 1012). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 64°.

Mesitylthioharnstoff $C_{10}H_{14}N_2S = NH_2.CS.NH(C_9H_{11})$. *Bildung.* Aus Mesitylsenföl und NH_3 (EISENBERG, *B.* 15, 1013). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol. Liefert ein Platindoppelsalz.

Phenylmesitylthioharnstoff $C_{16}H_{18}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_9H_{11})$. *Bildung.* Aus Mesitylsenföl und Anilin (EISENBERG, *B.* 15, 1014). — Nadeln. Schmelzp.: 193°.

o-Tolylmesitylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = NH(C_7H_7).CS.NH(C_9H_{11})$. *Bildung.* Aus Mesitylsenföl und o-Toluidin (EISENBERG, *B.* 15, 1014). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°.

Dimesitylthioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = CS(NH.C_9H_{11})_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Mesidin mit CS_2 (EISENBERG, *B.* 15, 1013). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Liefert mit konc. H_3PO_4 Mesitylsenföl.

Succinmesidil $C_{13}H_{15}N = C_4H_4O_2.NC_9H_{11}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Mesidin mit Bernsteinsäure (EISENBERG, *B.* 15, 1018). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser und Eisessig.

10. **Cumidin** $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben anderen Basen, beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Holzgeist auf 300° (HOFMANN, MARTIUS, *B.* 4, 747) oder von (käuflichem) salzsaurem Xylidin mit Holzgeist auf 250—300° (HOFMANN, *B.* 13, 1730). — Flüssig. Siedep.: 225—226°. Wird zur Darstellung eines Ponceau-Farbstoffes benutzt. — $[C_9H_{11}.N(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$. — $C_9H_{11}.N(CH_3)_3J$ (HOFMANN, MARTIUS).

11. **Xylocumidin** $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Xylidin und Holzgeist bei 250° (ENGEL, *B.* 18, 2229). — Flüssig. Siedep.: 223—224°. — $C_9H_{13}N.HCl$.

Dinitrocumidin $C_9H_{11}N_3O_4 = C_9H_9(NO_2)_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Acetylderivates dieses Körpers (s. u.) mit viel konc. HCl (ENGEL, *B.* 18, 2232). — Goldgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 78°. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und Eisessig.

Acetcumidid $C_{11}H_{15}NO = C_9H_{11}.NH.C_2H_3O$. Krystalle. Schmelzp.: 112° (ENGEL, *B.* 18, 2230).

Acetnitrocumidid $C_{11}H_{14}N_2O_3 = C_9H_{10}(NO_2).NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Acetcumidid in 5—6 Thln. kaltgehaltene, rauchende Salpetersäure (ENGEL, *B.* 18, 2231). — Mattgelbe Nadeln. Schmelzp.: 131°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Acetdinitrocumidid $C_{11}H_{13}N_3O_5 = C_9H_9(NO_2)_2.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Acetcumidid und 20 Thln. rauchender Salpetersäure (ENGEL, *B.* 18, 2232). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Cumylharnstoff $C_{10}H_{14}N_2O = NH_2.CO.NH.C_9H_{11}$. *Bildung.* Aus salzsaurem Cumidin und Kaliumcyanat (ENGEL, *B.* 18, 2232). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 227°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Aether, leichter in heifsem Alkohol.

Dicumylharnstoff $C_{19}H_{24}N_2O = CO(NH.C_9H_{11})_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Cumylharnstoff (ENGEL, *B.* 18, 2233). $2NH_2.CO.NH.C_9H_{11} = CO(NH.C_9H_{11})_2 + CO(NH_2)_2$. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 290°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in heifsem Alkohol.

Dicumylthioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = CS(NH.C_9H_{11})_2$. *Bildung.* Beim Kochen

von Cumidin mit CS_2 (ENGEL, *B.* 18, 2233). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in Aether, leichter in heifsem Alkohol.

5. Basen $C_{10}H_{15}N$.

1. **p-Amidoisobutylbenzol** $C_4H_9.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Bei 7—8stündigem Erhitzen von 2 Thln. salzsaurem Anilin mit 1 Thl. Isobutylalkohol auf 270—280° (STUDER, *A.* 211, 237; GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1009). Das ausgeschiedene salzsaure Amidoisobutylbenzol wird wiederholt in Wasser gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Bei 7—8stündigem Erhitzen eines Gemisches aus Anilin, Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ (oder P_2O_5) auf 250—260° (LOUIS, *B.* 16, 115). — Erstarrt im Kältegemisch blätterig und schmilzt dann bei + 17° (G., M.). Siedep.: 230°. Spec. Gew. = 0,937 bei 25°. Sehr wenig löslich in Wasser; mit Alkohol und Aether u. s. w. in allen Verhältnissen mischbar. Giebt mit salpetriger Säure Isobutylphenol $C_{10}H_{13}.OH$. Beim Austausch von NH_2 gegen Jod entsteht Isobutyl-p-Jodbenzol.

$C_{10}H_{15}N.HCl$. Prismatische Tafeln (aus Wasser). Sublimirt unzersetzt. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — Das Platindoppelsalz ist ein rother, öliger Niederschlag, der nach einiger Zeit zu einer schellackähnlichen Masse erstarrt. — $C_{10}H_{15}N.HBr$. Blätter oder Nadeln. — $C_{10}H_{15}N.HJ$. Lange, spiefsförmige Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das in Blättchen krystallisirende Sulfat ist in Wasser weniger löslich als die anderen Salze.

Isobutylamidoisobutylbenzol $C_{14}H_{23}N = C_4H_9.C_6H_4.NH(C_4H_9)$. *Bildung.* Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von p-Amidoisobutylbenzol erhalten. Bildet sich in gröfserer Menge beim Erhitzen von 10 Thln. salzsaurem Anilin mit 12—14 Thln. Isobutylalkohol auf 230°, neben isomeren Verbindungen $(C_4H_9)_2.C_6H_3.NH_2$ (?), $C_4H_9.C_6H_4.N(C_4H_9)_2$ (?) (STUDER). Das Rohprodukt wird mit salpetriger Säure behandelt und die gebildete Nitrosoverbindung des Isobutylamidoisobutylbenzols in Aether aufgenommen. Man behandelt die Nitrosoverbindung mit Zinn und Salzsäure. — Flüssig. Siedep.: 260—270°. Die Verbindungen mit HCl und HBr sind ölig, in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in Alkohol.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{22}N_2O = C_4H_9.C_6H_4.N(C_4H_9)(NO)$. Gelbliches, schwach aromatisch riechendes Oel. Erstarrt bei längerem Aufbewahren zum gröfsten Theile zu Blättchen. Spec. Gew. = 0,9907 bei 24° (STUDER). Unzersetzt, allein sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen.

Diphenisobutylguanidin $C_{21}H_{29}N_3 = NH:C(NH.C_6H_4.C_4H_9)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenisobutylthioharnstoff mit PbO und Ammoniak (PAHL, *B.* 17, 1240). — Blättchen. Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol. — $(C_{21}H_{29}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 205°). Gelblicher, körnig-krystallinischer Niederschlag.

Triphenisobutylguanidin $C_{31}H_{41}N_3 = C_4H_9.C_6H_4.N:C(NH.C_6H_4.C_4H_9)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diphenisobutylthioharnstoff und p-Amidoisobutylamin mit PbO (PAHL, *B.* 17, 1241). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 163—164°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. — $(C_{31}H_{41}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 105°). Hellgelber, aus feinen Nädelchen bestehender Niederschlag.

Carbodiphenisobutylimid $C_{21}H_{26}N_2 = C(N.C_6H_4.C_4H_9)_2$. *Bildung.* Durch Kochen einer Lösung von (1 Thl.) Diphenisobutylharnstoff in Benzol mit 2½ Thln. PbO (PAHL, *B.* 17, 1242). — Undeutliche Krystallkörner. Schmelzp.: 189°. Leicht löslich in kochendem Benzol, schwer in warmem Aether. Wird von verdünntem, warmem Alkohol leicht in Diphenisobutylharnstoff übergeführt. Mit CS_2 entsteht bei 150° Phenisobutylsenföl. Verbindet sich mit NH_3 zu Diphenisobutylguanidin.

Formylamidoisobutylbenzol $C_{11}H_{15}NO = C_{10}H_{13}.NH(CHO)$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Amidoisobutylbenzol mit Ameisensäure (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1009). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59°. Siedep.: 314—316°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Ligroïn.

Acetamidoisobutylbenzol $C_{12}H_{17}NO = C_4H_9.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (STUDER). Wird von koncentrirter Salzsäure sehr leicht gespalten.

Isobutylacetamidoisobutylbenzol $C_{16}H_{25}NO = C_4H_9.C_6H_4.N(C_4H_9)(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Isobutylamidoisobutylbenzol und Acetylchlorid (STUDER). — Büschelförmig gruppirte Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73—74°. Siedet oberhalb 300°. Wird beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure oder mit alkoholischer Kalilauge nur unvollständig verseift.

Diphenisobutylharnstoff $C_{21}H_{28}N_2O = CO(NH.C_6H_4.C_4H_9)_2$. *Bildung.* Aus p-Amidoisobutylbenzol und $COCl_2$ (PAHL, *B.* 17, 1240). Aus Diphenisobutylthioharnstoff mit HgO (PAHL). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 283—284°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Phenisobutylsenföl $C_{11}H_{13}NS = CS.N.C_6H_4.C_4H_9$. *Bildung.* Bei $^1/_2$ stündigem Kochen von 1 Thl. Diphenisobutylthioharnstoff mit 3 Thln. Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,7) PAHL, *B.* 17, 1235). Das Produkt wird mit salzsäurehaltigem Wasser destillirt. Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 42°. Siedep.: 277°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

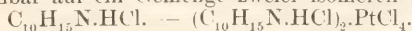
Diphenisobutylthioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = CS(NH.C_6H_4.C_4H_9)_2$. *Bildung.* Aus p-Amidoisobutylbenzol mit CS_2 und Alkohol (PAHL, *B.* 17, 1235). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 192,5°. Wenig löslich in heifsem Alkohol, leicht in warmem Aether und Benzol.

Phenylphenisobutylthioharnstoff $C_{17}H_{20}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4(C_4H_9)$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und p-Amidoisobutylbenzol (MAINZER, *B.* 16, 2023). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Reichlich löslich in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Phosphorsäure, in Phenylsenföl, Isobutylphenylsenföl, $CS.N.C_6H_4(C_4H_9)$, Anilin und Amidoisobutylbenzol.

p-Tolylphenisobutylthioharnstoff $C_{18}H_{22}N_2S = NH(C_6H_4.CH_3).CS.NH.C_6H_4.C_4H_9$. *Bildung.* Aus p-Tolylsenföl und p-Amidoisobutylbenzol (MAINZER). — Glänzende Blätter. Schmelzp.: 137°. Reichlich löslich in warmem Alkohol und Aether. Verhalten gegen H_3PO_4 ganz wie bei Phenylphenisobutylthioharnstoff.

Phenäthylphenisobutylthioharnstoff $C_{19}H_{24}N_2S = NH(C_6H_4.C_2H_5).CS.NH.C_6H_4(C_4H_9)$. *Bildung.* Aus Aethylphenylsenföl und p-Amidoisobutylamin (MAINZER). — Körner oder kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Reichlich löslich in siedendem Alkohol.

2. **Cymidin** (Amido-p-Methylpropylbenzol) $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitrocymol mit Eisenfeile und Essigsäure (BARLOW, *A.* 98, 248). Da kein homogenes Nitrocymol verwendet wurde, so beziehen sich BARLOW's Angaben offenbar auf ein Gemenge zweier isomeren Basen. — Flüssig. Siedep.: 250°.


$C_{10}H_{15}N.HCl$. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$.

3. **p-Cymidin** $C_3H_7.C_6H_3(NH_2).CH_3$ $(CH_3 : NH_2 : C_3H_7 = 1:3:4)$ entsteht beim Behandeln von Nitrocymylenchlorid $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHCl_2$ mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (WIDMANN, *B.* 15, 167). Die Temperatur darf hierbei anfangs nicht über 12° steigen. Wird die Lösung durch Wasser nicht mehr getrübt, so kocht man noch einige Stunden lang mit Zinkstaub und Salzsäure (WIDMANN, *B.* 15, 167). — Unangenehm riechendes Oel; leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Leichter als Wasser. Giebt keine Färbung mit NaClO, oder $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4. Wird von salpetriger Säure in Thymol übergeführt. — $C_{10}H_{15}N.HCl$. Oel; erstarrt bei längerem Stehen zu feinen, seideglänzenden Nadeln. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. — $(C_{10}H_{15}N)_2.H_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Bromcymidin $C_{10}H_{14}BrN = CH_3.C_6H_2Br.(C_3H_7).NH_2$. *Bildung.* Aus Bromnitrocymol mit Sn und HCl (MAZZARA, *G.* 16, 193). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Acetcymidin $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}.NH(C_2H_3O)$. Nadeln. Schmelzp.. 112° (WIDMANN).

4. **m-Isocymidin** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Aus Nitro-m-Isocymol mit Sn und HCl (KELBE, WARTH, *A.* 221, 163). Gelbliches Oel. Siedep.: 232—233°.

$(C_{10}H_{15}N)_2.H_2SO_4$. Dünne, glänzende Blättchen. Löslich in viel Wasser und Alkohol. — Dioxalat $C_{10}H_{15}N.C_2H_2O_4$. Warzen. Löslich in viel Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Nitroisocymidin $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phtalnitrocymidid mit konc. HCl auf 180° (KELBE, WARTH, *A.* 221, 176). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

Aethyl-m-Isocyminylguanidin $C_{13}H_{21}N_3 = NH(C_2H_5).C(NH).NH(C_{10}H_{13})$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethylcyminylthioharnstoff (gebildet aus m-Isocymidin und Aethylsenföl) mit alkoholischem Ammoniak und PbO (KELBE, WARTH, *A.* 221, 175). — Braune, klebrige Masse.

Acetcymidid $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}.NH(C_2H_3O)$. Dünne, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 118° (K., W., *A.* 221, 166). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Isocyminylcarbylamin $C_{11}H_{13}N = C_{10}H_{13}.NC$. *Bildung.* Aus m-Isocymidin, $CHCl_3$ und alkoholischer Kalilauge (KELBE, WARTH, *A.* 221, 170). — Aeufserst unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet unter Zersetzung bei 152—162°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

m-Isocyminylurethan $C_{13}H_{19}NO_2 = NH(C_{10}H_{13}).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von m-Isocymidin mit Chlorameisensäureäthylester (K., W., *A.* 221, 173). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-Isocyminylharnstoff $C_{11}H_{16}N_2O = NH_2.CO.NH.C_{10}H_{13}$. *Bildung.* Aus m-Isocymidinsulfat und überschüssigem Kaliumcyanat, unter Zusatz von etwas H_2SO_4 (KELBE, WARTH, *A.* 221, 171). — Feine, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Ligroïn, sehr schwer löslich in Aether, löslich in Alkohol.

Di-m-Isocyminylharnstoff $C_{21}H_{28}N_2O = CO(NH.C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $CO.Cl_2$ in eine Lösung von m-Isocymidin in absoluten Aether (K., W.). — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Ligroïn; leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether.

Di-m-Isocyminylthioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = CS(NH.C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus m-Isocymidin und CS_2 (K., W.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether.

5. **Amidotetramethylbenzol** $(CH_3)_4.C_6H.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei starkem Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Holzgeist (HOFMANN, *B.* 17, 1913). Das Rohprodukt wird fraktionnirt, der bei 250—270° siedende Antheil an Salpetersäure gebunden, das ausgeschiedene Nitrat wiederholt aus Wasser umkrystallisirt und durch Natron zerlegt. Aus der freien Base stellt man das Senföl $C_{10}H_{13}N.CS$ dar und zerlegt dieses durch Destillation über festem Kali. — Erstarrt bei 11° krystallinisch und schmilzt bei 14°. Siedep.: 252—253°; spec. Gew. = 0,978 bei 24°. — $C_{10}H_{15}N.HCl$ (bei 100°). Krystalle. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle.

Dimethylamidotetramethylbenzol $C_{12}H_{19}N = (CH_3)_4.C_6H.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Amidotetramethylbenzol, Methyljodid und alkoholischem Natron (HOFMANN, *B.* 17, 1914). — Flüssig. Siedep.: 236—238°. — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle.

Isonitril $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_4.C_6H.NC$. *Bildung.* Aus Amidotetramethylbenzol, $CHCl_3$ und alkoholischem Kali (HOFMANN, *B.* 17, 1914). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 51°. Wandelt sich bei 240° in das isomere Nitril $(CH_3)_4.C_6H.CN$ um.

Senföl $C_{11}H_{13}NS = (CH_3)_4.C_6H.N.CS$. *Bildung.* Aus Amidotetramethylbenzol, CS_2 und Kali (HOFMANN, *B.* 17, 1915). — Krystalle. Schmelzp.: 65°.

Thioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = CS[NH.C_6H(CH_3)_4]_2$. *Bildung.* Aus Amidotetramethylbenzol und CS_2 (HOFMANN, *B.* 17, 1916). — Vierseitige Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 278°. Schwer löslich in Alkohol.

6. **Isoduridin** $(CH_3)_4.C_6H.NH_2$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 : CH_3 = 1:2:3:4:5$). Identisch mit der Base aus Xylidin (s. o.) (?). *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen von salzsaurem Pseudocumidin oder salzsaurem Mesidin mit (1 Mol.) Holzgeist auf 200° und hierauf folgendem, 10stündigem Erhitzen auf 300° (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1149). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Siedep.: 250° (i. D.) bei 740 mm. Liefert mit CrO_3 ein Chinon $C_9H_{10}O_2$. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Täfelchen.

Acetylderivat $C_{12}H_{17}NO = C_{10}H_{13}.NH.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 210—211°. Leicht löslich in Alkohol (NÖLTING, BAUMANN, *B.* 18, 1149).

7. **Cumylamin** $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Di- und Tricumylamin, beim Erhitzen von Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (ROSSI, *A. Spl.* 1, 141). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Thiocuminamid $C_3H_7.C_6H_4.CS.NH_2$ mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (CZUMPELIK, *B.* 2, 185). — Flüssig. Siedet bei 280° unter theilweiser Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Zieht CO_2 an.

Das salzsaure Salz bildet perlmutterglänzende, rhombische Blättchen. — $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Unlöslich in Wasser (Cz.); ziemlich löslich in siedendem Wasser (R.); löslich in Alkohol.

Dimethylcumylamin $C_{12}H_{19}N = C_{10}H_{13}.N(CH_3)_2$ (?). *Bildung.* Aus Cumylamin (?) und Methyljodid (HOFMANN, MARTIUS, *B.* 4, 747).

Dicumylamin $C_{20}H_{27}N = NH(C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Cumylchlorid und alkoholischem Ammoniak (siehe Cumylamin) (ROSSI). Das Produkt der Einwirkung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt. Hierbei bleibt freies Tricumylamin ungelöst. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt zunächst salzsaures Dicumylamin, dann das löslichere salzsaure Cumylamin. — Dicumylamin ist flüssig. Siedet über 300° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Tricumylamin $C_{30}H_{39}N = (C_{10}H_{13})_3N$. *Bildung.* Aus Cumylchlorid und NH_3. (S. Dicumylamin) (ROSSI). — Rhombische Blätter. Schmelzp.: 81—82°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem und in Aether. Reagirt nicht alkalisch. — Das salzsaure Salz bildet Nadeln, die sich nicht in Wasser lösen, aber leicht in Alkohol. — Das Platindoppelsalz ist eine zähe, schwer krystallisirende Substanz.

Cumylcarbimid $C_{11}H_{13}NO = C_{10}H_{13}.N.CO$. *Bildung.* Aus Cumylchlorid $C_{10}H_{13}.Cl$ (durch Behandeln von Cuminalkohol mit HCl bereitet) und Silbercyanat (RAAB). — Wurde nicht frei von Cumylcyanurat erhalten.

Cumylharnstoff $C_{11}H_{16}N_2O = NH_2.CO.NH(C_{10}H_{13})$. *Bildung.* Aus Cumylcarbimid $C_{10}H_{13}.N.CO$ und Ammoniak (RAAB, *B.* 8, 1151). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser.

Phenylcumylharnstoff $C_{17}H_{20}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH(C_{10}H_{13})$. *Bildung.* Aus Cumylcarbimid und Anilin (RAAB). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 146°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dicumylharnstoff $C_{21}H_{28}N_2O = CO(NH.C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Cumylcarbimid und Cumylamin (RAAB, *B.* 10, 52). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 122°.

Cumylsenföl $C_{11}H_{13}NS = C_{10}H_{13}.N.CS$. *Bildung.* Man mengt 1 Mol. CS_2 mit 2 Mol. Cumylamin und behandelt das Produkt mit Sublimat (RAAB). — Schwach, aber deutlich nach Senf riechende Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 245—270°.

Dicumylthioharnstoff $C_{21}H_{28}N_2S = CS(NH.C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Aus Cumylsenföl und Cumylamin oder aus Cumylamin, CS_2 und Alkohol (RAAB, *B.* 10, 53). — Nadeln. Schmelzp.: 128°.

6. Basen $C_{11}H_{17}N$.

1. **Amidoisoamylbenzol** $C_5H_{11}.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Isoamylanilin auf 300—340° (HOFMANN, *B.* 7, 529). $C_6H_5.NH(C_5H_{11}).HCl = C_5H_{11}.C_6H_4.NH_2.HCl$. Beim Erhitzen von (1 Mol.) Isoamylalkohol mit (2 Mol.) Anilin und (1 Mol.) $ZnCl_2$ auf 270° (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2346; CALM, *B.* 15, 1642). Die Base wird durch Darstellung des Sulfates gereinigt. — Flüssig. Siedep.: 256—258° (C.). — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. — $(C_{11}H_{17}N)_2.H_2SO_4$. Seideglänzende Nadeln (C.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in schwefelsäurehaltigem.

Trimethylamidoisoamylbenzoljodid $C_{14}H_{24}NJ = C_5H_{11}.C_6H_4.N(CH_3)_3J$ entsteht bei anhaltendem Behandeln von Amidoisoamylbenzol mit Methyljodid (HOFMANN).

2. (a-)(m-)**Isobutyl-o-Toluidin** (Toluisobutylamin) $CH_3.C_6H_3(C_4H_9).NH_2$ ($CH_3:NH_2:C_4H_9 = 1:2:5$). *Bildung.* Aus o-Toluidin und Isobutylalkohol (EFFRONT, *B.* 17, 2320). — *Darstellung.* Man erhitzt 100 Thle. salzsaures o-Toluidin, das rein ist und keine freie Säure enthält, mit 65 Thln. Isobutylalkohol erst 10 Stunden lang auf 200° und dann 10—12 Stunden lang auf 280—300°. Die gebildeten Basen werden fraktionnirt und der bei 230—250° siedende Antheil in 5 Thln. Wasser und wenig überschüssiger Salzsäure gelöst. Man fällt die filtrirte Lösung mit konc. HCl und reinigt das ausgeschiedene Salz durch wiederholtes Lösen in (4 Thln.) heifsem Wasser und Fällen mit HCl (EFFRONT, *B.* 17, 2320). — Flüssig. Siedep.: 243°. Liefert mit Aethylnitrit m-Isobutyltoluol. Das Formylderivat des Isobutyltoluidins liefert mit Zinkstaub das Nitril der m-Isobutyltoluylsäure $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).CO_2H$, welche durch Oxydation in Trimellithsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$ übergeht.

Salze: EFFRONT. — $C_{11}H_{17}N.HCl$. Lange, dünne Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in HCl. — $C_{11}H_{17}N.HBr$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{11}H_{17}N)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_{11}H_{17}N)_2.C_2H_2O_4$. Silberglänzende Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Dimethyl-o-Toluisobutylamin $C_{13}H_{21}N = C_4H_9.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus o-Toluisobutylamin und CH_3J (EFFRONT, *B.* 17, 2339). — Flüssig. Siedep.: 250 bis 251°. — $(C_{13}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Rother, öliger Niederschlag, der im Exsiccator krystallinisch erstarrt.

Formylderivat $C_{11}H_{17}NO = C_{11}H_{15}.NH.CHO$. Tafeln (aus verdünnter Ameisensäure). Schmelzp.: 105—106° (EFFRONT, *B.* 17, 2332). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, das Nitril $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).CN$.

Acetylderivat $C_{13}H_{19}NO = C_{11}H_{15}.NH.C_2H_3O$. Glänzende Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 162° (EFFRONT, *B.* 17, 2322). Schwer löslich, selbst in heifsem Wasser, leicht in Alkohol.

Toluisobutylsenföl $C_{12}H_{15}NS = CS.N.C_{11}H_{15}$. *Bildung.* Bei $^1/_2$ stündigem Kochen von Ditoluisobutylthioharnstoff mit Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,75) (EFFRONT, *B.* 17, 2336). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 46°. Siedet unter beginnender Zersetzung bei 275—280°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Ligroïn. Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver das Nitril $C_{11}H_{15}.CN$.

Ditoluisobutylthioharnstoff $C_{23}H_{32}N_2S = CS(NH.C_{11}H_{15})_2$. *Bildung.* Aus Toluisobutylamin mit CS_2 und Alkohol (EFFRONT, *B.* 17, 2335). — Lange, dünne, seide-

glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Sehr wenig löslich in kaltem Weingeist, leicht in Aether.

3. (v-)(m)-**Isobutyl-o-Toluidin** $CH_3.C_6H_3(C_4H_9).NH_2$ ($CH_3:NH_2:C_4H_9 = 1:2:3$). *Bildung.* Aus o-Toluidin, Isobutylalkohol und $ZnCl_2$ (ERHARDT, *B.* 17, 419). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. o-Toluidin mit 1 Thl. $ZnCl_2$ und ½ Thl. Isobutylalkohol 8 Stunden lang auf 270—280°, übersättigt dann mit NH_3 und schüttelt mit Aether. Die in den Aether übergegangene Base wird zweimal mit Wasser destillirt, wobei man das zunächst Uebergehende jedesmal für sich auffängt und schliefslich fraktionnirt (EFFRONT, *B.* 17, 2340). — Flüssig. Siedep.: 243—244°. Beim Austausch von NH_2 gegen H entsteht m-Isobutyltoluol. Wird von Methyljodid selbst bei 150° kaum angegriffen. — Das Hydrochlorid und Sulfat krystallisiren in Blättchen. Das Oxalat löst sich reichlich in Aether (Unterschied vom (a-)m-Isobutyl-o-Toluidin).

Formylderivat $C_{12}H_{17}NO = C_4H_9.C_6H_3(CH_3).NH.CHO$. Blätter (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 103—105° (EFFRONT, *B.* 17, 2342). Fast unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub das Nitril $C_{11}H_{15}.CN$.

Acetylderivat $C_{13}H_{19}NO = C_4H_9.C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_3O$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 141—142° (EFFRONT, *B.* 17, 2340).

Toluisobutylsenföl $C_{12}H_{15}NS = CS.N.C_{11}H_{15}$. *Bildung.* Beim Kochen von Ditoluisobutylthioharnstoff mit Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,75) (EFFRONT, *B.* 17, 2345). — Blätterige Krystallmasse. Schmelzp.: 44°; Siedep.: 267°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Erhitzen mit Kupferpulver das Nitril $C_{11}H_{15}.CN$.

Ditoluisobutylthioharnstoff $C_{23}H_{32}N_2S = CS(NH.C_{11}H_{15})_2$. *Bildung.* Durch 3tägiges Kochen von Isobutyl-o-Toluidin mit CS_2 und Alkohol (EFFRONT, *B.* 17, 2344). — Glänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 175°.

4. **Amidopentamethylbenzol** $C_6(CH_3)_5.NH_2$. *Bildung.* Das Hydrojodid dieser Base entsteht bei 8stündigem Erhitzen von Dimethylamidocumidin $(CH_3)_2N.C_6H_2(CH_3)_3$ (1—2, 4, 5) mit CH_3J auf 240—250° (HOFMANN, *B.* 18, 1822). — Grofse Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 151—152°; Siedep.: 277—278°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{11}H_{17}N.HCl$. Lange, dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{11}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Rhombische, schwer lösliche Täfelchen.

Methylamidopentamethylbenzol $C_{12}H_{19}N = C_{11}H_{15}.NH(CH_3)$. *Bildung.* Aus Amidopentamethylbenzol und CH_3J bei 100° (HOFMANN, *B.* 18, 1824). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60—61°. Methyljodid wirkt selbst bei 170° nicht ein. — $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Acetylamidopentamethyl $C_{13}H_{19}NO = C_{11}H_{15}.NH(C_2H_3O)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213° (HOFMANN, *B.* 18, 1825).

Pentamethylphenylsenföl $C_{12}H_{15}NS = C_{11}H_{15}.N.CS$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Thioharnstoff $(C_{11}H_{15}.NH)_2.CS$, beim Kochen von Amidopentamethylbenzol mit CS_2 (HOFMANN, *B.* 18, 1827). Destillirt man das Produkt mit Wasser, so geht nur das Senföl über. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°.

Pentamethylphenylthioharnstoff $C_{12}H_{18}N_2S = NH_2.CS.NH.C_{11}H_{15}$. *Bildung.* Aus dem Senföl $C_{11}H_{15}.NCS$ und alkoholischem Ammoniak (HOFMANN, *B.* 18, 1827). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 224°.

Pentamethylphenylthiocarbanilid $C_{23}H_{32}N_2S = CS(NH.C_{11}H_{15})_2$. *Bildung.* Siehe Pentamethylphenylsenföl (HOFMANN, *B.* 18, 1828). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 252°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

7. **Trimethyldiäthylamidobenzol** $C_{13}H_{21}N = C_6(CH_3.CH_3.C_2H_5.NH_2.CH_3.C_2H_5)$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 260—280° von Aethyl- und Diäthylpseudocumidin mit C_2H_5J (RUTTAN, *B.* 19, 2383). — Flüssig. Siedep.: 286—290°; spec. Gew. = 0,971.

Acetylderivat $C_{15}H_{23}NO = C_{13}H_{19}.NH.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 182° (RUTTAN, *B.* 19, 2384).

8. **Basen** $C_{14}H_{23}N$.

1. **o-Amidooktylbenzol** $C_{14}H_{23}N = C_8H_{17}.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Aus o-Nitrooktylbenzol mit Sn und HCl (AHRENS, *B.* 19, 2725). — $(C_{14}H_{23}N.HCl)_2$. $SnCl_4$. Seideglänzende Nadeln.

2. **p-Amidonormaloktylbenzol** (Phenoktylamin) $C_8H_{17}.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen von je 7 g Normaloktylalkohol mit 25 g Chlorzinkanilin (1 Mol. $ZnCl_2$, 2 Mol. Anilin) auf 270—280° (BERAN, *B.* 18, 132). Man behandelt das Produkt mit verdünnter warmer Salzsäure, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Base wird fraktionnirt und der bei

300—320° übergehende Antheil in sehr verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Das ausgefällte Sulfat wäscht man mit Wasser, kocht es mit wenig Alkohol aus und zerlegt es durch NaOH. — Erstarrt bei 0° zu grofsen Blättern, die bei 19,5° schmelzen. Siedep.: 310—311° (kor.). Beim Austausch der Amidgruppe gegen Jod entsteht p-Jodoktylbenzol. — $C_{14}H_{23}N.HCl$. Grofse Blätter (aus heifsem Weingeist). Sehr leicht löslich in Aether. — $(C_{14}H_{23}N)_2.H_2SO_4$. Grofse, seideglänzende Blätter. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wenig löslich in kochendem, absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether. — Oxalat $(C_{14}H_{23}N)_2.C_2H_2O_4$. Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether.

Formamidooktylbenzol $C_{15}H_{23}NO = C_{14}H_{21}.NH.CHO$. *Bildung.* Durch Kochen von Amidooktylbenzol mit koncentrirter Ameisensäure (BERAN, *B.* 18, 135). — Glänzende Blätter (aus Weingeist). Schmelzp.: 56°. Kaum löslich in warmem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Aether.

Acetamidooktylbenzol $C_{16}H_{25}NO = C_{14}H_{21}.NH.C_2H_3O$. Grofse Blätter oder Tafeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 93° (BERAN, *B.* 18, 135). Unlöslich in Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol, Aether und Ligroïn.

3. p-**Amidosekundäroktylbenzol** (Amidocaprylbenzol, Phencaprylamin) $C_8H_{17}.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Aus 25 g Chlorzinkanilin und 7 g Sekundär-Oktylalkohol (aus Ricinusöl) bei 280°, wie bei p-Amidonormaloktylbenzol (BERAN, *B.* 18, 139). Die rohe, bei 280—300° überdestillirende Base wird an Oxalsäure gebunden und das erhaltene Oxalat aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 290 bis 292° (kor.). Beim Austausch der Amidogruppe gegen Jod entsteht p-Jodoktylbenzol. — Oxalat $(C_{14}H_{23}N)_2.C_2H_2O_4$. Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

9. Amidonormaloktyltoluol $C_{15}H_{25}N = C_8H_{17}.C_6H_3(CH_3)NH_2$. *Bildung.* Bei 7 bis 8stündigem Erhitzen von 8 g Normaloktylalkohol mit 30 g Chlorzink-o-Toluidin auf 280° (BERAN, *B.* 18, 145). Die erhaltene Base wird an H_2SO_4 gebunden und das Sulfat aus etwas verdünntem Weingeist umkrystallisirt. — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 324 bis 326°. — $C_{15}H_{25}N.HCl$. Lange, dünne Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $(C_{15}H_{25}N)_2.H_2SO_4$. Glänzende Blättchen (aus Weingeist). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. — Oxalat $(C_{15}H_{25}N)_2.C_2H_2O_4$. Grofse, glänzende Blätter (aus Weingeist). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether.

Acetylamidooktyltoluol $C_{17}H_{27}NO = C_{15}H_{23}.NH.C_2H_3O$. Feine Nädelchen. Schmelzp.: 81° (BERAN, *B.* 18, 147). Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether.

1. Sulfinsäuren der Homologen des Anilins.

Die Thiosulfonsäuren der Homologen des Anilins gehen, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Sulfinsäuren über. $NH_2.C_7H_6.SO_2.SH + H_2 = NH_2.C_7H_6.SO_2H + H_2S$. Diese Säuren werden auch gebildet beim Kochen der Thiosulfonsäuren mit Salzsäure, doch wandeln sich hierbei die gebildeten Sulfinsäuren theilweise weiter um in isomere Basen (Sulfamine). $NH_2.C_7H_6.SO_2.SH = NH_2.C_7H_6.SO_2H + S$. Salpetrige Säure bildet aus den, in absolutem Alkohol vertheilten, Sulfinsäuren Diazoderivate, aus welchen durch Kochen mit absolutem Alkohol, Phenoläthersulfonsäuren hervorgehen. Beim Digeriren mit gelbem Schwefelammonium gehen die Sulfinsäuren wieder in Thiosulfonsäuren über. $NH_2.C_7H_6.SO_2H + S = NH_2.C_7H_6.SO_2.SH$.

Toluidinsulfinsäuren $C_7H_9NSO_2 = NH_2.C_6H_3(CH_3).SO_2H$.

1. o-**Toluidin-p-Sulfinsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von o-Toluidin-p-Sulfonsäure mit Natriumamalgam (PAYSAN, *A.* 221, 361). Man fällt die alkalische Lösung mit Essigsäure. — Grofse, rechteckige Tafeln. Zersetzt sich bei 160°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol; unlöslich in Aether und Benzol. Wandelt sich beim Kochen mit Salzsäure in das isomere Toluolsulfamin um. Verliert beim Erwärmen im Salzsäurestrome auf 90° 1 Mol. H_2O. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, durchsichtige, rhombische Tafeln. — $Ag.\bar{A}$. Lange Nadeln.

Toluolsulfamin $C_7H_9NSO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Toluidin-p-Sulfinsäure mit Salzsäure (PAYSAN, *A.* 221, 364). Man fällt die salzsaure Lösung mit NH_3. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°. Wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $C_7H_9NSO_2.HCl$. Feine Nadeln. Zersetzt sich bei 100°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in koncentrirter Salzsäure.

2. **p-Toluidin-o-Sulfinsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von p-Toluidin-o-Thiosulfonsäure mit Natriumamalgam (HEFFTER, *A.* 221, 347). — Prismen oder feine, kurze Nadeln. Schmilzt nicht bei 240°. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heifsem Wasser. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 0,46 Thle. Säure. Liefert, beim Behandeln mit Bromwasserstoffsäure, p-Toluidin-o-Sulfonsäure und p-Toluolsulfamin. Wird von Sn + HCl nicht angegriffen. Beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Gegenwart von HBr, entsteht p-Bromtoluol-o-Sulfinsäure. — K.Ā. Mikroskopische Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. Zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Toluolsulfamin $C_7H_9NSO_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Toluidin-o-Sulfinsäure mit HCl (HEFFTER, *A.* 221, 355). — Niederschlag. Wenig löslich in Wasser. Löst sich leicht in Alkohol und Aether und scheidet sich aus diesen Lösungen als braunes Harz aus. Schmelzp.: 132°. Sehr leicht löslich in Säuren; wird daraus durch NH_3 gefällt. Verliert beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 90° 1 Mol. H_2O. Wird von Alkalien nicht verändert, wird aber durch Natriumamalgam in die isomere Toluidinsulfinsäure zurück verwandelt. Aus der Lösung des Toluolsulfamins in Salzsäure oder besser in HBr scheidet sich, beim Stehen, p-Toluidin-o-Sulfonsäure ab. Diese Säure entsteht auch beim Erwärmen von Toluolsulfamin mit verdünnter Salpetersäure. — $C_7H_9NSO_2.HCl$. Feine Nadeln oder kurze Prismen. Leicht löslich in Wasser oder Alkohol, schwer in Salzsäure. — $C_7H_9NSO_2.HBr$ (bei 120°). Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9NSO_2.HNO_3$. Feine Nadeln.

2. Sulfonsäuren des Anilins und seiner Homologen.

Die Sulfonsäuren der aromatischen Basen entstehen beim Erhitzen der Basen mit rauchender Schwefelsäure oder bei der Reduktion der nitrirten Kohlenwasserstoffsulfonsäuren mit Schwefelammonium. Im ersteren Falle erfolgt der Eintritt des Schwefelsäurerestes unter denselben Bedingungen wie der Eintritt von Chlor. Gleichwie beim Chloriren von Anilin zunächst p-Chloranilin entsteht, so wird auch beim Erhitzen von Anilin mit rauchender Schwefelsäure p-Anilinsulfonsäure gebildet.

Statt die freien Basen mit Schwefelsäure zu erhitzen, empfiehlt es sich, nach LIMPRICHT (*B.* 7, 1349), ein Lösung von äthylschwefelsaurem Kalk $(C_2H_5.SO_4)_2Ca$ mit der oxalsauren Base zu fällen, die Lösung der ätherschwefelsauren Base zu verdunsten und den Rückstand allmählich bis auf 200° zu erhitzen. Das Zurückbleibende wird aus Wasser umkrystallisirt. Es bilden sich nur wenig Nebenprodukte. Will man Nitrosulfonsäuren reduciren, so übersättigt man dieselben mit NH_3 und leitet so lange H_2S ein, als noch Temperaturerhöhung eintritt. Man verdunstet zur Entfernung des Schwefelammoniums, filtrirt vom ausgeschiedenen Schwefel ab und säuert stark mit Salzsäure an (LIMPRICHT, *A.* 177, 79).

Die Amidosulfonsäuren krystallisiren meist gut. Sie röthen sich leicht an der Luft, lösen sich schwer in kaltem Wasser, gar nicht in Weingeist und Aether. Bei starkem Erhitzen zersetzen sie sich, meist ohne vorher zu schmelzen. Sie verbinden sich mit Basen aber nicht mit Säuren. Gegen salpetrige Säure verhalten sie sich dem Anilin analog. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom erfolgt leicht Substitution, wobei zuweilen ein Theil des Chlors oder Broms an die Stelle des Schwefelsäurerestes (SO_3H) tritt. Von Chamäleonlösung werden sie zu Azodisulfonsäuren oxydirt. $2CH_3.C_6H_3(NH_2).SO_3H + O_2 = 2H_2O + CH_3.C_6H_3(SO_3H).N_2.C_6H_3(SO_3H).CH_3$. Die Natriumsalze liefern, beim Erhitzen mit Säureanhydriden, Säurederivate. $SO_3Na.C_6H_4.NH_2 + (C_2H_3O)_2O = SO_3Na.C_6H_4.NH.C_2H_3O + C_2H_3O.OH$.

1. Sulfonsäuren des Anilins.

1. **Anilinsulfonsäuren** (Amidobenzolsulfonsäuren) $C_6H_7NSO_3 = NH_2.C_6H_4.SO_3H$.
a. o-Anilinsulfonsäure $NH_2.C_6H_4.SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitrobenzolsulfonsäure (LIMPRICHT, BERNDSEN, *A.* 177, 98). Aus nitrirter m-Brombenzolsulfonsäure durch Reduktion und Elimination des Broms (THOMAS, *A.* 186, 128). — Rhomboëdrische Krystalle (wasserfrei) oder vierseitige Säulen (mit $\frac{1}{2}H_2O$). 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 7° 1,060 g wasserfreie Säure; bei 21° 1,660 Thle. (TH.); bei 11° 1,310 Thle. (BAHLMANN, *A.* 186, 309). Die Lösung des Baryumsalzes giebt mit Bromwasser einen Niederschlag von dibromanilinsulfonsaurem Baryum und Tribromanilin. Verhält sich gegen $KMnO_4$ wie die p-Säure. — $K.C_6H_6NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (BAHLMANN). — $Ba.\bar{A}_2$. Schiefe, vierseitige Säulen (L., B.); hält nach THOMAS $2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Sechsseitige Blättchen. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 6° 3,508 g wasserfreies Salz (L., B.). — Ag.Ā. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser (BAHLMANN).

b. m-Anilinsulfonsäure $NH_2.C_6H_4.SO_3H + 1^1/_2 H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitrobenzolsulfonsäure (LAURENT, *J.* 1850, 418; SCHMITT, *A.* 120, 164). — Verhalten: BERNDSEN, *A.* 177, 82. — Krystallisirt wasserfrei in langen, feinen Nadeln. Beim langsamen Verdunsten entstehen monokline Prismen, die $1^1/_2 H_2O$ halten. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 352. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 7° 1,276 g wasserfreier Säure (B.). 1 Thl. Säure löst sich in 68 Thln. Wasser von 15° (SCHMITT). Giebt mit Chromsäuregemisch (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 168) oder mit Braunstein und Schwefelsäure kein Chinon. Bromwasser erzeugt Di- und Tribromanilinsulfonsäure, aber kein Tribromanilin (Unterschied von der p-Säure). Ueberschüssiges Brom oder Chlor geben Brom- oder Chloranil (BECKURTS, *A.* 181, 209). Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht m-Brombenzolsulfonsäure. Liefert bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali Resorcin (JANOVSKY, *M.* 3, 244). Verhält sich gegen $KMnO_4$ wie die p-Säure. — $Ba(C_6H_6NSO_3)_2 + 6H_2O$. Kleine Säulen, leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Sechsseitige Prismen. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 6° 2,600 Thle. Salz.

Amid $C_6H_8N_2SO_2 = NH_2.C_6H_4.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Amid der m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, *A.* 177, 72; HYBBENETH, *A.* 221, 204). — Glänzende Blättchen oder lange Nadeln. Schmelzp.: 142° (H.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol. Leitet man salpetrige Säure in ein Gemisch des Amids mit Salpetersäure, so erfolgt Lösung, aus welcher absoluter Alkohol entweder das Derivat der Diazobenzolsulfonsäure $NH_2.SO_2.C_6H_4.N_2.NO_3$ oder ein Derivat des Diazoamidobenzols $NH_2.SO_2.C_6H_4.N_2.NH.C_6H_4.SO_2.NH_2$ ausfällt. Verbindet sich mit Säuren. — $C_6H_8N_2SO_2.HCl$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 235° (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

c. p-Anilinsulfonsäure (Sulfanilsäure) $NH_2.C_6H_4.SO_3H + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Säureaniliden (Oxanilid, Formanilid) mit koncentrirter Schwefelsäure (GERHARDT, *A.* 60, 310); beim Erhitzen von Anilin mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 163). Aus Anilin und Aethylschwefelsäurechlorid $(C_2H_5O).SO_2Cl$ (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 454). p-Phenolsulfonsaures Anilin zerfällt, bei der Destillation, in Phenol und p-Anilinsulfonsäure (PRATESI, *B.* 4, 970; KOPP, *B.* 4, 978). Bei der Reduktion von p-Nitrobenzolsulfonsäure (LIMPRICHT). — *Darstellung.* Durch Erhitzen von ätherschwefelsaurem Anilin (s. S. 377) (LIMPRICHT, *A.* 177, 80). — Rhombische Tafeln, die sehr rasch verwittern. Krystallisirt aus einprocentigen Lösungen mit $2H_2O$ in monoklinen Krystallen (LAAR, *J. pr.* [2] 29, 246); krystallisirt wasserfrei aus rauchender Salzsäure (LAAR, *B.* 14, 1933). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 352. Verkohlt beim Erhitzen auf 280—300°. 100 ccm wässeriger Lösung halten bei 6° 0,592 g wasserfreie Säure (LIMPRICHT, *A.* 177, 76); 1 Thl. Säure löst sich in 182 Thln. Wasser von 0° (SCHMITT, *A.* 120, 134); in 166 Thln. Wasser bei 10° (JANOVSKY, *M.* 3, 238). Sehr beständig. Wird beim Kochen mit Alkalien nicht verändert; entwickelt erst beim Schmelzen mit Kali Anilin. Bromwasser, zur Lösung des Baryumsalzes gefügt, giebt einen Niederschlag von dibromanilinsulfonsaurem Baryum und Tribromanilin. Starke Säure: die Alkalisalze reagiren neutral. Beim Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor entsteht p-Chlorbenzolsulfonsäure (GOSLICH, *A.* 180, 106), ebenso erhält man p-Brombenzolsulfonsäure beim Austausch von NH_2 gegen Brom (MEYER, *A.* 156, 291; 159, 3; GOSLICH, *A.* 180, 95). Vom Chromsäuregemisch wird p-Anilinsulfonsäure zu Chinon $C_6H_4O_2$ oxydirt (MEYER, ADOR, *A.* 159, 7). Vollständiger gelingt die Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit freier Chromsäure (SCHRADER, *B.* 8, 759). Mit $KMnO_4$ entsteht Azobenzoldisulfonsäure (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 264). Mit überschüssigem $KMnO_4$ entstehen CO_2, H_2SO_4, NH_3, Oxalsäure, sowie kleine Mengen von Azoxybenzolmonosulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 18, 1419). Mit Aethylnitrit entsteht Benzolsulfonsäure; salpetrige Säure und Wasser geben Phenolsulfonsäure.

Salze: GERHARDT; LAAR. — $NH_4.C_6H_6NSO_3 + 1^1/_2 H_2O$ (L.). Rhombische Prismen. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Rhombische Tafeln oder Blätter. Trimetrische Krystalle (HENNIGES, *J.* 1882, 367). — $K.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$ (L.). Schwer löslich in Alkohol. Krystallisirt aus koncentrirter, wässeriger Lösung in Nadeln (LAAR). — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Rhombische Prismen (L.). Trimetrische Krystalle (HENNIGES). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwarzgrüne Prismen. — $Ag.\bar{A}$. — Anilinsalz: $C_6H_7N.(C_6H_7NSO_3)_2$ (LAAR).

Phosphanilidsulfonsäure $SO_3H.C_6H_4.NH.PO_3H_2$. Das Chlorid dieser Säure $C_6H_5NSPO_3Cl_3 = SO_2Cl.C_6H_4.NH.POCl_2$ erhält man aus der p-Anilinsulfonsäure und PCl_5 (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 250). $SO_3H.C_6H_4.NH_2 + PCl_5 = C_6H_5NSPO_3Cl_3 + 2HCl$. — Das Chlorid bildet kleine, körnige Krystalle, die bei 158° schmelzen und sich in Benzol, Aether und heifsem Chloroform lösen.

Trimethylester $C_9H_{14}NSPO_6 = CH_3O.SO_2.C_6H_4.NH.PO(OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (LAAR). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 114°.

Triäthylester $C_{12}H_{20}NSPO_6 = C_2H_5O.SO_2.C_6H_4.NH.PO(OC_2H_5)_2$. Längliche, schiefwinklige Blättchen. Schmelzp.: 102° (LAAR). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Alkohol, Anilinsulfonsäure und Aetherphosphorsäuren.

p-**Acetanilinsulfonsäure** $C_8H_9NSO_4 = SO_3H.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Sulfanilsäure mit Essigsäureanhydrid auf 140° (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 17, 707). — Die freie Säure zerfällt beim Eindampfen fast völlig in Essigsäure und Sulfanilsäure. — $Na.C_8H_8NSO_4$. Kleine Prismen. Aeufserst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

p-**Sulfocarbanilsäuremethylester** $C_8H_9NSO_5 = CH_3O.CO.NH.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. Carbanilsäuremethylester in 2—3 Thln. rauchender Schwefelsäure (HENTSCHEL, *B.* 18, 979). — Prismen. Schmilzt bei 188°, dabei in CO_2 und Sulfanilsäure zerfallend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Thiocarbanilsulfonsäureanhydrid $C_7H_5NS_2O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.CS\\SO_2.\dot{O}\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und SO_3 (MAGATTI, *B.* 11, 2267). $C_6H_5N.CS + SO_3 = C_7H_5NS_2O_3$. — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 180—183°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig. Leicht löslich in siedendem Benzol, $CHCl_3$, Nitrobenzol. Unlöslich in Säuren und Alkalien. Wird durch Alkalien leicht entschwefelt. Zerfällt mit Wasser, im Rohr bei 100°, in H_2S, CO_2 und p-Anilinsulfonsäure.

d. Phenylsulfaminsäure $C_6H_5.NH.SO_3H$. *Bildung.* Das Anilinsalz dieser Säure entsteht beim Behandeln von Pyridinschwefelsäure mit Anilin (J. WAGNER, *B.* 19, 1158). — $Na.C_6H_6NSO_3$. Wird aus einer alkoholischen Lösung des Anilinsalzes durch C_2H_5ONa als krystallinischer Niederschlg gefällt. — Anilinsalz $C_6H_7NSO_3.C_6H_5(NH_2)$. Blättchen. Schmelzp.: 192°. Wird durch Wasser zersetzt unter Bildung von Anilinsulfat.

2. **Anilindisulfonsäure** $C_6H_7NS_2O_6 = NH_2.C_6H_3(SO_3H)_2$. a. Anilin-o-Disulfonsäure (?) $C_6H_7NS_2O_6 + 4H_2O$ ($NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1:3:4$) (?). *Bildung.* Bei vierstündigem Erhitzen von m-Anilinsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 180° (DREBES, *B.* 9, 552; ZANDER, *A.* 198, 21). — Rhombenoktaëder. In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Geht durch Aethylnitrit in Phenetoldisulfonsäure $C_2H_5O.C_6H_3(SO_3H)_2$ über.

Salze: ZANDER. — $(NH_4)_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$. — $KH.\bar{A}$. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$; hält $1H_2O$ (D.). — $Ba(H.\bar{A})_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (?). 100 g wässeriger Lösung von 8° halten 2,9682 g trockenes Salz. — $Pb(H.\bar{A})_2$. — $Pb.\bar{A} + H_2O$.

b. *α*-Anilin-m-Disulfonsäure $C_6H_7NS_2O_6 + 3H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von *α*-Nitro-m-Benzoldisulfonsäure mit Schwefelammonium (HEINZELMANN, *A.* 188, 167). — Vier- und sechsseitige Säulen. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether. Giebt mit Bromwasser einen Niederschlag von Bromanil $C_6Br_4O_2$. Die neutralen Salze sind löslicher als die sauren. — $NH_4.H.C_6H_5NS_2O_6 + xH_2O$. — $(NH_4)_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$. — $KH.\bar{A} + H_2O$. — $K_2.\bar{A}$. Krystallisirt mit $3H_2O$ in rhombischen Oktaëdern oder mit $4H_2O$ in langen, flachen Säulen. — $Ba(H.C_6H_5NS_2O_6)_2 + 5H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Lange, dünne Säulen, leicht löslich in Wasser. — $Pb(H.\bar{A})_2 + 6H_2O$. — $Pb.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Sechsseitige Säulen. — $Ag_2.\bar{A}$. Rhombische Tafeln.

c. *β*-Anilin-m-Disulfonsäure (Disulfanilsäure) $C_6H_7NS_2O_6 + 2H_2O$ ($NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Anilinsulfonsäure (HOFMANN, BUCKTON, *A.* 100, 164) oder o-Anilinsulfonsäure (ZANDER, *A.* 198, 17) mit rauchender Schwefelsäure auf 170—180°. Bei der Reduktion von *β*-Nitro-m-Benzoldisulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 188, 170). — *Darstellung.* Zur Reinigung stellt man das saure Bleisalz dar (ZANDER, *A.* 198, 2). — Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich über 120°. Giebt mit Bromwasser Bromanilindisulfonsäure, Dibromanilinsulfonsäure und Tribromanilin. Beim Behandeln mit Aethylnitrit entsteht m-Benzoldisulfonsäure (DREBES, *B.* 9, 552; ZANDER). Die sauren Salze sind in Wasser schwerer löslich als die neutralen. — $(NH_4)H.\bar{A} + 2H_2O$ (Z.). — $(NH_4)_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$ (Z.). — $KH.\bar{A} + H_2O$ (Z.). — $K_2.C_6H_5NS_2O_6 + H_2O$ (HEINZELMANN, *A.* 190, 226). — $Ca(H.\bar{A})_2$ (Z.). — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$ (Z.). — $Ba(H.\bar{A})_2 + H_2O$ (Hz., *A.* 190, 226). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$ (Hz., *A.* 188, 170). — $Pb(H.\bar{A})_2 + 6H_2O$ (Hz.); krystallisirt auch mit $1H_2O$ (Z.). — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. Krusten. — $AgH.\bar{A}$ (Z.). — $Ag_2.\bar{A}$ (H., B.).

3. **Chloranilinsulfonsäuren** $C_6H_6ClNSO_3 = NH_2.C_6H_3Cl.SO_3H$. a. *α*-m-Chloranilinsulfonsäure. *Bildung.* Durch Reduktion von m-Chlornitrobenzol-*α*-Sulfonsäure (POST, CHR. MEYER, *B.* 14, 1607). — Seideglänzende Nadeln; ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

b. *β*-m-Chloranilinsulfonsäure. *Bildung.* Durch Reduktion von m-Chlornitrobenzol-*β*-Sulfonsäure (POST, MEYER). — Bräunliche Blättchen; schwer löslich in Wasser.

Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in kleinen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Derbe Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

c. Säure aus m-Chloranilin und Schwefelsäure (POST, MEYER). — Röthliche Krystalle, schwer löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbliche Nadeln; krystallisirt auch mit $2H_2O$ in farblosen Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Lange Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln; löslich in Alkohol.

4. **Dichloranilinsulfonsäure** $C_6H_5Cl_2NSO_3 = NH_2.C_6H_2Cl_2.SO_3H + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von 2 Mol. Chlor in m-Anilinsulfonsäure (BECKURTS, *A.* 181, 212). — Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich.

5. **Bromanilinsulfonsäuren** $C_6H_6BrNSO_3 = NH_2.C_6H_3Br.SO_3H$. a. Sulfonsäure des o-Bromanilins ($NH_2 : Br : SO_3H = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Durch Reduktion von nitrirter p-Brombenzolsulfonsäure (GOSLICH, *A.* 180, 100) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* 197, 260) oder von der Sulfonsäure des o-Bromnitrobenzols. Durch Erhitzen von o-Bromanilin mit rauchender Schwefelsäure (AUGUSTIN, POST, *B.* 8, 1560; ANDREWS, *B.* 13, 2126). Durch Bromiren von m-Anilinsulfonsäure oder aus zweifachgebromter m-Anilinsulfonsäure beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und amorphem Phosphor auf 150° (LANGFURTH, *A.* 191, 176). Beim Erhitzen von m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure mit Wasser auf 250° (LIMPRICHT, *B.* 10, 1542). — Krystallisirt wasserfrei in feinen Nadeln oder aus verdünnteren Lösungen in kurzen, vierseitigen Prismen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 4° 1,277 g (L.); bei 11° 1,468 g (SP.); bei 17° 2,61 Thle.; bei 22° 2,54 Thle. (ANDREWS) wasserfreie Säure. Geht beim Erhitzen mit HJ und Phosphor auf 120° in m-Anilinsulfonsäure über; ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 120°. Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht o-Dibrombenzol-a-Sulfonsäure. Liefert mit viel $KMnO_4$: CO_2, NH_3, H_2SO_4, Oxalsäure, Dibromazobenzoldisulfonsäure und Bromazoxybenzolsulfonsäure (LIMPRICHT, *B.* 18, 1422).

Salze: LANGFURTH; SPIEGELBERG. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (L.). Krystallisirt mit $1H_2O$ in schiefen, rhombischen Tafeln (SP.). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, quadratische Tafeln, leicht löslich in Wasser (SP.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Säulen. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (L.) in Warzen oder Nadeln (ANDREWS). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 17° 5,86 Thle. trockenes Salz (ANDREWS). — $Pb.\bar{A}_2$. Rhombische Säulen (SP.). — $Ag.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (SP.).

b. Sulfonsäure des m-Bromanilins. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acet-m-Bromanilid mit rauchender Schwefelsäure (BORNS, *B.* 8, 1072). — Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

c. p-Bromanilin-o-Sulfonsäure ($NH_2 : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von o-anilinsulfonsaurem Baryum (LIMPRICHT, *A.* 181, 196). Beim Erhitzen von äthylschwefelsaurem p-Bromanilin (NÖLTING, *B.* 8, 1095) oder von Acet-p-Bromanilid mit rauchender Schwefelsäure auf 170—180° (BORNS, *A.* 187, 368). Aus nitrirter m-Brombenzolsulfonsäure durch Reduktion (THOMAS, *A.* 186, 126). — Krystallisirt mit $1H_2O$ in haarförmigen Nadeln oder mit $2H_2O$ in derben Prismen. 100 g wässerige Lösung enthalten bei 15° 0,463 g wasserfreie Säure (BAHLMANN, *A.* 186, 311) und bei 22° 0,595 g (THOMAS). Unlöslich in Alkohol. Giebt mit überschüssigem Brom Tribromanilin. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 110° in o-Anilinsulfonsäure über. Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht p-Dibrombenzolsulfonsäure; mit Aethylnitrit wird m-Brombenzolsulfonsäure erhalten.

Salze: BORNS. — $NH_4.C_6H_5BrNSO_3$. — $K.\bar{A}$ (TH.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (TH.).

d. p-Bromanilin-m-Sulfonsäure $C_6H_6BrNSO_3 + 2H_2O$ ($NH_2 : SO_3H : Br = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln von nitrirter o-Brombenzolsulfonsäure mit Zinn- und Salzsäure (BAHLMANN, *A.* 186, 318). — Krystallisirt aus koncentrirten Lösungen wasserfrei in feinen Nadeln, aus verdünnteren Lösungen in rhomboëdrischen Krystallen mit $2H_2O$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 18° 1,131 g wasserfreier Säure. Beim Erhitzen der Säure mit HJ und Phosphor auf 130° entsteht m-Anilinsulfonsäure. Beim Austausch von NH_2 gegen Br resultirt p-Dibrombenzolsulfonsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

e. Bromanilinsulfonsäure unbekannter Konstitution. *Bildung.* Durch Reduktion von β-Nitro-o-Brombenzolsulfonsäure (BAHLMANN, *A.* 186, 322). — Säulen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 8° 0,737 g Säure. — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. Kleine Warzen, leicht löslich in Wasser und Weingeist.

6. **Bromanilindisulfonsäuren** $C_6H_6BrNS_2O_6$. a. Säure $NH_2.C_6H_2Br(SO_3H)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei Zusatz von 1 Mol. Brom zu einer wässerigen Lösung von α-Anilin-m-Disulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 188, 179). Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt erst unveränderte Anilindisulfonsäure aus. Die Mutterlauge wird mit Ammoniak neutra-

lisirt, wobei zuerst das Ammoniaksalz der Dibromanilindisulfonsäure und dann jenes der Bromanilindisulfonsäure auskrystallisirt. — In Wasser sehr leicht lösliche Prismen. — $(NH_4)_2.C_6H_4BrNS_2O_6$. Grofse Prismen, leicht löslich in Wasser. — Ba.Ā + 8H_2O. — Pb.Ā + 3H_2O.

b. o-Bromanilin-m-Disulfonsäure $C_6H_6BrNS_2O_6 + H_2O$ (NH_2 : Br : SO_3H : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Durch Eingiefsen von Brom in eine wässerige Lösung von β-Anilin-m-Disulfonsäure (ZANDER, *A.* 198, 12). — Warzen oder feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die sauren Salze sind schwerer löslich als die neutralen. — $(NH_4)_2.C_6H_4BrNS_2O_6 + 2H_2O$. — K_2.Ā + 2H_2O. — Ba(H.Ā)$_2$ + 5H_2O. — Ba.Ā + 3H_2O. Warzen. — Pb(H.Ā)$_2$ + 5H_2O.

7. **Dibromanilinsulfonsäuren** $C_6H_5Br_2NSO_3 = NH_2.C_6H_2Br_2.SO_3H$. a. Sulfonsäure des o-Dibromanilins (NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Behandeln von nitrirter (a-)o-Dibrombenzolsulfonsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* 197, 279). — Rhombische Tafeln. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10° 0,1089 g; bei 24° 0,1525 g Säure. Fast unlöslich in Alkohol. Wird von Wasser bei 175° kaum verändert. Beim Austausch von NH_2 gegen Brom entsteht (s-)a-Tribrombenzolsulfonsäure. — NH_4.Ā + H_2O. Rhombische Tafeln. — K.Ā + 2H_2O. — Ca.Ā$_2$ + 3H_2O. Nadeln; oder + 4H_2O, rhombische Säulen. — Ba.Ā$_2$ + H_2O. 100 g wässeriger Lösung halten bei 11° 0,6696 g wasserfreies Salz. — Pb.Ā$_2$ + H_2O. 100 g Lösung von 11° halten 0,1095 g wasserfreies Salz. — Ag.Ā. Blättchen. 100 g Lösung von 11° halten 0,0531 g Salz.

b. m-Dibromanilin-o-Sulfonsäure (NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1:2:4:6). *Bildung.* Bei der Reduktion von nitrirter (s-)m-Dibrombenzolsulfonsäure (LENZ, *A.* 181, 36); beim Bromiren von o-Anilinsulfonsäure (LIMPRICHT, *A.* 181, 198). — Krystallisirt wasserfrei in kleinen, rhombischen Tafeln oder in vierseitigen Prismen mit 1H_2O. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10,5° 3,04 g wasserfreier Säure (LIMPR.). Ziemlich leicht löslich in Weingeist. Giebt mit überschüssigem Brom Tribromanilin. Mit Aethylnitrit entsteht (s-)m-Dibrombenzolsulfonsäure. Durch Austausch von NH_2 gegen Br wird a-Tribrombenzol-o-Sulfonsäure gebildet. — Na.Ā + H_2O. Prismen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 12,2° 3,55 g wasserfreies Salz (LIMPR.). — K.Ā + H_2O. — Ca.Ā$_2$. — Ba.Ā$_2$ + 1½H_2O. 100 g wässeriger Lösung halten bei 11° 0,199 g wasserfreies Salz (LIMPR.). — Pb.Ā$_2$ + H_2O (LIMPR.).

c. m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure (NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Eintragen von 2 Mol. Brom in eine wässerige Lösung von m-Anilinsulfonsäure (BERNDSEN, *A.* 177, 84). Beim Bromiren von o-Bromanilinsulfonsäure (NH_2 : Br : SO_3H = 1 : 2 : 5) (SPIEGELBERG, *A.* 197, 266). Bei der Reduktion von Tribromnitrobenzolsulfonsäure (SO_3H : Br_3 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6 : 3) mit Zinn und Salzsäure (REINKE, *A.* 186, 286; vgl. KNUTH, *A.* 186, 301) oder beim Erhitzen der entsprechenden Tribromanilinsulfonsäure mit Wasser im Rohr auf 145° (BÄSSMANN, *A.* 191, 227). Bei der Reduktion der nitrirten (a-)m-Dibrombenzolsulfonsäure (BÄSSMANN, *A.* 191, 238). — Feine Nadeln. 100 g wässeriger Lösung halten bei 4° 0,192 g; bei 7° 0,248 g (LANGFURTH, *A.* 191, 181); bei 11° 0,255 g (BECKURTS); bei 21° 0,264 g (REINKE); bei 22° 0,287 g (KNUTH), 0,304—0,321 g (SP.) Säure. Unlöslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 250° in o-Bromanilinsulfonsäure und dann in m-Anilinsulfonsäure über. Giebt mit Aethylnitrit m-Dibrombenzol-a-Sulfonsäure. Beim Austausch von NH_2 gegen Br entsteht a-Tribrombenzolsulfonsäure. Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und rothem Phosphor auf 150° zu o-Bromanilin-m-Sulfonsäure reducirt. Liefert mit viel $KMnO_4$: CO_2, H_2SO_4, NH_3, Tetrabromazobenzoldisulfonsäure und wenig Azoxydibrombenzolsulfonsäure $C_6H_4Br.N_2O.C_6H_3Br.SO_3H$. — NH_4.Ā (REINKE). — K.Ā + H_2O. Blättchen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10° 3,9 Thle. wasserfreies Salz (BECKURTS). — Ca.Ā$_2$ + 2H_2O (KNUTH). Hält 5H_2O (REINKE). — Ba.Ā$_2$ + 6H_2O. 100 g wässeriger Lösung halten bei 4° 2,709 g (LANGFURTH); bei 6° 2,885 g (BÄSSMANN); bei 10° 3,10 g (BECKURTS); bei 23° 3,5874 g (BÄSSMANN) wasserfreies Salz. — Pb.Ā$_2$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 22,5° 2,83 g Salz (REINKE).

d. v-m-Dibromanilin-p-Sulfonsäure $C_6H_5Br_2NSO_3$ + 1½H_2O (oder 2H_2O) (NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1:2:6:4). *Bildung.* Beim Eintragen von 4 Atomen Brom in eine wässerige Lösung von p-Anilinsulfonsäure (SCHMITT, *A.* 120, 138) oder von (β-)Anilin-m-Disulfonsäure (ZANDER, *A.* 198, 16). — Grofse Nadeln. Hält 2H_2O (Z.). Leicht löslich in kaltem Wasser und in heifsem Alkohol. Fängt bei 180° an sich zu zersetzen. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 150° werden Schwefelsäure, Tribromanilin und zwei isomere Dibromaniline gebildet (LIMPRICHT, *B.* 10, 1541). Beim Austausch von NH_2 gegen Brom entsteht v-Tribrombenzolsulfonsäure; beim Austausch von NH_2 gegen H (s-)m-Dibrombenzolsulfonsäure. Verhält sich gegen $KMnO_4$ wie die m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure. — K.Ā. Kleine Nadeln (Z.). — Ba.Ā$_2$ + 2H_2O. Nadeln. Hält 3½H_2O

(Z.). 100 g wässeriger Lösung von 11° halten 0,1577 g wasserfreies Salz (Z.). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$.

Dibromphosphanilidsulfonsäure $SO_3H.C_6H_2Br_2.NH.PO(OH)_2$. *Bildung.* Behandelt man das Kaliumsalz der Dibromanilinsulfonsäure mit PCl_5, so entsteht das Chlorid $SO_2Cl.C_6H_2Br_2.NH(POCl_2)$ (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 257). Wird dasselbe in Alkohol gegossen, so erhält man das Esterchlorid: $SO_2Cl.C_6H_2Br_2.NH.PO(OC_2H_5)_2$. Dasselbe krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt bei etwa 170° und löst sich leicht in Aceton, $CHCl_3$, Benzol.

e. Sulfonsäure des p-Dibromanilins $C_6H_5Br_2NSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (NH_2 : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 5 : 3 [?]). *Bildung.* Aus nitrirter p-Dibrombenzolsulfonsäure durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (BORNS, *A.* 187, 362). — Nadeln oder Säulen. Zersetzt sich über 150°, ohne zu schmelzen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10,5° 0,620 g wasserfreie Säure. — $K.\bar{A}$. Monokline Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen, leicht löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (?).

8. **Dibromanilindisulfonsäuren** $C_6H_5Br_2NS_2O_6 = NH_2.C_6HBr_2(SO_3H)_2$. a. p-Dibromanilindisulfonsäure. *Bildung.* Aus nitrirter p-Dibrombenzoldisulfonsäure durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (BORNS, *A.* 187, 367). — Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure, in Gegenwart von HBr, entsteht Dibrombenzoldisulfonsäure. — $K_2.C_6H_3Br_2NS_2O_6$. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Leicht lösliche, kleine Säulen.

b. Dibromanilin-m-Disulfonsäure $NH_2.C_6HBr_2(SO_3H)_2 + 4H_2O$. *Bildung.* Durch Zusatz von 2 Mol. Brom zur wässerigen Lösung von α-Anilin-m-Disulfonsäure (HEINZELMANN, *A.* 188, 182). — Prismen, leicht löslich in Wasser. Beim Ersetzen von NH_2 durch Br entsteht Tribrombenzoldisulfonsäure. — $(NH_4)_2.\bar{A}$. Prismen oder quadratische Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $K_2.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A} + 8H_2O$. Lange, feine Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$.

9. **Tribromanilinsulfonsäuren** $C_6H_4Br_3NSO_3 = NH_2.C_6HBr_3.SO_3H$. a. Sulfonsäure des benachbarten Tribromanilins $C_6H_4Br_3NSO_3 + H_2O$ (NH_2 : Br : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Bei der Reduktion von nitrirter v-Tribrombenzolsulfonsäure (NO_2 : Br_3 : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) mit Zinn und Salzsäure (LENZ, *A.* 181, 43). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser.

b. Sulfonsäure des unsymmetrischen Tribromanilins $C_6H_4Br_3NSO_3 + H_2O$ und $+ 1\frac{1}{2}H_2O$ (NH_2 : Br : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 6 : 5). *Bildung.* Beim Erwärmen der entsprechenden Tribromnitrobenzolsulfonsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* 197, 288). — Krystallisirt in langen Prismen mit $1\frac{1}{2}H_2O$; bei längerem Stehen der koncentrirten Lösung über H_2SO_4 bilden sich feine Nadeln mit $1H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Beim Erhitzen mit Wasser auf 195° entsteht nur wenig freie Schwefelsäure. Geht beim Austausch von NH_2 gegen Br in v-Tetrabrombenzolsulfonsäure über. — $NH_4.\bar{A}$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange, schmale, rhombische Säulen. 100 g wässeriger Lösung von 1° halten 2,0481 g wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Prismen oder Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Blätter. 100 g Lösung von 1° halten 0,0963 g Salz. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. 100 g Lösung von 3,5° halten 0,3963 g wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. 100 g Lösung von 10° halten 0,4587 g wasserfreies Salz.

c. Sulfonsäure des symmetrischen Tribromanilins $C_6H_4Br_3NSO_3 + H_2O$ (NH_2 : Br : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6 : 3). *Bildung.* Aus m-Anilinsulfonsäure und 3 Mol. Brom (BERNDSEN, *A.* 177, 86; vgl. BECKURTS, *A.* 181, 214). Beim Bromiren von o-Bromanilinsulfonsäure (NH_2 : Br : SO_3H = 1 : 2 : 5) (SPIEGELBERG, *A.* 197, 275). Aus (s-)Tribrombenzolsulfonsäure durch Nitriren und darauf folgende Reduktion mit Zinn und Salzsäure (KNUTH, *A.* 186, 298; LANGFURTH, *A.* 191, 198; BÄSSMANN, *A.* 191, 220). — Feine Nadeln. 100 g wässeriger Lösung halten bei 9° 14,17 g wasserfreie Säure (BÄSSMANN), 2,39 g (BECKURTS); bei 15° 10,86 g (LANGFURTH); bei 22,5° 3,05 g (REINKE, *A.* 186, 282); bei 22° 13,3° g (BERNDSEN); bei 13° 11,048 g (SP.). Geht beim Erhitzen mit Wasser oder Weingeist zum Theil in m-Dibromanilin-m-Sulfonsäure über; ebenso beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Vollständig erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 145°. Auf Zusatz von Brom zur siedenden Lösung scheidet sich Bromanil ab. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. 100 g Lösung von 14° halten 6,01 g wasserfreies Salz (SP.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10° 3,9 g wasserfreies Salz (BECKURTS); bei 8° 0,845 g (BÄSSMANN); bei 14° 0,8825 g (SP.). — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Rhombische Tafeln. 100 g wässeriger Lösung halten bei 3° 0,331 g wasserfreies Salz BÄSSMANN); bei 7° 0,387 g (LANGFURTH); bei 12° 0,480 g (BECKURTS); bei 24° 0,7242 g

(SP.). — Pb.$\bar{A}_2$ + 9H_2O. Blättchen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 14° 0,7283 g wasserfreies Salz (SP.).

10. **Tetrabromanilinsulfonsäuren** $C_6H_3Br_4NSO_3 = NH_2.C_6Br_4.SO_3H$. a. Säure des benachbarten Tetrabrombenzols $C_6H_3Br_4NSO_3 + 2H_2O$ (NH_2:Br:Br:Br:Br:SO_3H = 1:2:3:4:5:6). *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetrabromnitrobenzolsulfonsäure (mit benachbarten Bromatomen) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, *A.* 197, 302). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. 100 g wässeriger Lösung von 11° halten 0,0298 g wasserfreie Säure. Fängt bei 130° an sich zu zersetzen. Wird beim Erhitzen mit Wasser schon bei 135° zersetzt.

K.$\bar{A}$ + H_2O. Blättchen. 100 g wässeriger Lösung von 11° halten 0,1056 g wasserfreies Salz. — Ca.$\bar{A}_2$ + 2H_2O. 100 g Lösung von 11,5° halten 0,1071 g wasserfreies Salz. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Krystallpulver. 100 g Lösung von 11,5° halten 0,0155 g wasserfreies Salz.

b. Säure des unsymmetrischen Tetrabrombenzols $C_6H_3Br_4NSO_3 + 2H_2O$ (NH_2 : Br : Br : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 4 : 6 : 5). *Bildung.* Bei der Reduktion von Tetrabromnitrobenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (BECKURTS, *A.* 181, 223; LANGFURTH, *A.* 191, 204). — Feine Nadeln, leicht löslich in Alkohol. 100 g wässeriger Lösung halten bei 11° 2,2 g wasserfreie Säure (B.). — K.$\bar{A}$ + 1½H_2O. 100 g wässeriger Lösung halten bei 15° 1,69 g wasserfreies Salz (B.). — Ca.$\bar{A}_2$ + 7H_2O. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. 100 g wässeriger Lösung halten bei 10° 0,4 g wasserfreies Salz (B.).

11. **Nitranilinsulfonsäuren** $C_6H_6N_2SO_5 = NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_3H$. a. Sulfonsäure des o-Nitranilins (NH_2 : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Brom-m-Nitrobenzolsulfonsäure (Br : NO_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4) mit alkoholischem Ammoniak auf 180° (GOSLICH, *A.* 180, 102). Beim Eingiefsen von (1 Mol.) konzentrirter Salpetersäure in die Lösung von 1 Thl. p-acetanilidsulfonsaurem Natrium $NH(C_2H_3O).C_6H_4.SO_3Na$ (dargestellt aus p-Anilinsulfonsäure und Essigsäureanhydrid) in 5 Thln. Vitriolöl; beim Aufkochen von 1 Thl. Acetanilid in 4 Thln. rauchender Schwefelsäure, Zusatz (nach mehrstündigem Digeriren bei 100°) von 1 Thl. Vitriolöl und dann von (1 Mol.) konzentrirter Salpetersäure (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 294). — Die freie Säure krystallisirt nicht. Giebt mit Aethylnitrit m-Nitrobenzolsulfonsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) auf 180° wird o-Nitranilin abgespalten.

Salze: GOSLICH. — NH_4.$\bar{A}$. 100 g wässeriger Lösung halten bei 6° 13,44 g Salz. — K.$\bar{A}$ + H_2O. 100 ccm Lösung halten bei 6° 5,29 g wasserfreies Salz. — Ba.$\bar{A}_2$ + 2½H_2O. Gelbe Blättchen. 100 ccm Lösung von 9° halten 0,5168 g wasserfreies Salz. — Pb.$\bar{A}_2$ + 2H_2O. 100 ccm Lösung halten bei 6° 2,087 g wasserfreies Salz.

Chlorid $C_6H_5N_2ClSO_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_2Cl$. Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 59—60° (GOSLICH).

Amid $C_6H_7N_3SO_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).SO_2.NH_2$. Hellgelbe, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155—156° (GOLICH).

Durch Erhitzen von o-Nitranilin mit (10 Thln.) rauchender Schwefelsäure haben POST und HARDTUNG (*A.* 205, 96) eine Nitranilinsulfonsäure dargestellt, die augenscheinlich identisch mit der obigen ist. — K.$\bar{A}$ + H_2O. Kleine dunkelgelbe Nadeln. — Ca.$\bar{A}_2$ + 2½H_2O. Hellgelbe Nadeln, löslich in 4—6 Thln. siedenden Wassers. — Ba.$\bar{A}_2$ + 2½H_2O. Dunkelgelbe, lange Nadeln.

b. Sulfonsäure des m-Nitranilins. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Nitranilin mit krystallisirter rauchender Schwefelsäure auf 160° (POST, HARDTUNG, *A.* 205, 102). — Grofse gelbbraune Prismen. — Ca.$\bar{A}_2$ + 4H_2O. Kleine, dunkelgelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + 2H_2O. Dunkelbraune, lange Spiefse. Löslich in 6—8 Thln. siedenden Wassers.

c. Sulfonsäure des p-Nitranilins (NH_2 : SO_3H : NO_2 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von m-Bromnitrobenzolsulfonsäure (Br : SO_3H : NO_2 = 1 : 3 : 4) mit alkoholischem Ammoniak auf 160° (THOMAS, *A.* 186, 132). — Leicht lösliche Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + 1½H_2O. Rothe, flache Nadeln oder Blätter. 100 g wässeriger Lösung halten bei 15° 0,1498 g trocknes Salz.

12. m-**Nitranilindisulfonsäure** $C_6H_6N_2S_2O_8 = NH_2.C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dinitrobenzoldisulfonsäure mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Sehr leicht zerfliefsliche Masse. Die Salze krystallisiren schwer und sind zerfliefslich. Geht, beim Behandeln mit Aethylnitrit, in Nitrobenzoldisulfonsäure über. — Ba.$\bar{A}_2$ + 2H_2O. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, krystallinisch gefällt.

13. **Methylanilinsulfonsäure** $C_7H_9NSO_3 = NH(CH_3).C_6H_4.SO_3H$. a. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylacetanilid $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_3O)$ mit Schwefelsäure auf 140—150°,

neben Disulfometholsäure $CH_2(SO_3H)_2$ (SMYTH, *B.* 7, 1240). — Die freie Säure ist wasserfrei. Zersetzt sich bei 182°, ohne vorher zu schmelzen. Die Salze sind äufserst leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$.

b. *Bildung.* Beim Erhitzen von äthylschwefelsaurem Methylanilin auf 210° (MUNDELIUS, *B.* 7, 1350). — Die freie Säure krystallisirt mit $2H_2O$ in Blättchen. Unlöslich in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Säulen. — $Pb.\bar{A}_2 + 8H_2O$.

14. **Dimethylanilinsulfonsäure** $C_8H_{11}NSO_3 + H_2O = N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure auf 180—190° (SMYTH, *B.* 6, 344; 7, 1237; ARMSTRONG, *B.* 6, 663) oder aus Dimethylanilin und $ClSO_3.C_2H_5$ (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 448). Aus Bromdimethylanilin und Vitriolöl bei 180° (MICHLER, WALDER, *B.* 14, 2177). — Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei 149—150° (S.); schmilzt erst bei 230° (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 260). Liefert, beim Behandeln mit (wässeriger) salpetriger Säure, p-Nitrodimethylanilin und Nitrodimethylanilinsulfonsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (S.). Krystallplatten. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Krystallisirt auch mit $11H_2O$ (LAAR).

Aethylester $C_{10}H_{15}NSO_3 = (CH_3)_2N.C_6H_4.SO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Natriumalkoholat (LAAR). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 85°. Ziemlich leicht löslich in CS_2, Aether, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aceton.

Chlorid $(CH_3)_2N.C_6H_4.SO_2Cl$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5 (LAAR).

15. **Nitrodimethylanilinsulfonsäure** $C_8H_{10}N_2SO_5 = N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2).SO_3H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer angesäuerten Lösung von Dimethylanilinsulfonsäure mit Natriumnitritlösung (MICHLER, WALDER, *B.* 14, 2176). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). — $Ca.\bar{A}_2$. Rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Citronengelbe, rhombische Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

16. **Trimethyl-p-Anilinsulfonsäure** $C_9H_{13}NSO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_3\\SO_2\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Man lässt ein Gemisch von p-Anilinsulfonsäure, koncentrirter Kalilauge, Holzgeist und Methyljodid einige Zeit kalt stehen (GRIESS, *B.* 12, 2116). — Vierseitige Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, fast unlöslich in Alkohol, völlig unlöslich in Aether. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird durch eine Lösung von Jod in HJ vollständig ausgefällt als Superjodid.

$(C_9H_{13}NSO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 8H_2O$. Gelbrothe Tafeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

17. **Aethylanilinsulfonsäure** $C_8H_{11}NSO_3 = NH(C_2H_5).C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus Aethylanilin und Schwefelsäure bei 190—200° (SMYTH, *B.* 7, 1241). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

18. **Diäthylanilinsulfonsäure** $C_{10}H_{15}NSO_3 = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Aus Diäthylanilin und Schwefelsäure bei 200—210° (SMYTH, *B.* 7, 1243). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

19. **Diphenylaminsulfonsäure** $C_{12}H_{11}NSO_3 = NH(C_6H_5).C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylamindisulfonsäure, beim Erhitzen von Diphenylamin mit koncentrirter Schwefelsäure auf 150—170° (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1512). Man neutralisirt das Produkt mit Baryt und erhält beim Eindampfen zuerst Warzen des Monosulfonsäuresalzes und zuletzt das Baryumsalz der Disulfonsäure. — Blätterig-krystallinisch. Zerfällt mit salzsäurehaltigem Wasser erst oberhalb 200° in Diphenylamin und Schwefelsäure. — $K.C_{12}H_{10}NSO_3$. Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Wenig löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

20. **Diphenylamindisulfonsäure** $C_{12}H_{11}NS_2O_6 = NH(C_6H_4.SO_3H)_2$. *Bildung.* Siehe Diphenylaminsulfonsäure. — $Ba.C_{12}H_9NS_2O_6 + 2H_2O$. Blumenkohlartige Masse (MERZ, WEITH, *B.* 5, 283). Sehr leicht löslich in Wasser.

2. Sulfonsäuren der Toluidine und des Benzylamins.

1. **Sulfonsäuren des o-Toluidins** $C_7H_9NSO_3 = NH_2.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. a. o-Toluidin-(v-)m-Sulfonsäuren ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1:2:3$). *Bildung.* p-Toluidin-m-Sulfonsäure, in rauchende Salpetersäure eingetragen, erzeugt o-Nitrodiazo-m-Toluolsulfonsäure $C_6H_2(CH_3)NO_2.SO_3.N_2$, welche beim Kochen mit Alkohol, unter Druck, in o-Nitro-m-Toluolsulfonsäure übergeht. Letztere Säure wird dann mit Schwefelammonium reducirt (PECHMANN, *A.* 173, 215). — Mikroskopische Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Die wässerige Lösung, giebt beim Erwärmen mit Eisenchlorid, eine intensiv rothgelbe Färbung. Entwickelt, beim Erhitzen mit Aetzkali, o-Toluidin. — Das Bleisalz bildet mikroskopische Prismen.

b. (a-)o-Toluidin-m-Sulfonsäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 160—180° (GERVER, *A.* 169, 374) oder besser von äthylschwefelsaurem o-Toluidin auf 200° (PAGEL, *A.* 176, 292). Durch Behandeln von o-Nitrotoluol-(a-)m-Sulfonsäure mit Schwefelammonium (FOTH, *A.* 230, 306). — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Moleküle o-Toluidin und Vitriolöl auf 200—230° (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1941).

Krystallisirt mit 1 H_2O in gelblichen, schief rhombischen Tafeln oder Säulen. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 11° 2,692 Thle. wasserfreier Säure (HASSE, *A.* 230, 287). 1 Thl. Säure löst sich in 31,5 Thln. Wasser von 19° (P.). 100 Thle. Weingeist (70 %) lösen bei 17,5° 2,105 Thle. (G.). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200°, glatt in H_2SO_4 und o-Toluidin. Bei der Elimination der NH_2-Gruppe entsteht m-Toluolsulfonsäure (P.). Bromwasser erzeugt zunächst Bromtoluidinsulfonsäure und dann Dibrom-o-Toluidin (N., W.).

Salze: GERVER. — Na.Ā + H_2O. Hält 4 H_2O (N., W.). — K.Ā + ½ H_2O. Hält 1 H_2O (N., W.). — Ba.Ā + 3 H_2O. Grofse rhombische Blätter. 1 Thl. trockenes Salz löst sich in 7,9 Thln. Wasser von 22° (P.). Hält 7 H_2O (N., W.; FOTH). — Pb.$Ā_2$ + 1½H_2O (?). — Ag.Ā.

c. o-Toluidin-p-Sulfonsäure $C_7H_9NSO_3 + H_2O$ ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure mit Schwefelammonium (BEK, *Z.* 1869, 211; BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 21). — *Darstellung.* WECKWARTH, *A.* 172, 193. — *Verhalten:* HAYDUCK, *A.* 172, 204; 174, 343.

Lange Nadeln oder vierseitige Prismen. Unlöslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 0,974 Thle. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt (HERZFELD, *B.* 17, 904). Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Anthranilsäure. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Trichlortoluchinon $C_7H_3Cl_3O_2$. Brom erzeugt nur Dibromtoluidinsulfonsäure. Mit salpetriger Säure und Alkohol wird Aethylkresolsulfonsäure $CH_3.C_6H_3(OC_2H_5).SO_3H$ gebildet.

Na.Ā + 4 H_2O (BEK). — K.Ā + H_2O (B.). — Ba.$Ā_2$ + 2½H_2O. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — Pb.$Ā_2$ (H.).

Amid $C_7H_{10}N_2SO_2 = NH_2.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von o-Nitrotoluol-p-Sulfamid $CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.NH_2$ mit Schwefelammonium (PAYSAN, *A.* 221, 210). — Grofse, vierseitige Säulen. Schmelzp.: 175°. Unlöslich in Aether, Benzol und NH_3; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem Wasser. Durch Behandeln mit Alkohol und salpetriger Säure entsteht Diazoamidotoluoldisulfamid.

$C_7H_{10}N_2SO_2$.HCl. Lange, feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 240°. Sehr leicht löslich in Wasser.

d. o-Toluidin-m-Disulfonsäure $CH_3.C_6H_2(SO_3H)_2.NH_2$ + 1½H_2O ($CH_3 : NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Bei ½—1stündigem Erhitzen von 5 g o-Toluidin-(a-)m-Sulfonsäure mit 16 g stark rauchender Schwefelsäure auf 150—170° (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2992; HASSE, *A.* 230, 288). — Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. Zerfällt bei 240° in H_2SO_4 und die Toluidinsulfonsäure ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 5$). Liefert, beim Erhitzen mit SO_3HCl auf 230°, eine isomere (?) Toluidindisulfonsäure (HASSE).

Salze: HASSE. — Na_2.Ā + 6 H_2O. Schiefe Tafeln. — K_2.Ā + 2 H_2O. Monokline Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Ca.Ā + 5 H_2O. Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_7H_8NS_2O_6)_2$ + 3½H_2O. Warzen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_7H_7NS_2O_6 + 3 H_2O$. Trikline Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb(C_7H_8NS_2O_6)_2$ + 6½H_2O. Quadratische Säulen. — $Pb.C_7H_7NS_2O_6$ + 2 H_2O. Säulen. In Wasser weniger löslich als das saure Salz, unlöslich in Alkohol.

2. **Sulfonsäuren des m-Toluidins.** a. m-Toluidin-o-Sulfonsäure $C_7H_9NSO_3 = NH_2.C_6H_3(CH_3).SO_3H$ ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 160—175°, neben m-Toluidindisulfonsäure (LORENZ, *A.* 172, 185). Beim Umkrystallisiren aus Wasser bleibt die Disulfonsäure in Lösung. — Rhombische Tafeln oder Blättchen. Verkohlt über 275°, ohne vorher zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser. Geht durch Aethylnitrit in o-Toluolsulfonsäure über. Giebt mit Bromwasser Tribromtoluidin. — Ba.$Ā_2$ + 9 H_2O. Dünne Tafeln oder lange Prismen. — Pb.$Ā_2$ + 3½H_2O. Warzen.

b. m-Toluidin-p-Sulfonsäure $C_7H_8N.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* o-Brom-p-Toluolsulfonsäure wird nitrirt, die entstandene Nitrosäure reducirt und aus der Bromtoluidinsulfonsäure, durch Natriumamalgam, das Brom entfernt (HAYDUCK, *A.* 174, 350). — Mikroskopische Nadeln. 1 Thl. der wasserfreien Säure löst sich in 715 Thln. Wasser von 16°. — Das Baryumsalz ist amorph. — Das Bleisalz bildet voluminöse Flocken.

c. m-Toluidindisulfonsäure $C_7H_9NS_2O_6 = NH_2.C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure (LORENZ, s. m-Toluidin-o-Sulfonsäure). — Die freie Säure zerfällt sehr leicht in Schwefelsäure und Toluidinsulfonsäure. — $Ba(C_7H_8NS_2O_6)_2 + 12^1/_2H_2O$ (?). Nadeln. — $Pb.C_7H_7NS_2O_6 + 2H_2O$. Krusten. Schwer löslich in Wasser.

3. **Sulfonsäuren des p-Toluidins.** a. p-Toluidin-o-Sulfonsäure $C_7H_9NSO_3 + H_2O$ ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1:4:2$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Toluidin-m-Sulfonsäure und p-Toluidindisulfonsäure, beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure (SELL, *A.* 126, 155; MALYSCHEW, *Z.* 1869, 212). Bei der Reduktion von p-Nitrotoluol-o-Sulfonsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 172, 230). — *Darstellung* (aus p-Nitrotoluol) und *Verhalten:* JENSSEN, *A.* 172, 233. — Rhomboëder. Verliert nicht das Krystallwasser über Schwefelsäure. Zersetzt sich in sehr hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen. 100 g wässeriger Lösung halten bei 20° 0,45 g wasserhaltige Säure. Unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt (HERZFELD, *B.* 17, 904). Reducirt ammoniakalische Silberlösung, beim Erwärmen, unter Spiegelbildung. p-Toluidin-o-Sulfonsäure liefert mit HNO_2, in Gegenwart von absolutem Alkohol, ein Diazoderivat, welches, beim Kochen mit Alkohol, in o-Toluolsulfonsäure (ASCHER, *A.* 161, 8; JENSSEN) und p-Äthoxyl-o-Toluolsulfonsäure $C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$ (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 245) zerfällt. Steigert man, während dieses Kochens den Druck, so wächst die Menge der Aethoxyltoluolsulfonsäure. Giebt mit Brom Bromtoluolsulfonsäure.

Salze: MALYSCHEW. — $K.\bar{A}$. Blättchen oder Prismen. Aeufserst löslich in kalter Kalilauge (Unterschied und Trennung dieser Säure von p-Toluidin-m-Sulfonsäure) (SCHNEIDER, *Am.* 8, 274). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallpulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Amid $C_7H_{10}N_2SO_2 = NH_2.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrotoluol-o-Sulfamid $C_7H_6(NO_2).SO_2.NH_2$ mit Schwefelammonium in der Wärme (HEFFTER, *A.* 221, 208). — Seideglänzende Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 164°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Weingeist. Liefert, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung, Azotoluoldisulfamid $NH_2.SO_2.C_7H_6N_2.C_7H_6.SO_2.NH_2$. Beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol entsteht o-Toluolsulfamid $C_7H_7.SO_2.NH_2$. Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch des Amids und konc. HCl resultirt p-Chlortoluolsulfamid.

b. p-Toluidin-m-Sulfonsäure $C_7H_9NSO_3 + {}^1/_2H_2O$ ($CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1:4:3$). *Bildung.* Entsteht, neben der o-Säure, beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure. Erhitzt man 20—30 g p-Toluidin mit dem doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure in einer Schale auf 180°, bis der Geruch nach SO_2 bemerkbar wird, so bildet sich wesentlich p-Toluidin-m-Sulfonsäure. Lässt man die Wirkung längere Zeit andauern, so erhält man weniger m-Sulfonsäure und dafür mehr p-Toluidin-o-Sulfonsäure und p-Toluidindisulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 195; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1947). — *Darstellung.* Um aus dem Gemisch der Sulfonsäuren die m-Sulfonsäure abzuscheiden, neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit Baryt, fällt aus der Lösung den gelösten Baryt genau aus und verdampft. Erst krystallisirt die m-Sulfonsäure in Nadeln und dann die o-Sulfonsäure in Rhomboëdern. Die letzten, zum Syrup eingedampften Mutterlaugen erstarren zu einem aus Warzen bestehenden Brei der Toluidindisulfonsäure (PECHMANN). — Zur Trennung der m-Säure von der o-Säure kann auch Alkohol angewendet werden, der nur die m-Säure löst (BUFF, *B.* 3, 796). Ferner ist das Bleisalz der o-Säure sehr leicht löslich in Wasser, jenes der m-Säure ziemlich schwer. — Schwefelgelbe Nadeln. Löslich in 10 Thln. kaltem Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Aetzkali, p-Oxybenzoësäure. Aethylnitrit erzeugt m-Toluolsulfonsäure. Mit Brom entstehen Bromtoluidinsulfonsäure, Dibromtoluidin und Tribromtoluidin. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 180°, in p-Toluidin und H_2SO_4. — $K.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$ (MALYSCHEW). Unlöslich in kalter Kalilauge (SCHNEIDER, *Am.* 8, 274). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Sechsseitige Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol (P.). Hält nach MALYSCHEW $1^3/_5H_2O$ (?). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln (P.). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen, wenig löslich in heifsem Wasser.

c. p-Toluidin-oo-Disulfonsäure $C_7H_9NS_2O_6 + 2^1/_2H_2O$ [$CH_3 : SO_3H : NH_2 : SO_3H = 1:2:4:6$ (?)]. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Toluidin-o-Sulfonsäure mit SO_3HCl auf 150° oder mit rauchender Schwefelsäure auf 180° (L. RICHTER, *A.* 230, 331). — Lange, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Weingeist. Zerfällt erst bei 290° in H_2SO_4 und p-Toluidin-o-Sulfonsäure. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. — $Ba(C_7H_8NS_2O_6)_2$. Krystallisirt, bei raschem Abdampfen, in Warzen mit ${}^1/_2H_2O$ und bei langsamem Verdunsten in seideglänzenden Nadeln mit $1^1/_2H_2O$. —

$Ba.C_7H_7NS_2O_6 + H_2O$. Tafeln. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als Krystallpulver gefällt.

d. p-Toluidin-om-Disulfonsäure $NH_2.C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2 + 2H_2O$ ($CH_3 : SO_3H : SO_3H : NH_2 = 1:2:3:4$). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (PECHMANN, *A.* 173, 217). — *Darstellung.* Man erhitzt 20 g trockene p-Toluidin-m-Sulfonsäure mit 14 g SO_3HCl 2 Stunden lang auf 120° und dann noch 2 Stunden lang auf 140—160°; oder: man erhitzt 15 g p-Toluidin-m-Sulfonsäure mit 60 g rauchender Schwefelsäure $1^1/_2$ Stunden lang auf 160° (L. RICHTER, *A.* 230, 315). — Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen für sich auf 200°, oder mit Wasser auf 140°, in H_2SO_4 und p-Toluidin-m-Sulfonsäure.

Salze: RICHTER. — $K_2.C_7H_7NS_2O_6 + 2H_2O$. Lange, sehr spitze Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Durch viel Weingeist wird das Salz, wasserfrei, ausgefällt. — $Ba(C_7H_8NS_2O_6)_2 + 3H_2O$. Warzen. — $Ba.C_7H_7NS_2O_6 + 3H_2O$. Blättchen oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Pb(C_7H_8NS_2O_6)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. In Wasser etwas schwerer löslich als das neutrale Salz. — $Pb.C_7H_7NS_2O_6$. Seideglänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

e. Toluidindisulfonsäure $C_7H_9NS_2O_6 + 2H_2O$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrotoluoldisulfonsäure mit Schwefelammonium (KORNATZKI, *A.* 221, 198). — Dünne, gelbliche Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Die wässerige Lösung wird nicht durch Brom gefällt.

4. **Toluidinmonosulfonsäuren von unbekannter Konstitution.** a. Säure aus p-Toluidin-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Rauchende Salpetersäure verwandelt die p-Toluidin-o-Sulfonsäure in eine Nitrodiazoverbindung $C_7H_5(NO_2)SO_3N_2$, die beim Kochen mit absolutem Alkohol unter Druck in Nitrotoluolsulfonsäure übergeht. Letztere Säure wird dann mit Schwefelammonium reducirt (PAGEL, *A.* 176, 305). — Nadeln. 1 Thl. Säure löst sich in 293 Thln. Wasser von 22°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Mikroskopische, sehr leicht lösliche Prismen. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr leicht lösliche Krusten.

b. Säure aus Toluol $NH_2.C_7H_6.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Toluol wird durch rauchende Schwefelsäure in Sulfonsäuren übergeführt, Letztere nitrirt und die rohe Nitrotoluolsulfonsäure mit $(NH_4)_2S$ reducirt. Erst krystallisirt p-Toluidinsulfonsäure und dann die neue Säure (HAYDUCK, *A.* 177, 57). — Mikroskopische Krystalle. Verliert nicht das Krystallwasser über Schwefelsäure. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol. $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt nicht aus wässeriger Lösung, wird aber daraus durch absoluten Alkohol in Blättchen gefällt. — Das Bleisalz zersetzt sich beim Abdampfen.

5. **Bromtoluidinsulfonsäuren** $C_7H_8BrNSO_3 = NH_2.C_6H_2Br(CH_3).SO_3H$. a. Säure aus (a-)o-Toluidin-m-Sulfonsäure ($CH_3 : NH_2 : Br : SO_3H = 1:2:3:5$). *Darstellung.* Durch Versetzen von (a-)o-Toluidin-m-Sulfonsäure mit Bromwasser (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1942). — Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Die Salze krystallisiren gut. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure auf 160°, Bromtoluidin (Schmelzp.: 56°), Dibromtoluidin (Schmelzp.: 46°) und ein flüssiges Bromtoluidin.

b. Säure aus o-Toluidinsulfonsäure. o-Toluidin wird durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure in o-Toluidinsulfonsäure übergeführt, daraus, durch Austausch von NH_2 gegen Br, o-Bromtoluolsulfonsäure bereitet, diese nitrirt und dann reducirt (PAGEL, *A.* 176, 300). — Dünne, mikroskopische Prismen. 1 Thl. Säure löst sich in 529 Thln. Wasser bei 20°. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dicke Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser.

c. Säure aus p-Brom-o-Toluolsulfonsäure durch Nitrirung und darauf folgende Reduktion (SCHÄFER, *A.* 174, 360). — Kleine Prismen. 1 Thl. löst sich in 31 Thln. kalten Wassers. Leichter löslich in Weingeist. Giebt mit Brom Tribromtoluidin (Schmelzp.: 72°). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Leicht lösliche, mikroskopische Nadeln.

d. Säure aus o-Brom-m-Toluolsulfonsäure. *Bildung.* o-Brom-m-Toluolsulfonsäure wird nitrirt dann durch Schwefelammonium reducirt (SCHÄFER, *A.* 174, 360). — Lange rhombische Blätter. 1 Thl. Säure löst sich in 188 Thln. Wasser von 21° und in 32 Thln. Alkohol (von 94%) bei 22°. Giebt mit Brom Tribromtoluidin (Schmelzp.: 82°). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Leicht lösliche, längliche Tafeln.

e. Säure aus p-Brom-m-Toluolsulfonsäure durch Nitrirung und darauf folgende Reduktion (SCHÄFER). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Warzen.

f. Brom-p-Toluidin-o-Sulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung von p-Toluidin-o-Sulfonsäure (JENSSEN, *A.* 172, 234). — Feine Nadeln. Sehr schwer löslich, selbst in siedendem Wasser. 100 g der wässerigen Lösung

halten bei 20° 0,2342 g Säure (KORNATZKI, *A.* 221, 188). — K.Ā + H_2O. — Ba.$Ā_2$ + 7H_2O. Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Das Bleisalz bildet leicht lösliche Blättchen.

g. o-Brom-p-Toluidin-m-Sulfonsäure $C_7H_7BrN.SO_3H + {}^2/_3H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine wässerige Lösung von p-Toluidin-m-Sulfonsäure (PECHMANN, *A.* 173, 210). — Gelbliche, warzenförmig gruppirte Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Das Krystallwasser entweicht erst bei 130°. Giebt, bei der Destillation mit Kali, Bromtoluidin. Beim Behandeln mit Aethylnitrit entsteht o-Brom-m-Toluolsulfonsäure. — K.Ā. — Ba.$Ā_2$ + 2H_2O. Kleine rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pb.$Ā_2$. Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā.

6. **Dibromtoluidinsulfonsäuren** $C_7H_7Br_2NSO_3 = NH_2.C_6HBr_2(CH_3).SO_3H$. a. Säure aus o-Toluidin $C_7H_6Br_2NSO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung von o-Toluidin-m-Sulfonsäure (aus o-Toluidin und $H_2S_2O_7$), neben Tribromtoluidin (GERVER, *A.* 169, 380). — Lange Nadeln (aus Weingeist). In heifsem Wasser und heifsem Alkohol leicht löslich. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert. Giebt bei der Destillation mit Kali Tribromtoluidin (Schmelzp.: 112°). — Ba.$Ā_2$ + 4H_2O. Lange Nadeln. — Pb.$Ā_2$ + 3H_2O. Nadeln oder Prismen, ziemlich schwer löslich in Wasser.

b. Säure aus o-Toluidin-p-Sulfonsäure durch Behandeln mit Brom (HUYDUCK, *A.* 172, 211). — Krystallisirt aus Wasser in langen, haarfeinen Nadeln mit 1H_2O. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 13,5° 0,6390 g Säure (KORNATZKI, *A.* 221, 191). — Ba.$Ā_2$ + 9H_2O. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser.

7. **Jodtoluidinsulfonsäure** $C_7H_8JNSO_3 + H_2O = CH_3.C_6H_2J(NH_2).SO_3H + H_2O$ ($CH_3 : NH_2 : J : SO_3H = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Erhitzen des Diazoderivates der o-Nitro-p-Toluidin-(s-)m-Sulfonsäure mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 130—140° (FOTH, *A.* 230, 308). — Feine, atlasglänzende Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

8. **o-Nitro-p-Toluidin-m-Sulfonsäure** $C_7H_8N_2SO_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH_2).SO_3H$ ($CH_3 : NH_2 : NO_2 : SO_3H = 1:2:4:5$). *Bildung.* Aus o-Nitro-p-Toluidin und rauchender Schwefelsäure bei 135—150° oder mit SO_3HCl bei 160° (FOTH, *A.* 230, 300). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 11° 0,1746 Thle. Säure. Kaum löslich in Alkohol. Beim Austausch der Amidogruppe gegen Wasserstoff entsteht o-Nitrotoluol-(a-)m-Sulfonsäure. — K.Ā + H_2O. Kleine orangerothe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Ba.$Ā_2$ + 4H_2O. Kurze, gelblichrothe Prismen. Krystallisirt auch mit 1H_2O in rothen Warzen. — Pb.$Ā_2$ + 3½(?)H_2O. Kleine, rothe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

9. **Dimethyl-o-Toluidinsulfonsäure** $C_9H_{13}NSO_3 = N(CH_3)_2.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Dimethyl-o-Toluidin mit 4 Thln. Vitriolöl auf 180—210° (MICHLER, SAMPAIO, *B.* 14, 2168). — Grofse, glänzende Prismen (aus Wasser), die an der Luft matt und undurchsichtig werden. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heifsem Wasser. — Ca.$Ā_2$ (bei 130°). Kleine Warzen. — Ba.$Ā_2$ (bei 130°). Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser. — Zn.$Ā_2$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

10. **Toluidinthiosulfonsäuren** $C_7H_9NS_2O_2 = NH_2.C_6H_3(CH_3).SO_2.SH$. a. o-Toluidin-p-Thiosulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen des Chlorids der o-Nitrotoluol-p-Sulfonsäure in koncentrirtes Schwefelammonium (PAYSAN, *A.* 221, 360). — *Darstellung.* Man verdampft die Flüssigkeit und behandelt den Rückstand mit HCl oder Essigsäure. — Ziemlich grofse, vierseitige Prismen. Zersetzt sich bei 115°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem; unlöslich in Alkohol. Scheidet beim Erwärmen mit Säuren sofort Schwefel ab und geht in Toluolsulfamin $C_7H_9NSO_2$ über. Liefert mit Natriumamalgam Toluidinsulfinsäure. — Ag.$C_7H_8NS_2O_2$. Käsiger Niederschlag.

b. p-Toluidin-o-Thiosulfonsäure. *Bildung.* Beim Eintragen des Chlorids der p-Nitrotoluol-o-Sulfonsäure in koncentrirtes Schwefelammonium (HEFFTER, *A.* 221, 345). — Gelbliche Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 120°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, in Schwefel, Toluidinsulfinsäure und Toluolsulfamin, während beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure p-Toluidin-o-Sulfonsäure entsteht. — Ba.$Ā_2$ + 2H_2O. Kleine, gelbliche Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit $AgNO_3$.

11. **Sulfonsäuren des Benzylamins.** a. Benzylaminsulfonsäure $C_7H_9NSO_4$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylamin mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT,

A. 144, 320). — Das Calciumsalz $Ca(C_7H_8NSO_4)_2$ bildet in Wasser leicht lösliche, kleine Warzen.

b. Dibenzylamindisulfonsäure $C_{14}H_{15}NS_2O_6$. *Bildung.* Aus Dibenzylamin und rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, *A.* 144, 317). — Dickflüssige, nicht krystallisirende Masse. — Das Baryumsalz $(C_{14}H_{14}NS_2O_6)_2Ba$ bildet leicht lösliche Warzen.

c. Tribenzylaminsulfonsäure $C_{21}H_{21}NS_3O_9$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Tribenzylamin entsteht wahrscheinlich zunächst ein Körper $C_{21}H_{21}NS_3O_9 = N(C_7H_7)_3 + 3SO_3$. Durch Wasser wird diese Verbindung gespalten: $C_{21}H_{21}NS_3O_9 + H_2O = C_{14}H_{15}NS_2O_6 + C_7H_8SO_4$ (LIMPRICHT, *A.* 144, 311).

d. p-Amidobenzylsulfonsäure $C_7H_9NSO_3 = NH_2.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrobenzylsulfonsäure mit Schwefelammonium in der Wärme (G. MOHR, *A.* 221, 219). — Prismen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 11° 0,0965 Thle. Säure. Unlöslich in Alkohol. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure, Oxybenzylsulfonsäure $OH.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. — $K.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Prismen oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

12. **Nitroamidobenzylsulfonsäure** $C_7H_8N_2SO_5 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrobenzylsulfonsäure mit Schwefelammonium (G. MOHR, *A.* 221, 226). — Wird aus der Lösung des Kaliumsalzes, durch Essigsäure, in Nadeln gefällt, die leicht in heifsem Wasser, schwer in kaltem löslich sind. — $K.\bar{A}$. Purpurrothe, wetzsteinförmige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbe Blätter.

3. Sulfonsäuren der Basen $C_8H_{11}N$.

1. **o-Amidoäthylbenzolsulfonsäure** $C_8H_{11}NSO_3 = NH_2.C_6H_3(C_2H_5).SO_3H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von o-Amidoäthylbenzol mit Vitriolöl (PAUKSCH, *B.* 17, 2803). — Nadeln.

2. **Xylidinsulfonsäuren** $NH_2.C_6H_2(CH_3)_2.SO_3H$. a. m-Xylidinsulfonsäure ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1:3:4:6$). *Bildung.* Aus (a-)m-Xylidin und Schwefelsäure; bei der Reduktion von Nitroxylolsulfonsäure ($CH_3 : CH_3 : NO_2 : SO_3H = 1:3:4:6$) mit Schwefelammonium (JACOBSEN, LEDDERBOGE, *B.* 16, 193; vgl. DEUMELANDT, *Z.* 1866, 22). — *Darstellung.* Man giefst käufliches Xylidin allmählich in das $1^1/_2$fache Volumen schwach rauchender Schwefelsäure, erhitzt dann 2 Stunden lang auf 140—150° und versetzt mit Eiswasser, bis ein dünner Brei entsteht. Die gefällte Säure wird an Baryt gebunden und aus dem Baryumsalz das Kaliumsalz dargestellt (J., L.). — Ziemlich lange, flache, rechtwinkelig abgeschnittene Prismen (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löst sich bei 0° in 362,3 Thln. und bei 100° in 136,3 Thln. Wasser.

Salze: JACOBSEN, LEDDERBOGE. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Sehr grofse, durchsichtige, rhombische Tafeln. Leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. Hält $2H_2O$ (SARTIG, *A.* 230, 334; NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 138).

c. a-p-Xylidinsulfonsäure $C_8H_{11}NSO_3 + H_2O$ ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : SO_3H = 1:2:4:6$). *Bildung.* Man erwärmt p-Xylolsulfonsäure mit rauchender Salpetersäure und reducirt die gebildete Nitrosäure durch Schwefelammonium (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 143). — Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert mit CrO_3 kein Xylochinon. Beim Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und H_2SO_4 entsteht eine Xylochinolinsulfonsäure.

b. s-p-Xylidinsulfonsäure ($CH_3 : NH_2 : CH_3 : SO_3H = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Auflösen von Amido-p-Xylol in rauchender Schwefelsäure (NÖLTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2664; NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 141). — Leicht löslich in Wasser. Bei der trockenen Destillation des Natriumsalzes entweicht p-Xylidin. — $Na.\bar{A}$. Perlmutterglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Wird von Brom sofort in H_2SO_4 und Dibromxylidin gespalten. Beim Behandeln mit CrO_3 entsteht Xylochinon (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 142). — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser (N., K.).

Bromxylidinsulfonsäuren $C_8H_{10}BrNSO_3 = (CH_3)_2.C_6HBr(NH_2).SO_3H$. 1. Derivat des m-Xylols ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : Br : SO_3H = 1:3:4:5(?):6$). *Bildung.* Man versetzt eine Lösung der m-Xylidinsulfonsäure ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1:3:4:6$) in Natronlauge mit einer Lösung von Brom in Natron und säuert an (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 140). — Kleine Nadeln (aus kochendem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

2. Derivat des p-Xylols ($CH_3 : NH_2 : Br : CH_3 : SO_3H = 1:2:3$ (oder 5)$:4:6$). *Bildung.* Durch Behandeln von a-p-Xylidinsulfonsäure mit Brom (NÖLTING, KOHN, *B.* 19, 143). — Kleine Blättchen (aus siedendem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A}$.

Nitroxylidinsulfonsäure $C_8H_{10}N_2SO_5 = NH_2.C_6H(NO_2)(CH_3)_2.SO_3H$ ($CH_3 : NO_2 : CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 2$ (oder 5) : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Man giefst allmählich die Lösung von 1 Thl. (1 Mol.) höchst koncentrirter Salpetersäure in 4 Thln. H_2SO_4 in eine eiskalte Lösung von 1 Thl. m-Xylidinsulfonsäure ($CH_3 : CH_3 : NH_2 : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 6$) in 10 Thln. Vitriolöl (SARTIG, *A.* 230, 338). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Feine Nadeln (aus Wasser). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 225°. Kaum löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $K.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Schwefelgelbe, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Gelbe, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4. Amidomesitylensulfonsäure $C_9H_{13}NSO_3 + H_2O = (NH_2).C_6H(CH_3)_3.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Nitromesitylensulfonsäure mit Schwefelammonium (H. ROSE, *A.* 164, 70). — Feine Nadeln oder Prismen. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. Ziemlich löslich in heifsem Alkohol. — $Mg(C_9H_{12}NSO_3)_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen; in Wasser leicht löslich. — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. In Wasser leicht lösliche Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

5. Säuren der Basen $C_{10}H_{15}N$.

1. **Cymidinsulfonsäuren** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_2(CH_3)(NH_2).SO_3H$ ($CH_3 : NH_2 : C_3H_7 : SO_3H = 1 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Cymidinsulfat ($CH_3 : NH_2 : C_3H_7 = 1 : 3 : 4$) mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 160—165° (WIDMAN, *B.* 19, 246). — Glänzende, dicke Prismen oder dünne Blättchen. Ist bei 110° wasserfrei und schmilzt nicht bei 260°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Austausch der Amidogruppe gegen Wasserstoff (durch Ueberführung in Bromcymolsulfonsäure u. s. w.) entsteht die Cymolsulfonsäure ($CH_3 : C_3H_7 : SO_3H = 1 : 4 : 6$). — Das Baryumsalz ist amorph; äufserst löslich in Wasser und Alkohol.

2. **m-Isocymidinsulfonsäure** $(CH_3)_2.CH.C_6H_2(CH_3)(NH_2).SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von m-Isocymidin in rauchender Schwefelsäure (KELBE, WARTH, *A.* 221, 177). — Dünne Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2$. Ziemlich grofse Nadeln, von gleicher Löslichkeit wie die freie Säure.

B. Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}.

(Basen $C_nH_{2n-7}N$.)

1. p-Amidostyrol $C_8H_9N = NH_2.C_6H_4.C_2H_3$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Amidozimmtsäure, beim Behandeln von p-Nitrozimmtsäureäthylester mit Zinn und Salzsäure (BENDER, *B.* 14, 2360). Bei längerem Erhitzen von p-Amidozimmtsäure (BERNTHSEN, BENDER, *B.* 15, 1982). — Amorph. Nicht flüchtig. Erweicht bei 76° und schmilzt bei 81°. Fast unlöslich in Ligroïn, mäfsig löslich in Benzol. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether; unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Säuren. Das salzsaure Salz ist amorph. — $(C_8H_9N.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Sehr schwer löslich.

o-Amidophenyl-ω-Chloräthylen $C_8H_8ClN = NH_2.C_6H_4.CH:CHCl$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrophenyl-ω-Chloräthylen mit Sn + HCl (LIPP, *B.* 17, 1071). — Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv gelb. Liefert, beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 160°, Indol C_8H_7N. — $C_8H_8ClN.HCl$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in starker Salzsäure, unlöslich in Aether.

Methylamidophenylchloräthylen $C_9H_{10}ClN = NH(CH_3).C_6H_4.C_2H_2Cl$. *Bildung.* Durch Kochen von o-Amidophenylchloräthylen mit Methyljodid und Alkohol (LIPP, *B.* 17, 2509). Man verdampft den Alkohol, löst den Rückstand in verdünnter HCl, übersättigt mit Kali und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. — Flüssig. Nicht destillirbar, aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 140°, Methylindol C_9H_9N.

Nitro-p-Amido-ω-Nitrostyrol $C_8H_7N_3O_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CH:CH.NO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Amidozimmtsäure mit einem Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 27 Thln. H_2SO_4, in der Kälte (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229,

247). — Feine, rothbraune Nadeln (aus Alkohol). Entwickelt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, reines Kohlenoxyd. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein in Nadeln krystallisirendes und bei 250—252° schmelzendes Acetylderivat.

Bromacetamidostyrol $C_{10}H_{10}BrNO = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.C_2H_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine eisessigsaure Lösung von p-Amidozimmtsäure (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2043). — Verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 182,5°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; unlöslich in Ammoniak.

Dinitroacetamidostyrol $C_{10}H_9N_3O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. p-Acetamidozimmtsäure in 5 Thln. rauchender Salpetersäure, bei mittlerer Temperatur (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2041). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211—212°. Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

2. Styrylamin $C_9H_{11}N = C_6H_5.CH:CH.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Styrylchlorid $C_6H_5.CH:CH.CH_2Cl$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (RAMDOHR, *J.* 1858, 448). — Kleine Krystalle (aus Aether).

3. Cholesterylamin $C_{26}H_{45}N = C_{26}H_{43}.NH_2$. *Bildung.* Aus Cholesterylchlorid und alkoholischem Ammoniak bei 100° (LÖBISCH, *B.* 5, 513). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Die geschmolzene Masse zeigt eine bläulich-violette Fluorescenz.

Nach WALITZKY ist alkoholisches Ammoniak, selbst bei 130°, ohne Wirkung auf Cholesterylchlorid. Erst oberhalb 160° tritt Einwirkung und Bildung des Chlorides $C_{52}H_{85}Cl$ ein.

Cholesterylanilin $C_{32}H_{49}N = C_6H_5.NH(C_{26}H_{43})$. *Bildung.* Aus Cholesterylchlorid und Anilin bei 180° (WALITZKY, *Ж.* 10, 355). — Grofse, rechtwinkelige Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 187°. Wenig löslich in Aether und kochendem Alkohol, leichter in kochendem Xylol und noch leichter in CS_2. Verbindet sich mit Säuren. Das salzsaure Salz schmilzt bei 160°, das schwefelsaure Salz versetzt sich bei 160°.

Cholesteryltoluidin $C_{33}H_{51}N = C_7H_7.NH(C_{26}H_{43})$. *Bildung.* Aus Cholesterylchlorid und p-Toluidin bei 150—180° (WALITZKY). — Rechtwinkelige Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 172°. Die Salze verlieren sämmtliche Säure durch kochendes Wasser. Das salpetersaure Salz schmilzt unter Zersetzung.

C. Amidoderivat der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-10}.

(Base $C_nH_{2n-9}N$).

o-Amidophenylacetylen $C_8H_7N = NH_2.C_6H_4.C \vdots CH$. *Darstellung.* Man behandelt je 20 g o-Nitrophenylacetylen, in der Kälte, mit 60 g Zinkstaub und NH_3 (40 ccm Ammoniak, 30 ccm Wasser), destillirt das Produkt mit Wasser und schüttelt das Destillat mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Salzsäure und fällt die saure Flüssigkeit mit Natron (BAEYER, LANDSBERG, *B.* 15, 60; BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 964). — Gelbliches Oel, das an der Luft nachdunkelt und dickflüssig wird. Riecht nach Naphtalin. Färbt einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspan gelb. Die alkoholische Lösung giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen hellgelben Niederschlag, der sich beim Trocknen zersetzt und beim Erhitzen verpufft. Mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung entsteht ein beständigerer, gelber Niederschlag. Wandelt sich, beim Stehen mit wasserhaltiger Schwefelsäure, um in o-Amidoacetophenon $NH_2.C_6H_4.CO.CH_3$. — $C_8H_7N.HCl$. Gelbe Krystallmasse, leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Eindampfen.

Acetylderivat $C_{10}H_9NO = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C \vdots CH$. *Darstellung.* Aus Amidophenylacetylen und Essigsäureanhydrid (B., L.). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Geht, beim Behandeln mit Kali und rothem Blutlaugensalz, in Diacetylamidodiphenyldiacetylen $[NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_2]_2$ über. — Die Kupferverbindung ist gelb, die Silberverbindung gelblichweifs.

D. Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-12}.

(Basen $C_nH_{2n-11}N$.)

1. Amidonaphtalin (Naphtalidin) $C_{10}H_9N = C_{10}H_7.NH_2$. 1. α-Naphtylamin. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Nitronaphtalin (ZININ, *J. pr.* 27, 140). Bei 8stündigem

Erhitzen eines Gemenges von 10 Thln. α-Naphtol, 24 Thln. trockenem Natriumacetat, 8 Thln. Salmiak und 10 Thln. Eisessig auf 270° werden 62% des Naphtols in Acetnaphtalid umgewandelt (CALM, *B.* 15, 616). Beim Erhitzen von 1 Thl. α-Naphtol mit 4 Thln. wasserhaltigem Chlorcalciumammoniak auf 270° (BENZ, *B.* 16, 14). — *Darstellung.* Die Reduktion des α-Nitronaphtalins wird am besten mit Essigsäure und Eisenfeile vorgenommen (BÉCHAMP, *A.* 92, 401) und die Base durch Destillation gereinigt (SCHIFF, *J.* 1857, 389; BALLO, *B.* 3, 674). — Feine, flache Nadeln. Krystallisirt sehr schön aus Anilin (BALLO, *B.* 3, 289). Schmelzp.: 50°; Siedep.: 300° (Z.). Riecht unangenehm. 100 ccm kaltes Wasser lösen 0,167 g Naphtylamin (BALLO, *B.* 3, 675). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Reagirt nicht alkalisch. Zerfällt durch Erhitzen mit $CaCl_2$ oder $ZnCl_2$ auf 280° zum Theil in NH_3 und Dinaphtylamin, doch wird viel weniger Dinaphtylamin gebildet, wie bei der gleichen Reaktion mit β-Naphtylamin (BENZ). Die Salze des Naphtylamins krystallisiren gut. In ihrer wässerigen Lösung erzeugen Oxydationsmittel: Eisenchlorid, Silbernitrat, Goldchlorid (PIRIA, *A.* 78, 64), Platinchlorid, $SnCl_4$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$ und CrO_3 (SCHIFF, *A.* 101, 92) einen azurblauen Niederschlag von Oxynaphtamin (Naphtameïn) $C_{10}H_9NO$ (SCHIFF), der bald purpurfarbig wird. Derselbe ist amorph, leicht löslich in Essigäther, $CHCl_3$, CS_2 (SCHIFF, *A.* 129, 255), indifferent und wird durch SO_2 nicht verändert. Beim Destilliren von α-Naphtylamin über PbO entsteht Naphtazin $C_{14}H_{12}N_2$. Beim Kochen von Naphtylamin mit Chromsäuregemisch entstehen Naphtochinon, Phtalsäure und ein brauner, unlöslicher Körper (REVERDIN, NÖLTING, *B.* 12, 2306). Beim Erhitzen mit Holzgeist und $ZnCl_2$ auf 180—200° wird wesentlich Methyl-α-Naphtyläther $CH_3.OC_{10}H_7$ gebildet; Weingeist, anstatt des Holzgeistes angewendet, liefert aber nur sehr wenig Aethylnaphtyläther (HANTZSCH, *B.* 13, 1347). Beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von α-Naphtylamin, salzsaurem α-Naphtylamin und α-Nitronaphtalin auf 200° entsteht Trinaphtylendiamin $C_{30}H_{18}N_2$. Beim Erhitzen von salzsaurem a-Naphtylamin mit o-Amidoazoverbindungen entstehen Farbstoffe (Eurhidine). α-Naphtylamin verhält sich, im Allgemeinen, ganz dem Anilin analog.

Reaktion auf Naphtylamin. Die Lösung von Naphtylamin in Alkohol oder Eisessig wird auf Zusatz von wenig salpetrigsäurehaltigem Alkohol gelb. Auf Zusatz von HCl zu dieser Lösung entsteht eine rothe Färbung, die bei Gegenwart gröfserer Mengen Base intensiv violett — bis fuchsinroth ist (Bildung von salzsaurem Azoamidonaphtalin). (Unterschied von β-Naphtylamin) (LIEBERMANN, *A.* 183, 265; vgl. SCHIFF, *A.* 129, 256).

Salze: ZININ. — $C_{10}H_9N.HCl$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sublimirbar. — $2C_{10}H_9N.HgCl_2$ (LEEDS, *J.* 1882, 504). — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Grüngelbes Krystallpulver. Wenig löslich in Alkohol und Aether. — $C_{10}H_9N.HBr$ (SCHIFF, *A.* 101, 91). — $(C_{10}H_9N)_2.H_2SO_4$. Silberglänzende Schuppen. Hält $2H_2O$ (WILLM, SCHÜTZENBERGER, *J.* 1858, 357). — Neutrales Oxalat $(C_{10}H_9N)_2.C_2H_2O_4$. Schmale, glänzende Blättchen. — Dioxalat $C_{10}H_9N.C_2H_2O_4$. Kleine Warzen. Liefert bei der trocknen Destillation Oxalnaphtalid $(C_{10}H_7.NH)_2.C_2O_2$ und Formonaphtalid $C_{10}H_7.NH(CHO)$. — $(C_{10}H_9N.HCN)_2.Pt(CN)_2$. Rauchgraue, glasglänzende, rhombische Krystalle (SCHOLTZ, *M.* 1, 905).

Salze verschiedener organischer Säuren: DACCOMO, *J.* 1884, 1385.

Verbindung mit Phenol. $C_{10}H_7.NH_2 + C_6H_6O$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 30,1° (DYSON, *Soc.* 43, 468).

2. β-Naphtylamin. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Brom-β-Nitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 264). Beim Erhitzen von β-Naphtol mit trocknem Chlorzinkammoniak auf 200—210° (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1300). Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in stark erhitztes β-Naphtol (GRAEBE, *B.* 13, 1850). Beim Erhitzen von β-Naphtol mit Ammoniumacetat auf 270—280° entsteht sehr viel β-Acetnaphtalid, neben β-Naphtylamin und etwas Dinaphtylamin (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2343). Beim Erhitzen von 1 Thl. β-Naphtol mit 4 Thln. Chlorcalciumammoniak (dargestellt durch Sättigen von 16—19% Wasser enthaltendem, granulirtem Chlorcalcium mit Ammoniakgas) zuerst 2 Stunden lang auf 230—250° und dann 6 Stunden lang auf 270 bis 280°. Gleichzeitig wird etwas Dinaphtylamin gebildet (BENZ, *B.* 16, 11). — *Darstellung.* Man erhitzt 8—10 Stunden lang β-Naphtol mit Chlorzinkammoniak auf 280 bis 300° (MERZ, WEITH). — Man erhitzt 8 Stunden lang ein Gemenge von 10 Thln. β-Naphtol, 24 Thln. trocknem Natriumacetat, 16 Thln. NH_4Cl und 10 Thln. Eisessig auf 270° (Calm, *B.* 15, 613). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 111—112°; Siedep.: 294° (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 41). Geruchlos. Giebt mit Eisenchlorid, CrO_3 u. s. w. keine Färbungen. Durch anhaltendes Erhitzen auf 280—300° zerfallen etwa 3½% des Naphtylamins in NH_3 und Dinaphtylamin. Dieses Zerfallen findet in gröfserem Mafsstabe statt, wenn man das Naphtylamin mit $CaCl_2$ oder besonders mit $ZnCl_2$ auf 280° erhitzt, wobei ⅓ des Naphtylamins zerlegt wird (BENZ, s. Dinaphtylamin).

Salze: LIEBERMANN. — $C_{10}H_9N.HCl$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_9N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_9N.HNO_3$. Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (LIEBERMANN, JACOBSON). — $(C_{10}H_9N)_2.H_2SO_4$. Blättchen. In Wasser viel schwerer löslich als das Salz von α-Naphtylamin.

Citrat $C_{10}H_9N.C_6H_8O_7$. Warzen. Schmelzp.: 89° (HECHT, *B.* 19, 2616). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol. Geht beim Erhitzen in Citrodinaphtylamid über. — Das Pikrat krystallisirt in langen, gelben Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Leicht löslich in Alkohol.

Substitutionsprodukte der Naphtylamine. **Chlornaphtylamine** $C_{10}H_8ClN = C_{10}H_6Cl.NH_2$. 1. $\alpha_1\alpha_2$-Chlornaphtylamin. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Chlornitronaphtalin (ATTERBERG, *B.* 10, 548). — Schmelzp.: 85—86°. Riecht wie α-Naphtylamin. Oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_{10}H_8ClN.HCl$.

2. α_1-α_1-Chlornaphtylamin. *Bildung.* Beim Behandeln von γ-Dichlornitronaphtalin mit Zinn und Salzsäure (ATTERBERG, *B.* 9, 1730). — Wird aus den Salzen, durch NH_3, in flockigen Massen gefällt. Schmelzp.: 93—94°. Geruchlos. Giebt mit Eisenchlorid eine graugrüne Färbung und dann Fällung. Giebt, beim Behandeln mit Kaliumnitrit und Salzsäure, ζ-Dichlornaphtalin (ATTERBERG, *B.* 10, 548). — $C_{10}H_8ClN.HCl + H_2O$. Lange Prismen. — $C_{10}H_8ClN.HCl + SnCl_2$. Grofse Blätter, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{10}H_8ClN.H_2SO_4$. Längliche Blätter.

Bei der Reduktion von α-Nitronaphtylamin mit Zinn und Salzsäure entsteht, neben α-Naphtylamin, ein Chlornaphtylamin, das sich anch beim Stehen von α-Naphtylamin mit Zinnchlorid, an der Luft, bildet (SEIDLER, *B.* 11, 1201). — Nadeln. Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Geruchlos.

Dichlornaphtylamine $C_{10}H_7Cl_2N = C_{10}H_5Cl_2.NH_2$. 1. β-Dichlornaphtylamin. *Bildung.* Bei der Reduktion von β-Dichlornitronaphtalin (Schmelzp.: 68°) (WIDMANN, *Bl.* 28, 510). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. — $C_{10}H_7Cl_2N.HCl$. Nadeln. — $C_{10}H_7Cl_2N.HCl.SnCl_2$. Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt. — $(C_{10}H_7Cl_2N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $C_{10}H_7Cl_2N.H_2SO_4$. Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser.

2. η-Dichlornaphtylamin. *Bildung.* Bei der Reduktion von η-Dichlornitronaphtalin (CLÈVE, *Bl.* 29, 500). — Nadeln. Schmelzp.: 94° (?). Riecht unangenehm. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{10}H_7Cl_2N.HCl$. Dünne Krystalle, sehr wenig löslich in Wasser.

Bromnaphtylamine $C_{10}H_8BrN = C_{10}H_6Br.NH_2$. 1. m-Brom-α-Naphtylamin ($NH_2 : Br = 1 : 3$). *Bildung.* Beim Behandeln des entsprechenden Bromnitronaphtalins mit Zinkstaub und Eisessig (MELDOLA, *Soc.* 47, 510). — Nadeln. Schmelzp.: 62°.

2. m-Brom-α-Naphtylamin ($NH_2 : Br = 1 : 2'$ oder $3'$). *Bildung.* Bei der Reduktion von Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 122,5°) mit Sn + HCl (GUARESCHI, *A.* 222, 297). — Perlmutterglänzende Tafeln. Schmelzp.: 63—64°. Wenig löslich in Wasser. Liefert mit $KMnO_4$ (a-)Bromnaphtalsäure. — $C_{10}H_9BrN.HCl$. Quadratische Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, die Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

3. p-Brom-α-Naphtylamin ($NH_2 : Br = 1 : 4$). *Bildung.* Beim Bromiren von Acet-α-Naphtalid und Zerlegen des gebildeten Acetbromnaphtalids $C_{10}H_6Br.NH(C_2H_3O)$ durch sehr koncentrirte Kalilauge (ROTHER, *B.* 4, 850). — Warzen von sehr widerlichem Geruch. Schmelzp.: 94°. Giebt mit Aethylnitrit α-Bromnaphtalin. Geht durch Bromiren in Dibromnaphtylamin über. Die Salze krystallisiren gut.

Dasselbe Bromnaphtylamin sollte bei der Reduktion von 1, 4-Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 85°) entstehen. Bei dieser Reaktion erhielt indessen GUARESCHI (*A.* 222, 299) ein flüssiges Bromnaphtylamin, das von Eisenchlorid violettblau gefärbt wurde.

4. o-Brom-β-Naphtylamin ($NH_2 : Br = 2 : 1$). *Darstellung.* Durch Zerlegen von Acetbrom-β-Naphtalid mit Kali (COSINER, *B.* 14, 59). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, weniger leicht in Aether, schwer in heifsem Wasser. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verbindet sich nicht mit Säuren (Unterschied von Brom-α-Naphtylamin). Liefert mit Aethylnitrit α-Bromnaphtalin. Wird von verd. HNO_3 zu Phtalsäure oxydirt (MELDOLA, *Soc.* 43, 7).

5. m-Brom-β-Naphtylamin ($NH_2 : Br = 2 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln des entsprechenden Bromnitronaphtalins mit Eisessig und Zinkstaub (MELDOLA, *Soc.* 47, 509). — Nadeln. Schmelzp.: 71,5°. Aeufserst löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Beim Austausch der Amidogruppe gegen Brom entsteht m-Dibromnaphtalin.

Dibromnaphtylamine $C_{10}H_7Br_2N = C_{10}H_5Br_2.NH_2$. 1. Dibrom-α-Naphtylamin ($NH_2 : Br : Br = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Durch Erhitzen von Dibromacetnaphtalid $C_{10}H_5Br_2.NH(C_2H_3O)$ mit starker Natronlauge auf 140—150° (MELDOLA, *B.* 12, 1961). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 118—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol,

Ligroïn. In der eisessigsauren Lösung der Base entsteht, auf Zusatz einer Lösung von CrO_3 in Eisessig, eine bald verschwindende indigblaue Färbung. Giebt, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Phtalsäure. Wird von Aethylnitrit in m-Dibromnaphtalin übergeführt.

2. Dibrom-α-Naphtylamin ($NH_2 : Br_2 = 1:3:4'$ oder $1:3:1'$) (?). *Bildung.* Aus dem entsprechenden Acetylderivat (Schmelzp.: 221°) mit koncentrirter Kalilauge (MELDOLA, *Soc.* 47, 514). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 101—102°.

3. Dibrom-β-Naphtylamin ($NH_2 : Br_2 = 2:4:2'$ oder $3'$). *Bildung.* Beim Kochen des zugehörigen Acetylderivates mit koncentrirter Kalilauge (MELDOLA, *Soc.* 47, 511). — Seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert bei der Oxydation mit verd. HNO_3 α-Bromphtalsäure.

4. Dibrom-β-Naphtylamin. *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Diazoderivaten des β-Naphtylamins (Benzoldiazo-β-Naphtylamin u. s. w.) mit Brom (LAWSON, *B.* 18, 2424). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 121°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol. Giebt ein bei 208° schmelzendes Acetylderivat.

Nitrosonaphtylamine $C_{10}H_8N_2O = C_{10}H_6(NO).NH_2$. 1. Nitroso-β-Naphtylamin. *Bildung.* Bei $^1/_4$stündigem Erhitzen von Nitroso-β-Naphtol mit wässerigem Ammoniak, im Rohr, auf 100° (ILINSKI, *B.* 17, 391). — Feine, prismatische, dunkelgrüne Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150—152°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in heifsem Alkohol. Leicht löslich in verdünnten Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. Zerfällt, beim Erwärmen mit koncentrirter Kalilauge, in NH_3 und Nitroso-β-Naphtol.

2. Ninaphtylamin. *Bildung.* Bei mehrstündigem Durchleiten von H_2S durch eine kochende alkoholische Lösung von α-(?)Dinitronaphtalin (WOOD, *A.* 113, 98). — Dunkelkarminrothe, verfilzte, kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Zersetzt sich theilweise bei 100°. Schwer löslich in siedendem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. — $C_{10}H_8N_2O.HCl$. Nadeln. — $(C_{10}H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Ziemlich lösliche, gelbbraune Nadeln. — $(C_{10}H_8N_2O)_2.H_2SO_4$. Schuppen.

Nitronaphtylamine $C_{10}H_8N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2).NH_2$. 1. o-Nitro-α-Naphtylamin ($NH_2 : NO_2 = 1:2$) (?). *Bildung.* Aus o-Acet-o-Nitronaphtalid mit (1 Mol.) alkoholischer Kalilauge bei 110° (LELLMANN. REMY, *B.* 19, 802; vgl. *B.* 17, 112). — Rothgelbe, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in NH_3 und o-Nitro-α-Naphtol.

2. α-($\alpha_1\alpha_2$)-Nitro-α-Naphtylamin ($NH_2 : NO_2 = 1:2$)(?). *Bildung.* Beim Kochen von 4 Thln. α-Nitroacetnaphtalid mit 1—$1^1/_4$ Thl. Kali und Alkohol (LIEBERMANN, *A.* 183, 232). — Dünne, orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol. Löst sich, beim Erwärmen, in Säuren etwas leichter als in Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten unverändert aus. Giebt mit Aethylnitrit α-Nitronaphtalin. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Nitro-α-Naphtol.

3. β-Nitronaphtylamin. *Bildung.* Beim Kochen von β-Nitroacetnaphtalid mit alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN). — Gleicht dem α-Nitronaphtylamin und ist nur in Alkohol leichter löslich. Schmelzp.: 198° (LELLMANN, *B.* 17, 111). Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in NH_3 und Nitro-β-Naphtol.

4. α_1-α_2-Nitronaphtylamin. *Bildung.* Bei partieller Reduktion von α-Dinitronaphtalin (BEILSTEIN, KUHLBERG, *B.* 169, 87). — *Darstellung.* Man übergiefst α-$C_{10}H_6(NO_2)_2$ mit Alkohol und etwas Ammoniak und leitet so lange H_2S ein, bis 3 Mol. Schwefelwasserstoff aufgenommen sind. Dann fällt man mit Wasser, zieht den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure aus, fällt die Lösung mit NH_3 und bindet die freie Base an Schwefelsäure. — Kleine, rothe, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118—119°. Giebt mit Aethylnitrit α-Nitronaphtalin. — $[C_{10}H_6(NO_2).NH_2]_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

5. α-Nitro-β-Naphtylamin ($NO_2 : NH_2 = 1:2$). *Bildung.* Man kocht $^1/_2$ Stunde lang eine alkoholische Lösung von 4 Thln. Nitro-β-Acetnaphtalid mit einer alkoholischen Lösung von 1 Thl. Kali und fällt dann mit Wasser (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 64). Beim Erhitzen von Nitro-β-Naphtoläthyläther (Schmelzp.: 103—104°) mit alkoholischem Ammoniak auf 160—170° (WITTKAMPF, *B.* 17, 395). — Lange, orangegelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 126—127° (L., J.); 123—124° (MELDOLA, *Soc.* 47, 520). Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem, leicht in Alkohol. Liefert mit Aethylnitrit α-Nitronaphtalin. Das zugehörige Acetylderivat $C_{10}H_6(NO_2).NH.C_2H_3O$ liefert mit $SnCl_2$ eine Anhydrobase, woraus folgt, dafs in diesem Nitronaphtylamin die NO_2- und NH_2-Gruppe benachbart gelagert sind.

Dinitronaphtylamine $C_{10}H_7N_3O_4 = C_{10}H_5(NO_2)_2.NH_2$. 1. α-Derivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dinitroacet-α-Naphtalid (LIEBERMANN, *A.* 183, 274) oder von Dinitrobenzonaphtalid (EBELL, *B.* 8. 564) mit alkoholischem Ammoniak auf 140—160°. Bei 6—7 stündigem Erhitzen auf 190—200° von Dinitro-α-Naphtol mit alkoholischem NH_3 (WITT, *B.* 19, 2033). — *Darstellung.* Man erwärmt Dinitroacetnaphtalid mit Vitriolöl und fällt die Lösung durch Wasser (MELDOLA, *B.* 19, 2683). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235° (L.); 238—239° (WITT). Wenig löslich in kochendem Wasser, unlöslich in kaltem; leicht löslich in Alkohol (HÜBNER, *A.* 208, 330). Wird von wässeriger Kalilauge, schon in der Kälte, in Dinitro-α-Naphtol, NH_3 und Essigsäure zerlegt. Giebt mit Aethylnitrit γ-Dinitronaphtalin (Schmelzp.: 144°). Verbindet sich nicht mit Säuren.

2. Dinitro-β-Naphtylamin. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dinitro-β-Naphtoläthyläther mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 140° (GRAEBE, DREWS, *B.* 17, 1172). — Schmelzp.: 238°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Giebt mit Aethylnitrit leicht δ-Dinitronaptalin (Schmelzp.: 161,5°).

Trinitronaphtylamine $C_{10}H_6N_4O_6 = C_{10}H_4(NO_2)_3.NH_2$. 1. Trinitro-α-Naphtylamin. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitro-α-Naphtoläthyläther mit alkoholischem Ammoniak (STÄDEL, *A.* 217, 173). — Kleine, gelbe Blättchen (aus Toluol). Schwärzt sich bei 240° und schmilzt unter Zersetzung bei 264°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, sehr schwer löslich in Toluol. Giebt mit Aethylnitrit β-Trinitronaphtalin.

2. Trinitro-β-Naphtylamin. Aus Trinitro-β-Naphtoläthyläther und alkoholischem Ammoniak (STÄDEL). — Kleine, glänzende Nadeln (aus Toluol). Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig; sehr schwer löslich in Toluol. Färbt sich bei 240° und ist bei 266° völlig schwarz. Giebt mit Aethylnitrit β-Trinitronaphtalin.

Tetranitronaphtylamine $C_{10}H_5N_5O_8 = C_{10}H_3(NO_2)_4.NH_2$. 1. α-Derivat. *Bildung.* Bei der Einwirkung von NH_3 auf eine Lösung von α-Bromtetranitronaphtalin in Benzol (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2717). — Hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 194°. Wenig löslich in warmem Alkohol und Benzol.

2. β-Derivat. *Bildung.* Aus β-Bromtetranitronaphtalin und NH_3, in Gegenwart von Benzol (MERZ, WEITH). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 202°.

Bromnitronaphtylamine $C_{10}H_7BrN_2O_2 = C_{10}H_5Br(NO_2).NH_2$. 1. Aus p-Brom-o-Nitronaphtylamin ($NH_2 : NO_2 : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromnitroacetnaphtalid mit alkoholischem Ammoniak auf 160—170° oder durch zweitägiges Kochen desselben mit (1/5 Thl.) Kali und (6 Thln.) absolutem Alkohol (LIEBERMANN, *A.* 183, 260). — Lange, orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 200°. Giebt, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Phtalsäure und, beim Behandeln mit salpetriger Säure und Alkohol, α-Bromnitro-β-Naphtalin (Schmelzp.: 131—132°). Wird beim Erhitzen mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure auf 130° in 1, 2, 4-Tribromnaphtalin umgewandelt.

2. o-Brom-p-Nitronaphtylamin ($NH_2 : Br : NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Auflösen des entsprechenden Acetylderivates in viel Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (MELDOLA, *Soc.* 47, 500). — Grofse, orangefarbene Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, schwer in CS_2.

Alkylderivate des α-Naphtylamins. **Methylnaphtylamin** $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7.NH(CH_3)$. *Darstellung.* Man leitet durch, auf 150—180° erhitztes, α-Naphtylamin Methylchlorid, zieht das Produkt mit Aether aus und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Dadurch wird Naphtylaminsulfat gefällt; in der Schwefelsäure bleibt Methylnaphtylamin gelöst und im Aether Dinaphtylamin (LANDSHOFF, *B.* 11, 638). — Dunkelrothes Oel. Siedep.: 293°. Wird an der Luft rasch undurchsichtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Fällung. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Gelblichgrün, krystallinisch.

Dimethylnaphtylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.N(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit Methyljodid und Holzgeist auf 100° (LANDSHOFF). Aus salzsaurem Naphtylamin und Holzgeist bei 180° (HANTZSCH, *B.* 13, 1348). — Flüssig. Siedep.: 297°. Riecht nach Petroleum. Besitzt eine intensiv grüne Fluorescenz. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung, die an der Luft in violett übergeht. [Nach MONNET, REVERDIN, NÖLTING (*B.* 12, 2306) liefert Eisenchlorid keine Färbung.] — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe, platte Nadeln.

Trimethylnaphtylammoniumjodid $C_{13}H_{16}NJ = C_{10}H_7.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Aus Dimethylnaphtylamin und Methyljodid bei 100° (LANDSHOFF). — Schwach gelblichgrüne, platte Nadeln. Zerfällt bei 164° in Dimethylnaphtylamin und CH_3J. — Die freie Base ist zerfliefslich und stark basisch. — $(C_{13}H_{16}NCl)_2.PtCl_4$.

Aethylnaphtylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus α-Naphtylamin und $C_2H_5.Br$ (LIMPRICHT, *A.* 99, 117). Beim Behandeln von Thioacetnaphtalid $C_{10}H_7.NH(CS.CH_3)$ mit Zinkstaub und Salzsäure (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1761). — $C_{12}H_{13}N.HCl$. Warzen. Schmelzp.: 193°. — $C_{12}H_{13}N.HBr$ (L.). Giebt mit Kali Naphtylamin. — $C_{12}H_{13}N.HJ$. Vierseitige Prismen (SCHIFF, *A.* 101, 90). Giebt mit Kali kein Aethylnaphtylamin.

Diäthylnaphtylamin $C_{14}H_{17}N = C_{10}H_7.N(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Das Hydrobromid entsteht durch Erhitzen von 1 Thl. Naphtylamin mit 1½ Thl. Aethylbromid und etwas Alkohol auf 120° (B. SMITH, *Soc.* 41, 180). — Hellstrohgelbes Oel. Siedep.: 290°. Bräunt sich rasch am Lichte und an der Luft. Mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200°, eine Monosulfonsäure und das Dinaphtyldiaminderivat $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.C_{10}H_6.N(C_2H_5)_2$. Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von Diäthylnaphtylamin scheidet sich ein Niederschlag ab, gebildet aus den zwei Chloriden $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.CO.Cl$ und dem Amide $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_5[CO.C_{10}H_6.N(C_2H_5)_2]_2$ (siehe Amidonaphtoësäure). Starke Base. — $(C_{14}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Goldgelbe, seideglänzende Tafeln.

Nitrosoderivat $C_{14}H_{16}N_2O = C_{10}H_6(NO).N(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer stark gekühlten, eisessigsauren Lösung von Diäthylnaphtylamin mit einer schwach überschüssigen Natriumnitritlösung (B. SMITH). — Goldrothe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Färbt sich mit Schwefelsäure dunkelblau.

Triäthylnaphtylaminbromid $C_{16}H_{22}NBr = C_{10}H_7.N(C_2H_5)_3.Br$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben $C_{10}H_7.N(C_2H_5)_2$, beim Erhitzen von Naphtylamin mit Aethylbromid (SMITH). — Kleine, seideglänzende Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Versetzt man die Lösung des Bromids in überschüssiger H_2SO_4 mit rothem Blutlaugensalz, so fällt ein Salz des Diäthylnaphtylamins nieder.

Phenylnaphtylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Naphtylamin mit salzsaurem Anilin auf 240° (GIRARD, VOGT, *Bl.* 18, 68; STREIFF, *A.* 209, 152). Bei 9stündigem Erhitzen eines Gemisches aus (1 Mol.) α-Naphtol, 2 Mol. Anilin und 1 Mol. $CaCl_2$ auf 280° (FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2077). — Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 60° (FR.); 62° (ST.). Siedep.: 335° bei 258 mm; 226° bei 15 mm (G., V.). Unlöslich in verdünnten Säuren. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform; die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Löst sich in salpetersäurehaltigem Vitriolöl mit blauer Farbe. — $C_{16}H_{13}N.HCl$. Wird durch Sättigen einer Lösung der Base in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas dargestellt (ST.). — Prismen; löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Wird durch Wasser zersetzt. — Pikrat $C_{16}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braune Warzen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol mit gelbrother Farbe. Wird von Wasser zersetzt (ST.).

Tribromphenylnaphtylamin $C_{16}H_{10}Br_3N$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylnaphtylamin mit Brom (STREIFF). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, wenig in Aether, sehr wenig in kaltem Eisessig.

Dinitrophenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}(NO_2)_2N$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylnaphtylamin mit Salpetersäure (von 40° B.) (STREIFF). — Braunrothes Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 77°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, besser in Eisessig. Löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe.

Phenyltetranitronaphtylamine $C_{16}H_9N_5O_8 = C_{10}H_3(NO_2)_4.NH.C_6H_5$. 1. α-Derivat. *Bildung.* Durch Erwärmen einer Lösung von α-Bromtetranitronaphtalin in Benzol mit Anilin (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2127). — Orangegelbe, benzolhaltige Nadeln (aus Benzol); dunkelrothe, glänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 162,5°. Wenig löslich in warmem Alkohol oder Aether, reichlicher in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Anilin und Tetranitro-α-Naphtol.

2. β-Derivat. *Bildung.* Durch Erwärmen von β-Bromtetranitronaphtalin mit Anilin, in Gegenwart von Benzol (MERZ, WEITH). — Krystallisirt aus Benzol in orangefarbenen, benzolhaltigen Nadeln; dunkelrothe, stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 253°. Wenig löslich in warmem Alkohol und Benzol. Wird durch Kochen mit verdünnter Natronlauge langsam zersetzt.

Tolylnaphtylamine $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.NH.C_6H_4.CH_3$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Aus α-Naphtol, o-Toluidin und $CaCl_2$, wie bei Phenylnaphtylamin (FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2084). — Lange, flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 94—95°. Reichlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig selbst in warmem Ligroïn.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus Naphtylamin und salzsaurem p-Toluidin (GIRARD,

VOGT). Aus α-Naphtol, p-Toluidin und $CaCl_2$ wie das o-Derivat (FRIEDLÄNDER). — Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°; Siedep.: 360° bei 528 mm; 236° bei 15 mm (G., V.). Leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und in siedendem Ligroïn. Die Lösungen fluoresciren blau.

Benzylnaphtylamin $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.NH.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Naphtylamin und salzsaurem Benzylamin (FROTE, TOMMASI, *Bl.* 20, 68). — Schmelzp.: 66—67°.

Xylylnaphtylamin $C_{18}H_{17}N = C_{10}H_7.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus $C_{10}H_7.NH_2$ und salzsaurem Xylidin (GIRARD, VOGT). — Zähflüssig. Siedep.: 243—245° bei 15 mm.

Cholesterylnaphtylamin $C_{36}H_{51}N = C_{10}H_7.NH(C_{26}H_{43})$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Naphtylamin mit Cholesterylchlorid auf 150—180° (WALITZKY, *Ж.* 10, 356). — Krystalle. Schmelzp.: 202°. Schwer löslich in Aether, CS_2 und in kochendem Alkohol.

Dinaphtylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2NH$. *Bildung.* Aus α-Naphtylamin und salzsaurem α-Naphtylamin bei 150° (GIRARD, VOGT, *Bl.* 19, 68). Beim Durchleiten von Chlormethyl durch α-Naphtylamin bei 150—180° (LANDSHOFF, *B.* 11, 639). Bei 8stündigem Erhitzen eines Gemenges von 10 Thln. α-Naphtol, 3 Thln. trockenem Natriumacetat und 8 Thln. Salmiak auf 270° werden 31 % des Naphtols in Dinaphtylamin umgewandelt (CALM, *B.* 15, 616). Beim Erhitzen von α-Naphtylamin (s. d.) mit $CaCl_2$ oder $ZnCl_2$ auf 280°. Durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit α-Naphtol und $CaCl_2$ auf 260° (BENZ, *B.* 16, 17). — Quadratische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (L.); 113° (G., V.). Siedep.: 310—315° bei 15 mm (G., V.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Eisenchlorid bewirkt in der alkoholischen Lösung eine hellgrüne Fällung. Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert. — Pikrat $C_{20}H_{15}N.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine, schwarze, glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 168 bis 169° (BENZ).

Nitrosodinaphtylamin $C_{20}H_{14}N_2O = (C_{10}H_7)_2N(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von α-Dinaphtylamin in Eisessig mit KNO_2 (LANDSHOFF). — Gelbes Krystallpulver; schmilzt unter Zersetzung bei 260—262°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylendinaphtyldiamin $C_{22}H_{20}N_2 = (C_{10}H_7.NH)_2.C_2H_4$. *Darstellung.* Man kocht 100 g Naphtylamin mit 30 g Aethylenbromid und 60 g Benzol, destillirt nach 2½ Stunden das Benzol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und nimmt das ungelöste Aethylendinaphtyldiamin in absolutem Alkohol auf (REUTER, *B.* 8, 23). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 127°. Wenig löslich in gewöhnlichem Alkohol, leicht in absolutem, sehr leicht in Aether. — $C_{22}H_{20}N_2.H_2SO_4$. Glänzende, mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich.

Alkylderivate des β-Naphtylamins. **Dimethylnaphtylamin** $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von käuflichem Trimethylamin auf β-Naphtol bei 200° (HANTZSCH, *B.* 13, 2054). Lässt sich rein erhalten durch trockene Destillation von Trimethyl-β-Naphtylamin $C_{10}H_7.N(CH_3)_3.OH$. — Krystalle. Schmelzp.: 46°. Siedep.: 305°. Die Salze sind sehr leicht löslich. — $(C_{12}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$. Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Trimethylnaphtylammoniumjodid $C_{10}H_7.N(CH_3)_3J$ entsteht beim Digeriren von Dimethylnaphtylamin mit CH_3J und Holzgeist (HANTZSCH). — Atlasglänzende, dünne Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, sehr leicht in der Hitze. Silberoxyd scheidet daraus die stark kaustische freie Base ab, die im Vakuum allmählich krystallinisch erstarrt. Sie zerfällt, schon beim Kochen mit Wasser, glatt bei der trocknen Destillation, in Holzgeist und Dimethylnaphtylamin.

Aethylnaphtylamin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_7.NH.C_2H_5$. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedet unzersetzt (HENRIQUES, *B.* 17, 2668). — $C_{12}H_{13}N.HCl$. Blätter. Schmelzp.: 235°. Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrosoderivat $C_{12}H_{12}N_2O = C_{10}H_7.N(NO).C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 49° (HENRIQUES, *B.* 17, 2669). Liefert, beim Erwärmen mit Anilin und Essigsäure, Benzolazoäthylnaphtylamin $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.NH.C_2H_5$. Ebenso wirken o- oder p-Toluidin und Amidoazobenzol, aber nicht Methylamin, Anilinsulfonsäuren oder Phenylhydrazin.

Phenylnaphtylamin $C_{16}H_{13}N = C_{10}H_7.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Erhitzen von β-Naphtol mit salzsaurem Anilin (GRAEBE, *B.* 13, 1850) oder von β-Naphtol mit Anilin und Chlorzinkammoniak auf 180—200° (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1300). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemenge von 1 Mol. β-Naphtol, 2 Mol. Anilin und 1 Mol. $CaCl_2$ 9 Stunden lang auf 280° (FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2077). — Nadeln (aus Holzgeist). Trimetrische Krystalle (LEHMANN, *J.* 1882, 369). Schmelzp.: 107,5—108°. Siedep.: 395—395,5° (CRAFTS, *A.* 202, 5). Sehr mäfsig löslich in kalten Lösungsmitteln, leicht in der Hitze. Die Lösungen besitzen blaue Fluorescenz. Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure bei 240°, in β-Naphtol und Anilin (E. FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2089; vgl. STREIFF, *A.* 209, 157). Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, Phtalsäure (ST.). — $C_{16}H_{13}N.HCl$. Krystall-

pulver; wird durch Wasser zerlegt (M., W.). — Pikrat $C_{16}H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Bräunliche Nadeln. Leicht löslich in $CHCl_3$. Zersetzt sich leicht an feuchter Luft.

Dibromphenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}Br_2N$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Phenylnaphtylamin (STREIFF, *A.* 209, 158). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr wenig in kaltem Eisessig.

Tetrabromphenylnaphtylamin $C_{16}H_9Br_4N$. Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 198° (STREIFF). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in CS_2, $CHCl_3$ und Anilin.

Nitrosophenylnaphtylamin $C_{16}H_{12}N_2O = C_{10}H_7.NC_6H_5(NO)$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Phenylnaphtylamin mit Isoamylnitrit (STREIFF). — Gelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 93°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in heifsem, leicht in Benzol und Eisessig.

Nitrophenylnaphtylamin $C_{16}H_{12}(NO_2)N$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dinitroderivat, beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylnaphtylamin mit Salpetersäure von 36° B. (STREIFF). Hierbei scheidet sich nur das Dinitroderivat aus. — Gelbe, krystallinische Masse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 85°.

Dinitrophenylnaphtylamin $C_{16}H_{11}(NO_2)_2N$. *Darstellung.* Siehe das Mononitroderivat (STREIFF). — Röthlichbraune Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 192—195°.

Tolylnaphtylamine $C_{17}H_{15}N = C_{10}H_7.NH(C_7H_7)$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Aus β-Naphtol, o-Toluidin und $CaCl_2$, wie bei Phenylnaphtylamin (FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2082). — Kleine Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95—96°. Löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und scheidet sich aus diesen Lösungen ölig ab. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl (4 Thln.) auf 240°, in β-Naphtol und o-Toluidin. — Pikrat $C_{17}H_{15}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Rothbraune Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 110°.

2. p-Derivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Naphtol mit p-Toluidin-Chlorcalcium auf 260—280° (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2344; FRIEDLÄNDER, *A.* 16, 2078). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103°. Destillirt fast unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in Aether, Benzol. Die Lösungen fluoresciren blau. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 240°, in β-Naphtol und p-Toluidin.

Tetrabromtolylnaphtylamin $C_{17}H_{11}Br_4N$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Tolylnaphtylamin in CS_2 mit überschüssigem Brom (FRIEDLÄNDER). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—169°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

β-Dinaphtylamin $C_{20}H_{15}N = (C_{10}H_7)_2.NH$. *Bildung.* Durch Erhitzen von β-Naphtol mit trockenem Chlorzinkammoniak auf 200—210° (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1300; BENZ, *B.* 16, 15). Entsteht auch, neben Acetnaphtalid, beim mehrstündigem Kochen von β-Naphtylamin mit Eisessig (P. JACOBSON, LIEBERMANN, *A.* 211, 43), oder beim Erhitzen von β-Naphtylamin im Salzsäurestrome auf 170—190° (KLOPSCH, *B.* 18, 1586). Beim Erhitzen von β-Naphtylamin oder von β-Naphtol mit wasserfreiem Chlorcalciumammoniak auf 260—280° (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2344; s. β-Naphtylamin S. 392). Bei 18stündigem Erhitzen von 10 Thln. β-Naphtol mit 3 Thln. Natriumacetat und 2 Thln. Salmiak auf 270° wird viel Dinaphtylamin gebildet, infolge der Umsetzung zwischen zunächst gebildetem Acetnaphtalid und β-Naphtol (CALM, *B.* 15, 613). Durch Erhitzen von β-Naphtylamin mit β-Naphtol und $CaCl_2$ auf 270—280° (BENZ, *B.* 16, 17). — Silberglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 170,5°. Wenig löslich in kochendem Alkohol, sehr leicht in kochendem Eisessig oder Benzol. Die Lösungen fluoresciren blau. Wird von konc. HCl bei 150° nicht angegriffen; erst bei 240° erfolgt völlige Spaltung in β-Naphtol und β-Naphtylamin (RIS, *B.* 19, 2016). Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 370° wird viel β-Naphtylamin gebildet (RIS). — $C_{20}H_{15}N.HCl$. Krystallpulver. Wird durch Wasser zerlegt. — Pikrat $C_{20}H_{15}N.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, rothbraune, haarfeine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 164—165° (BENZ).

Dinitrodinaphtylamin $C_{20}H_{13}(NO_2)_2N$. *Bildung.* Durch Eintragen von β-Dinaphtylamin in, mit Eisessig verdünnte, kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure (RIS, WEBER, *B.* 17, 197). — Gelbrothe Nadeln oder feine Prismen (aus Cumol). Schmelzp.: 224—225°.

Tetranitrodinaphtylamin $C_{20}H_{11}(NO_2)_4N$. *Bildung.* Beim Eintragen von β-Dinaphtylamin in, mit Eisessig verdünnte, nicht gekühlte, rauchende Salpetersäure (RIS, WEBER, *B.* 17, 198). — Gelbe Krystallkörner (aus siedendem Nitrobenzol). Schmelzp.: 285—286°. Sehr schwer löslich in Benzol und Cumol.

αβ-Dinaphtylamin $(C_{10}H_7)_2.NH$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen eines Gemenges aus 1 Thl. α-Naphtylamin, 1 Thl. β-Naphtol und 2 Thln. $CaCl_2$ (wasserhaltig) auf 280° (BENZ, *B.* 16, 17). Wendet man β-Naphtylamin und α-Naphtol an, so erhält man nur ββ-Dinaphtylamin. — Prismen. Schmelzp.: 110—111°. Reichlich löslich in

warmem Benzol, Aether und Weingeist, spärlich in Ligroïn. — Pikrat $C_{20}H_{15}N.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine braunschwarze Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 172—173°.

Naphtylamidine. **α-Naphtyläthenylamidin** $C_{12}H_{12}N_2 = CH_3.C(NH)NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Acetonitril mit salzsaurem α-Naphtylamin auf 160—170° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1758). — Halbflüssig, fadenziehend. Wird bei — 15° fest und spröde. Reagirt stark alkalisch. In jedem Verhältnisse in Lösungsmitteln (aufser Wasser und Ligroïn) löslich. — Das salzsaure Salz bildet glänzende Prismen, das Sulfat reguläre (?) Krystalle; das Nitrat ist ölig.

α-Dinaphtyläthenylamidin $C_{22}H_{18}N_2 = CH_3.C(N.C_{10}H_7)NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Bei der Wechselwirkung von 1 Mol. PCl_3, 3 Mol. Acetylchlorid und 6 Mol. α-Naphtylamin (HOFMANN, *J.* 1865, 415). — Harzig.

Naphtyltriamine. **α-Dinaphtylguanidin** (Menaphtylamin) $C_{21}H_{17}N_3 = NH:C(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Chlorcyan durch erwärmtes α-Naphtylamin (PERKIN, *A.* 98, 238). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Entwickelt bei 260° Naphtylamin. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. — Die Salze sind meist amorph und schwer löslich in Wasser. — $C_{21}H_{17}N_3.HCl$. Amorph, sehr löslich in Alkohol und Aether. — $(C_{21}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$. Fällt aus alkoholischen Lösungen in kleinen, gelben Schuppen nieder.

Cyanid $C_{23}H_{17}N_5 = C_{21}H_{17}N_3(CN)_2$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Cyan durch, in Aether suspendirtes, α-Dinaphtylguanidin (PERKIN, *A.* 98, 242). — Krystallinische, dunkelgelbe Masse. Sehr unbeständig. Leicht löslich in verdünnten Säuren, dabei aber rasch in NH_3 und Menaphtoximid zerfallend.

Menaphtoximid $C_{23}H_{15}N_3O_2$. *Bildung.* Man versetzt eine warme alkoholische Lösung von Dinaphtylguanidincyanid mit verdünnter Salzsäure (PERKIN). — Kleine gelbe Schuppen. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Säuren in Oxalsäure und Dinaphtylguanidin.

Diphenylnaphtylguanidin $C_{23}H_{19}N_3 = CN_3H_2(C_{10}H_7)(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen gleicher Moleküle Diphenylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_5)_2$ und α-Naphtylamin, in alkoholischer Lösung, mit Bleioxyd (TIEMANN, *B.* 3, 7). — Krystallinische Krusten (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. — Das salzsaure Salz bildet undeutliche Krystalle.

Phenyltolylnaphtylguanidin $C_{24}H_{21}N_3 = CN_3H_2(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenyltolylthioharnstoff und Naphtylamin mit PbO (TIEMANN). — Helles, sprödes Harz. Schmelzp.: 60°. — Das salpetersaure Salz ist krystallinisch und schwer löslich.

Säurederivate des α-Naphtylamins. **Formonaphtalid** $C_{11}H_9NO = CHO.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxalnaphtalid, beim Erhitzen von saurem α-Naphtylaminoxalat auf 200° (ZININ, *A.* 108, 229). Man trennt beide Körper durch Alkohol, in welchem sich nur Formonaphtalid löst. — *Darstellung.* Durch Kochen von Naphtylamin mit Ameisensäure (TOBIAS, *B.* 15, 2447). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138,5° (T.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

Acetnaphtalid $C_{12}H_{11}NO = C_2H_3O.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus α-Naphtol und Ammoniumacetat (s. α-Naphtylamin S. 392). — *Darstellung.* Man kocht 4—5 Tage lang 400 g α-Naphtylamin mit 500 g Eisessig, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt aus heifsem Wasser um (LIEBERMANN, *A.* 183, 229). — Schmelzp.: 159° (BIEDERMANN, ANDREONI, *B.* 6, 342). Mäfsig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol (TOMMASI, *Bl.* 20, 20).

Chloracetnaphtalid $C_{12}H_{10}ClNO = C_2H_2ClO.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus α-Naphtylamin und Chloracetylchlorid (TOMMASI). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Löslich in heifsem Alkohol.

Thiacetnaphtalid $C_{12}H_{11}NS = CH_3.CS.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Erhitzen von α-Naphtyläthenylamidin mit CS_2 auf 100° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1760). — Tafeln. Schmelzp.: 95,5—96°. Giebt bei der Reduktion Aethylnaphtylamin.

Acetchlornaphtalid $C_{12}H_{10}ClNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Cl$. *Bildung.* Durch Kochen von Chlornaphtylamin (Schmelzp.: 98°) mit Eisessig (SEIDLER, *B.* 11, 1201). — Nadeln. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetbromnaphtalide $C_{12}H_{10}BrNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Br$. 1. m-Derivat (NH : Br = 1 : 3). *Bildung.* Aus m-Brom-α-Naphtylamin und Essigsäureanhydrid (MELDOLA, *Soc.* 47, 509). — Nadeln. Schmelzp.: 187°.

2. p-Derivat (NH : Br = 1 : 4). *Darstellung.* Durch Eingiefsen von (1 Mol.) Brom in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. α-Acetnaphtalid in 6—7 Thln. Eisessig (MELDOLA, *B.* 11, 1906). Man reibt 100 g Acet-α-Naphtalid mit Wasser an, giefst eine Lösung von 85 g Brom in 70 g Natronlauge (von 30%) hinzu und dann allmählich und unter Verreiben 75 g Salzsäure (von 26%). Der Niederschlag wird abgesogen, mit

Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt (PRAGER, *B.* 18, 2159). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 193° (ROTHER, *B.* 4, 850). Unlöslich in heifsem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. Giebt mit Kali p-Bromnaphtylamin (Schmelzp.: 94°).

Acetdibromnaphtalide $C_{12}H_9Br_2NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Br_2$. 1. Aus p-Bromnaphtylamin. *Darstellung.* Man löst Acet-p-Bromnaphtalid in (20 Thln.) Eisessig, giebt (1 Mol.) Brom und etwas Jod hinzu, lässt längere Zeit stehen, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um (MELDOLA, *B.* 11, 1906). — Nadeln. Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, $CHCl_3$, weniger leicht in Benzol, schwer in CS_2. Giebt mit Natron Dibromnaphtylamin (Schmelzp.: 118—119°).

2. Verbindung ($NH : Br_2$ = 1 : 3 : 1' oder 1 : 3 : 4'). *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von m-Brom-α-Acetnaphtalid (NH : Br = 1 : 3) mit Brom (MELDOLA, *Soc.* 47, 514). — Schmelzp.: 221°. Liefert mit koncentrirter Natronlauge Dibromnaphtylamin (Schmelzp.: 101—102°).

Acet-p-Jod-α-Naphtalid $C_{12}H_{10}JNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6J$ (NH : J = 1 : 4). *Bildung.* Man reducirt p-Jodnitronaphtalin mit Zinkstaub und Essigsäure und kocht das gebildete Jodnaphtylamin mit Essigsäureanhydrid (MELDOLA, *Soc.* 47, 523). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°.

Acetnitronaphtalide $C_{12}H_{10}N_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6(NO_2)$. *Bildung.* Durch Versetzen einer gesättigten Lösung von α-Acetnaphtalid in Eisessig mit Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 229; ANDREONI, BIEDERMANN, *B.* 6, 342). — *Darstellung.* Man versetzt allmählich die abgekühlte Lösung von 100 g α-Acetnaphtalid in 600 g Eisessig mit einem Gemisch aus 45 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54) und 40 g Eisessig und lässt 2 Tage stehen. Dann scheiden sich Krusten der Verbindung von o- und p-Acetnitronaphtalidverbindung aus und darauf Nadeln des reinen p-Derivates, die man mechanisch trennt. Löst man die Doppelverbindung in heifsem Alkohol, giebt 1 Mol. KOH, gelöst in H_2O, hinzu und erwärmt im Wasserbade, so wird nur das p-Derivat verseift, und es krystallisirt p-Nitronaphtylamin aus, während o-Acetnitronaphtalid gelöst bleibt (LELLMANN, REMY, *B.* 19, 797).

1. o-Acetnitronaphtalid. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 199° (L., R.). Mäfsig schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Sehr beständig gegen salpetrige Säure. Wird durch Sn + HCl in Naphtyläthylenamidin $C_{17}H_{10}N_2$ übergeführt.

2. p-Acetnitronaphtalid. Entsteht in gröfserer Menge. — Nadeln. Schmelzp.: 190° (LIEBERMANN, *A.* 183, 252; LELLMANN, REMY). Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in α-Nitronaphtol und Essigsäure.

o- und p-Acetnitronaphtalid bilden eine Verbindung (zu gleichen Molekülen), die krystallisirt, bei 171° schmilzt und durch Lösungsmittel nicht in ihre Komponenten zerlegt werden kann (LELLMANN, REMY).

Diacetnitronaphtalide $C_{14}H_{12}N_2O_4 = C_{10}H_6(NO_2).N(C_2H_3O)_2$. 1. o-Nitroderivat. *Bildung.* Aus o-Nitro-α-Naphtylamin und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 140° (LELLMANN, REMY, *B.* 19, 807). — Gelbe, trikline Prismen (aus Eisessig) (L., *B.* 17, 111). Schmelzp.: 115°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem NH_3, das bei 190° schmelzend Monoacetylderivat $C_{10}H_6(NO_2).NH(C_2H_3O)$.

2. p-Nitroderivat. *Bildung.* Aus p-Nitro-α-Naphtylamin und Essigsäureanhydri[d] bei 140° (LELLMANN, REMY, *B.* 19, 806; vgl. *B.* 17, 110). — Gelbe Nadeln oder tr[i-] metrische Prismen. Schmelzp.: 144°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem NH_3, da[s] bei 190° schmelzende Mononitroderivat $C_{10}H_6(NO_2).NH.C_2H_3O$.

Acetdinitronaphtalid $C_{12}H_9N_3O_5 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen einer essigsauren Lösung von α-Acetnaphtalid mit rauchender Salpetersäur[e] (LIEBERMANN, *A.* 183, 273; vgl. LELLMANN, *B.* 17, 114). Entsteht auch beim Umkrystallisiren von Benzoyldinitronaphtalid $C_7H_5O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$ aus Eisessig (EBELL, *A.* 208, 330). — *Darstellung.* Man trägt allmählich (2 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5), verdünnt mit Eisessig, in eine warme eisessigsaure Lösung von α-Acetnaphtalid ein und fällt, nach beendeter Einwirkung, durch Wasser (MELDOLA, *B.* 19, 2683). — Lange gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 247° (L.), 250,5° (E.). Schwer löslich in heifsem Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Alkohol (ROTHER, *B.* 4, 850). Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Essigsäure, NH_3 und α-Dinitronaphtol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entstehen Essigsäure [und] Dinitronaphtylamin.

Acetbromnitronaphtalide $C_{12}H_9BrN_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Br(NO_2)$. 1. [Aus] p-Bromnaphtylamin ($NH : NO_2 : Br$ = 1 : 2 : 4). *Darstellung.* Man er[wärmt] eine gesättigte Lösung von (1 Thl.) Acet-p-Bromnaphtalid in Eisessig mit (½ Thl.) abgeblasener, rauchender Salpetersäure auf 60—70° (LIEBERMANN, *A.* 183, 260). — Lange hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 229° (BIEDERMANN, REMMERS, *B.* 7, 539), 232° (L.). Giebt

beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge NH_3 und Bromnitronaphtol und beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Bromnitronaphtylamin. Wird von salzsaurem Zinnchlorür in Aethenylbromnaphtylenamidin $C_{10}H_5Br.N_2H.C_2H_3$ übergeführt.

2. Aus p-Nitronaphtylamin ($NH_2 : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Bromiren von Acet-p-Nitronaphtalid (MELDOLA, *Soc.* 47, 499). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°.

Acetjodnitronaphtalid $C_{12}H_9JN_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5J(NO_2)$ ($NH : NO_2 : J = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei 2stündigem Erwärmen einer gesättigten eisessigsauren Lösung von Acet-p-Jod-α-Naphtalid mit (2 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) auf 70—80° (MELDOLA, *Soc.* 47, 523). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235—236°. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Jodnitronaphtol.

Methylacetnaphtalid $C_{13}H_{13}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7).CH_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Methylnaphtylamin mit Essigsäureanhydrid (LANDSHOFF, *B.* 11, 643). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 90—91°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Phenylacetylnaphtalid $C_{18}H_{15}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7).C_6H_5$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 115° (STREIFF, *A.* 209, 154). — Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Aether.

Acetyldinaphtalid $C_{22}H_{17}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Aus $\alpha\alpha$-Dinaphtylamin und Acetylchlorid (BENZ, *B.* 16, 20). — Kleine, gelbliche, sternförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°.

Naphtylcarbaminsäureäthylester (Naphtylurethan) $C_{13}H_{13}NO_2 = NH(C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisenester $ClCO_2.C_2H_5$ und α-Naphtylamin (HOFMANN, *B.* 3, 657). — Nadeln. Schmelzp.: 79°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Aethylennaphtylurethan $C_{28}H_{28}N_2O_4 = C_2H_4(N.C_{10}H_7.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylendinaphtyldiamin und Chlorameisenester (REUTER, *B.* 8, 25). — Schmelzp.: 156°. Leicht löslich in Alkohol.

Naphtylcarbimid (Naphtylisocyanat) $C_{11}H_7NO = C_{10}H_7.N.CO$. *Bildung.* Durch Destillation von Naphtylurethan mit P_2O_5 (HOFMANN, *B.* 3, 658). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 269—270°.

Naphtylcarbamid (Naphtylharnstoff) $C_{11}H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Sättigen einer Lösung von α-Naphtylamin in wasserfreiem Aether mit Cyansäuregas (SCHIFF. *A.* 101, 90). Beim Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem α-Naphtylamin auf 150—160° (PAGLIANI, *B.* 12, 385). Durch Vermischen von Naphtylaminsulfat mit Kaliumcyanat wird nur gewöhnlicher Harnstoff erhalten (SCHIFF). — Glänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich bei 250°, ohne vorher zu schmelzen. Kaum löslich in Wasser, leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol.

Dinaphtylcarbamid (s-Dinaphtylharnstoff) $C_{21}H_{16}N_2O = CO(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxalylnaphtalid (DELBOS, *A.* 64, 370; ZININ, *A.* 108, 229). Beim Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem α-Naphtylamin auf 150—160° (PAGLIANI, *B.* 12, 385). — Sehr kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

Naphtylsenföl $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7.N.CS$. *Bildung.* Durch Destillation von s-Dinaphtylthioharnstoff mit P_2O_5 (HALL, *J.* 1858, 350) oder Erhitzen mit Phosphorsäurelösung (spec. Gew. = 1,7) (HOFMANN, *B.* 15, 986). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Dinaphtylthioharnstoff 10 Minuten lang mit 2½ Thln. Phosphorsäure (enthaltend 62—63 % P_2O_5) (MAINZER, *B.* 16, 2017). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58° (MAINZER, *B.* 15, 1414). Leicht löslich in Aether, Benzol und heifsem Alkohol, viel weniger in Ligroïn. Verbindet sich mit Anilin u. a. Basen.

Naphtylthioharnstoff $C_{11}H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Man erwärmt eine wässerige Lösung von salzsaurem Naphtylamin mit Rhodanammonium im Wasserbade (CLERMONT, *Bl.* 26, 126). — Kleine rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198°. Wenig löslich in Wasser, Aether und kaltem Alkohol, ziemlich löslich in kochendem Alkohol.

Naphtylthiosinamin $C_{14}H_{14}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus α-Naphtylamin und Allylsenföl (ZININ, *A.* 84, 346). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 130°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird beim Kochen mit Alkohol und $Pb(OH)_2$ entschwefelt.

Phenylnaphtylthioharnstoff $C_{17}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und α-Naphtylamin (HOFMANN, *J.* 1858, 350). Aus α-Naphtylsenföl und Anilin (HALL, *J.* 1858, 350). — Blätter, schwer löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 158—159° (MAINZER, *B.* 15, 1414). Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (von 34 %) auf 150—160°, in Anilin, Naphtylamin, Phenylsenföl und Naphtylsenföl.

p-Phenäthylnaphtylthioharnstoff $C_{19}H_{18}N_2S = NH(C_6H_4 . C_2H_5) . CS . NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus α-Naphtylsenföl und p-Amidoäthylbenzol (MAINZER, *B.* 16, 2023). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Mäßsig löslich in heißsem Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Phosphorsäure, in Aethylphenylsenföl, α-Naphtylsenföl, α-Naphtylamin und p-Amidoäthylbenzol.

Tolylnaphtylthioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = NH(C_7H_7).CS.NH(C_{10}H_7)$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Tolylsenföl und α-Naphtylamin oder aus α-Naphtylsenföl und o-Toluidin (MAINZER, *B.* 15, 1416). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150°, in o-Toluidin, α-Naphtylamin, α-Naphtylsenföl und wenig o-Tolylsenföl.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Tolylsenföl und α-Naphtylamin (MAINZER). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Wird von konc. HCl bei 150° gespalten in p-Toluidin, α-Naphtylamin, p-Tolylsenföl und viel α-Naphtylsenföl.

s-Dinaphtylthioharnstoff $C_{21}H_{16}N_2S = CS(NH.C_{10}H_7)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von α-Naphtylamin mit CS_2 und absolutem Alkohol (DELBOS, *A.* 64, 371). — Sehr glänzende Nadeln. Schmelzp.: 197—198° (BERGER, *B.* 12, 1860). Sehr schwer löslich in heißsem Alkohol und heißsem Eisessig.

Acetylnaphtylthioharnstoff $C_{13}H_{12}N_2SO = NH(C_2H_3O).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus α-Naphtylamin und Acetylrhodanid (MIQUEL, *Bl.* 28, 103). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 198°. Löslich in 40 Thln. siedendem Alkohol, sehr wenig in Aether.

Naphtyloxaminsäure $C_{12}H_9NO_3 = OH.C_2O_2.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Kochen von Oxalsäure-Diäthylester mit α-Naphtylamin; setzt man dem Gemisch vorher Alkohol zu, so wird das Naphtylaminsalz der Säure gebildet (BALLO, *B.* 6, 247). — Die freie Säure bildet feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißsem, leicht in Alkohol, weniger in Aether. — $K.C_{12}H_8NO_3$. Krystalle. — $Ca.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallpulver, in Wasser schwer löslich.

Naphtylaminsalz $C_{10}H_9N.C_{12}H_9NO_3$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Ziemlich löslich in heißsem Wasser, löslich in $CHCl_3$, CS_2, Aether.

Aethylester $C_{14}H_{13}NO_3 = C_{12}H_8NO_3.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106° (BALLO). Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwerer in Aether.

Oxalylnaphtalid $C_{22}H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Formonaphtalid $CHO.NH(C_{10}H_7)$, beim Erhitzen von oxalsaurem α-Naphtylamin auf 200° (ZININ, *A.* 108, 228). — Kleine Schüppchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt bei starkem Erhitzen in CO und Carbonaphtalid.

Succinnaphtil $C_{14}H_{11}NO_2 = C_4H_4O_2.N.C_{10}H_7$. *Bildung.* Man erhitzt 12 Stunden lang ein Gemisch gleicher Moleküle Bernsteinsäure und Naphtylamin auf 100°, wäscht das Produkt erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit verdünnter Sodalösung und kocht es schließslich mit Alkohol aus. Hierbei geht Succinnaphtil in Lösung, während Succinnaphtalid ungelöst bleibt (HÜBNER, *A.* 209, 381). — Nadeln. Schmelzp.: 152°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Succindinitronaphtil $C_{14}H_9N_3O_6 = C_4H_4O_2.N.C_{10}H_5(NO_2)_2$. *Bildung.* Durch Auflösen von Succinnaphtil in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (HÜBNER). — Graugelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 250°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig.

Succinnaphtalid $C_{24}H_{20}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Siehe Succinnaphtil (HÜBNER). — Zarte Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 285°. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, schwer in Eisessig.

Succintetranitronaphtalid $C_{24}H_{16}N_6O_{10} = C_4H_4O_2[NH . C_{10}H_5(NO_2)_2]_2$. *Bildung.* Das mit Eisessig zu einem Schlamm angerührte Succinnaphtalid wird in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) eingetragen, so lange noch Lösung erfolgt. Nach einstündigem Stehen fällt man mit Wasser und kocht den Niederschlag mit Eisessig, wobei das Tetranitroderivat sich löst, und das Oktonitroderivat zurück bleibt (HÜBNER). — Zarte, gelbliche Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Succinoktonitronaphtalid $C_{24}H_{12}N_{10}O_{18} = C_4H_4O_2[NH.C_{10}H_3(NO_2)_4]_2$. *Bildung.* Siehe das Tetranitroderivat (HÜBNER). — Mikrokrystallinische, gelbliche Masse. Schmilzt unter Zersetzung bei 256°. Unlöslich in kochendem Eisessig.

Citrodinaphtylaminsäure $C_{26}H_{22}N_2O_5 = OH.C_3H_4(CO_2H)(CO.NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 160° von Citrodinaphtylamid $C_{26}H_{20}N_2O_4$ mit überschüssigem, koncentrirtem NH_3 (HECHT, *B.* 19, 2617). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. — $Ag.C_{26}H_{21}N_2O_5$. Schwer löslich in Wasser.

Citrodinaphtylamid $C_{26}H_{20}N_2O_4 = OH.C_3H_4(CO.NH.C_{10}H_7)<^{CO.N.C_{10}H_7}_{CO}>$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 140—150° von Citronensäure mit α-Naphtylamin (HECHT). — Sechsseitige Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Aceton; unlöslich in Salzsäure.

Citrotrinaphtylamid $C_{36}H_{29}N_3O_4 = OH.C_3H_4(CO.NH.C_{10}H_7)_3$. *Bildung.* Man erhitzt Citrodinaphtylamid mit α-Naphtylamin auf 150—170° (HECHT). — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht verändert.

Naphtalinsulfonsäurenaphtalide $C_{20}H_{15}NSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_{10}H_{17})$. 1. Naphtalid der α-Sulfonsäure. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 82° (CARLESON, *Bl.* 27, 360).
2. Naphtalid der β-Sulfonsäure. Nadeln. Schmelzp.: 177,5° (CARLESON, *Bl.* 27, 360).

α-Naphtalidosäuren. **α-Naphtylamin-α-Cyanpropionsäureäthylester** $C_{16}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C(CN)(NH.C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 12stündigem Erwärmen auf 80° von α-Cyanmilchsäureester $CH_3.C(CN)(OH).CO_2.C_2H_5$ mit α-Naphtylamin (GERSON, *B.* 19, 2968). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 134°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

α-Naphtylamidoisosuccinaminsäureäthylester $C_{16}H_{18}N_2O_3 = CH_3.C(CO.NH_2).(NH.C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Man löst α-Naphtylamin-α-Cyanpropionsäureäthylester in Vitriolöl, verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser und neutralisirt mit NH_3 (GERSON, *B.* 19, 2969). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 159°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem mit grüner Fuorescenz; leicht in Alkohol und Aether.

Säurederivate des β-Naphtylamins. **Formonaphtalid** $C_{11}H_9NO = CHO.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Digeriren von Ameisensäureäthylester mit β-Naphtylamin und Alkohol (COSINER, *B.* 14, 58). — *Darstellung.* Man kocht 2 Thle. Naphtylamin mit 1,5 Thln. Ameisensäure (spec. Gew. 1,2) (LIEBERMANN, JACOBSEN, *A.* 211, 42). — Blättchen. Schmelzp.: 129° (L., J.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, weniger in Aether, schwer in heifsem Wasser.

Acetnaphtalid $C_{12}H_{11}NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Naphtol mit Eisessig und Ammoniumacetat auf 270—280° (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2343). — Blättchen (aus Alkohol) (LIEBERMANN, JACOBSEN). Schmelzp.: 132° (COSINER). Wird von verdünnter Schwefelsäure oder 6procentiger Salzsäure, bei Siedehitze, viel leichter verseift als durch verdünnte wässerige Alkalien (CALM, *B.* 15, 612). Liefert, beim Erhitzen mit β-Naphtol auf 270—280°, β-Dinaphtylamin.

Acetbromnaphtalide $C_{12}H_{10}BrNO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6Br$. 1. *Darstellung.* Durch Bromiren von Acet-β-Naphtalid (COSINER, *B.* 14, 59). — Nadeln. Schmelzp.: 134—135°.
2. Acet-m-Bromnaphtalid (NH : Br = 2 : 4). *Bildung.* Aus m-Brom-Naphtylamin und Essigsäureanhydrid (MELDOLA, *Soc.* 47, 509). — Nadeln. Schmelzp.: 186,5°.

Acetdibromnaphtalid $C_{12}H_9Br_2NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_5Br_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine kalte, essigsaure Lösung von Acet-m-Bromnaphtalid (NH : Br = 2 : 4) (MELDOLA, *Soc.* 47, 511). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 221 bis 222°. Liefert mit koncentrirter Natronlauge Bromnaphtylamin (Schmelzp.: 105°).

Acettetrabromnaphtalid $C_{12}H_7Br_4NO = C_2H_3O.NH.C_{10}H_3Br_4$. *Bildung.* Durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Acetbromnaphtalid mit (1 Mol.) Brom (MELDOLA, *Soc.* 43, 8). — Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 138°. Reichlich löslich in warmem Alkohol, wenig in kaltem. Wird durch Kochen mit koncentrirter Kalilauge nicht verseift.

α-Acetnitronaphtalid $C_{12}H_{10}N_2O_3 = C_2H_3O.NH.C_{10}H_6(NO_2)$ (NH : NO_2 = 2 : 1). *Darstellung.* Man giefst tropfenweise und unter Abkühlung je 2,25 g abgeblasene, rauchende Salpetersäure in ein Gemenge von 4,5 g Acet-β-Naphtalid und 6 g Eisessig, läfst 1 Tag kalt stehen, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit Aether und krystallisirt sie mehrmals aus Alkohol um (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 45). — Lange, gelbe Nadeln oder Säulen. Trimetrische Krystalle (KLEIN, *B.* 19, 805). Schmelzp.: 123,5°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Essigsäure, schwerer in Aether und Ligroïn. Löst sich sehr leicht in koncentrirter Kalilauge und wird dadurch rasch in Nitronaphtylamin und Essigsäure gespalten (KLEEMANN, *B.* 19, 338). Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in NH_3 und Nitro-β-Naphtol. Giebt mit Zinnchlorür eine Amidinbase $C_{10}H_6N_2.C.CH_3$.

Acetylphenylnaphtalid $C_{18}H_{15}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7)(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenyl-$\beta$-Naphtylamin und Essigsäureanhydrid (STREIFF, *A.* 209, 157). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Acet-p-Tolylnaphtalid $C_{19}H_{17}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7)(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-To-

lylnaphtylamin und Essigsäureanhydrid (E. FRIEDLÄNDER, *B.* 16, 2079). — Kurze, dicke Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 85°. Mäfsig löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetdinaphtalid $C_{22}H_{17}NO = C_2H_3O.N(C_{10}H_7)_2$. 1. *αβ*-Derivat. *Bildung.* Aus *αβ*-Dinaphtylamin und Acetylchlorid (BENZ, *B.* 16, 19). — Dicke, sternförmig gruppirte Nadeln (aus Benzol und Ligroïn). Schmelzp.: 124,5—125°.

2. *ββ*-Derivat. *Bildung.* Aus *ββ*-Dinaphtylamin und Acetylchlorid (BENZ, *B.* 16, 20). — Kleine Nadeln oder Warzen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 114—115°. Reichlich löslich in warmem Benzol, Alkohol und Aether, wenig in Ligroïn.

Naphtylurethan $C_{13}H_{13}NO_2 = NH(C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und *β*-Naphtylamin (in Aether gelöst) (COSINER, *B.* 14, 60). — Nadeln. Schmelzp.: 73°. Unlöslich in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Naphtylharnstoff $C_{11}H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Harnstoff mit salzsaurem *β*-Naphtalidin auf 150° (COSINER, *B.* 14, 62). — Nadeln. Erweicht gegen 200° und schmilzt bei 287°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in heifsem Wasser.

Phenyldinaphtylharnstoff $C_{27}H_{20}N_2O = NH(C_6H_5).CO.N(C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Aus *ββ*-Dinaphtylamin und Phenylcarbimid (GEBHARDT, *B.* 17, 3039). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

s-*β*-**Dinaphtylharnstoff** $C_{21}H_{16}N_2O = CO(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von *β*-Carbodinaphtylimid mit wässerigem Alkohol; aus *β*-Dinaphtylthioharnstoff, Alkohol und HgO (HUHN, *B.* 19, 2406). — Nadeln. Schmelzp.: 293°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Naphtylthiourethan $C_{13}H_{13}NSO = NH(C_{10}H_7).CS.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus *β*-Naphtylsenföl und Alkohol bei 130° (COSINER). — Nadeln, Prismen oder rhombische Blättchen. Schmelzp.: 96—97°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in Alkalien. — $Ag.C_{13}H_{12}NSO$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Urethans, durch ammoniakalische Silberlösung, als käsiger Niederschlag erhalten.

Naphtylsenföl $C_{11}H_7NS = CS.N.C_{10}H_7$. *Darstellung.* Aus Di-*β*-Naphtylthioharnstoff und P_2O_5 (COSINER; siehe *α*-Naphtylsenföl). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 62—63°. Sehr leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

Naphtylrhodanid $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7.S.CN$. *Bildung.* Beim Behandeln von Blei-*β*-Thionaphtol $Pb(C_{10}H_7S)_2$ mit Chlorcyan (BILLETER, *B.* 8, 463). — Schmelzp.: 35°. Zersetzt sich völlig beim Destilliren.

Naphtylthioharnstoff $C_{11}H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_{10}H_7)$. *Darstellung.* Durch längeres Erhitzen von rhodanwasserstoffsaurem *β*-Naphtylamin auf 100° (COSINER). Rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Schwer löslich.

Phenylnaphtylthioharnstoff $C_{17}H_{14}N_2S = NH(C_6H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus Phenylsenföl und *β*-Naphtylamin (MAINZER, *B.* 15, 1417). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—157°. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140°, in Anilin, *β*-Naphtylamin, Phenylsenföl und *β*-Naphtylsenföl.

Methylphenylnaphtylthioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = N(CH_3)(C_6H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus Methylanilin und *β*-Naphtylsenföl (GEBHARDT, *B.* 17, 2091). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 127°.

Tolylnaphtylthioharnstoff $C_{18}H_{16}N_2S = NH(C_7H_7).CS.NH(C_{10}H_7)$. 1. o-Tolylderivat. *Bildung.* Aus o-Tolylsenföl und *β*-Naphtylamin (MAINZER). — Schmelzp.: 193—194°. Wird von konc. HCl bei 150° zerlegt in o-Toluidin, *β*-Naphtylamin, o-Tolylsenföl, *β*-Naphtylsenföl.

2. p-Tolylderivat. *Bildung.* p-Tolylsenföl und *β*-Naphtylamin (MAINZER). — Blätterig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 163—164°. Verhalten gegen HCl wie bei der o-Tolylverbindung.

Phenäthylnaphtylthioharnstoff $C_{19}H_{18}N_2S = NH(C_6H_4.C_2H_5).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus *β*-Naphtylsenföl und p-Amidoäthylbenzol (MAINZER, *B.* 16, 2022). — Kleine, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°. Mäfsig löslich in heifsem Alkohol und Aether. Verhält sich beim Kochen mit koncentrirter Phosphorsäure, wie Phenylnaphtylthioharnstoff beim Kochen mit HCl.

Naphtylphenisobutylthioharnstoff $C_{21}H_{22}N_2S = NH(C_6H_4.C_4H_9).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus *β*-Naphtylsenföl und Amidoisobutylbenzol (MAINZER). — Kleine Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° (oder 160°?). Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol. Mäfsig löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in warmem Chloroform.

s-**Dinaphtylthioharnstoff** $C_{21}H_{16}N_2S = CS(NH.C_{10}H_7)_2$. *Darstellung.* Aus CS_2, *β*-Naphtylamin, Alkohol und etwas Kali (COSINER). — Blättchen. Schmelzp.: 193°. Sehr

schwer löslich in Lösungsmitteln. Zerfällt, bei kurzem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 100° in Mononaphtylthioharnstoff und β-Naphtylamin (GEBHARDT, *B.* 17, 3045).

Glykolylnaphtalid $C_{22}H_{18}N_2O = C_2H_2O(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Durch Schmelzen von 1 Mol. Chloressigsäure mit 3 Mol. β-Naphtalidin (COSINER, *B.* 14, 60). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°.

Citrodinaphtylaminsäure $C_{26}H_{22}N_2O_5 = OH.C_3H_4(CO_2H)(CO.NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 160° von Citrodinaphtylamid $C_{26}H_{20}N_2O_4$ mit überschüssigem, koncentrirtem NH_3 (HECHT, *B.* 19, 2615). — Feine, citronengelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Wasser.

Citrodinaphtylamid $C_{26}H_{20}N_2O_4 = OH.C_3H_4(CO.NH.C_{10}H_7)\langle{}^{CO.N.C_{10}H_7}_{CO}\rangle$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 140—150° von 1 Mol. Citronensäure mit 3 Mol. β-Naphtylamin (HECHT). — Sechsseitige Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 233°. Unlöslich in Wasser und Salzsäure, schwer löslich in Alkohol.

Citrotrinaphtylamid $C_{36}H_{29}N_3O_4 = OH.C_3H_4(CO.NH.C_{10}H_7)_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Citrodinaphtylamid mit 1 Mol. β-Naphtylamin auf 150—170° (HECHT). — Mikroskopische Prismen. Schmelp.: 215°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht verändert.

Naphtyl-β-Imidobuttersäure $C_{14}H_{13}NO_2 = C_{10}H_7N:C(CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Diese Säure, sowie ihr Naphtalid, entstehen beim Erhitzen von β-Naphtylamin mit Acetessigsäure-Aethylester auf 150—180° (KNORR, *B.* 17, 543). $C_{10}H_7.NH_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{14}H_{13}NO_2 + C_2H_5.OH$. Das Produkt wird mit Alkohol gewaschen und dann in viel heifsem Benzol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt das Naphtalid aus, während die Säure gelöst bleibt. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 92°. Wandelt sich, beim Aufkochen mit konc. HCl, in Naphto-γ-Oxychinaldin um.

Naphtalid $C_{24}H_{20}N_2O = C_{10}H_7N:C(CH_3).CH_2.CO.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* S. Naphtylimidobuttersäuresäure. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 200° (KNORR). Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure (von 4%), in Naphtylamin und Naphtylimidobuttersäure; wendet man koncentrirte Salzsäure an, so entsteht Naphtooxychinaldin.

Aldehydderivate des α-Naphtylamins. **Oenantholnaptylamin** $C_7H_{14}O.C_{10}H_9N$. *Darstellung.* Aus Oenanthol und Naphtylamin wie die analoge Anilinverbindung (LEEDS, *B.* 16, 287). — Nach Fichtenäpfel riechendes Oel.

Oenanthylidennaphtylamin $C_{17}H_{21}N = C_7H_{14}.N.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von α-Naphtylamin in wasserfreiem Aether mit Oenanthol (PAPASOGLI, *A.* 171, 139). — Gelbe, glasartige Masse, ohne basische Eigenschaften. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

β-Naphtylamin und Furfurol. **Furfuronaphtalin** $C_{15}H_{11}NO = C_{10}H_7.N:CH.C_4H_3O$. *Bildung.* Aus Furfurol und β-Naphtylamin (SCHIFF, *B.* 19, 847). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. — $C_{15}H_{11}NO.HCl$. Goldgelbe Nadeln, die sich in Alkohol mit tiefrother Farbe lösen.

Cyanderivate des α-Naphtylamins. **α-Carbodinaphtylimid** $C_{21}H_{14}N_2 = C(N.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von HgO in ein siedendes Gemisch aus α-Dinaphtylthioharnstoff und Benzol (HUHN, *B.* 19, 2405). — Grofse Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 93—94°. Reichlich löslich in Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Verbindet sich mit H_2S zu α-Dinapthylthioharnstoff. Liefert mit CS_2 bei 200° α-Phenylsenföl.

Naphtylamidocyanurchlorid $C_{13}H_8Cl_2N_4 = Cl_2(CN)_3.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Vermischen der Lösungen von Cyanurchlorid und (2 Mol.) α-Naphtylamin in absolutem Aether (FRIES, *B.* 19, 243). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°.

Dinaphtylamidocyanurchlorid $C_{23}H_{16}ClN_5 = Cl(CN)_3(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der Lösungen von Cyanurchlorid und (4 Mol.) α-Naphtylamin in absolutem Aether (FRIES, *B.* 19, 243). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. In Alkohol bedeutend schwerer löslich als Naphtylamidocyanurchlorid.

α-Trinaphtylmelamin $C_{33}H_{24}N_6 = (CN.NH.C_{10}H_7)_3$. *Bildung.* Aus Naphtylamidocyanurchlorid oder Dinaphtylamidocyanurchlorid und α-Naphtylamin, im Rohr, bei 100° (FRIES, *B.* 19, 244). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 223°.

Cyanderivate des β-Naphtylamins. **β-Carbodinaphtylimid** $C_{21}H_{14}N_2 = C(N.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von HgO in ein siedendes Gemisch aus β-Dinaphtylthioharnstoff und HgO (HUHN, *B.* 19, 2406). — Körner. Schmelzp.: 145 bis 146°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in heifsem Benzol.

β-Naphtylamidocyanurchlorid $C_{13}H_8N_4Cl_2 = Cl_2(CN)_3.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Wie das analoge Derivat des α-Naphtylamins (S. 405) (FRIES, *B.* 19, 2056). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°.

β-**Dinaphtylamincyanurchlorid** $C_{23}H_{16}N_5Cl = Cl(CN)_3.(NH.C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Wie das analoge Derivat des α-Naphtylamins (FRIES, *B.* 19, 2057). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 278°.

β-**Trinaphtylmelamin** $C_{33}H_{24}N_6 = (CN.NH.C_{10}H_7)_3$. *Bildung.* Aus 1 Mol. Cyanurchlorid und 6 Mol. β-Naphtylamin bei 150° (FRIES, *B.* 19, 2057). — Nadeln (aus absolutem, alkoholhaltigem Nitrobenzol). Schmelzp.: 209°.

β-**Naphtylamido-α-Cyanpropionsäureäthylester** $C_{16}H_{16}N_2O_2 = CH_3.C(CN)(NH.C_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 24stündigem Kochen von α-Cyanmilchsäureester $CH_3.C(CN)(OH).CO_2.C_2H_5$ mit β-Naphtylamin (GERSON, *B.* 19, 2969). — Kleine Rosetten. Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in Benzol.

Sulfonsäuren der Naphtylamine. Die Sulfonsäuren des β-Naphtalidins entstehen beim Erhitzen der Alkalisalze der β-Naphtolsulfonsäuren im Ammoniakstrome auf 200—250° (LANDSHOFF, *B.* 16, 1932).

1. **Naphtylaminsulfonsäuren** $C_{10}H_9NSO_3$. a. $\alpha(\alpha_1$-α_2-)Naphtylaminsulfonsäure $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + H_2O$ ($NH_2 : SO_3H = 1:4$) (?). *Darstellung.* Durch Kochen von α-Nitronaphtalinsulfonsäure mit Schwefelammonium (SCHMIDT, SCHAAL, *B.* 7, 1367; CLÈVE, *Bl.* 24, 511). — Feine Nadeln. Die Salze sind meist sehr leicht löslich; ihre Lösungen zeigen eine grünliche Fluorescenz. Giebt mit salpetriger Säure eine Naphtolsulfonsäure, welche beim Schmelzen mit Kali in Dioxynaphtalin übergeht.

Salze: CLÈVE. — $Na.C_{10}H_6(NH_2)SO_3 + H_2O$. Blättchen. — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Dreieckige Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Prismen. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Warzen.

b. α-Naphtylaminsulfonsäure (identisch mit obiger α-Naphtylaminsulfonsäure?). *Bildung.* Beim Eintragen von salzsaurem α-Naphtylamin in eiskalt gehaltene, rauchende Schwefelsäure (mit 20—25% SO_3) (WITT, *B.* 19, 578). Man verwendet etwas weniger als 1 Mol. Naphtylaminsalz auf 1 Mol. SO_3, giefst das Produkt auf Eis und bindet die gefällte Säure an Kalk. Aus dem Calciumsalz wird das Natriumsalz dargestellt und dieses erst aus Alkohol und dann wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Die freie Säure wird aus den Salzen in käsigen Flocken gefällt, die aus mikroskopischen Nädelchen bestehen. Wasserfrei. 1 Thl. löst sich bei 15° in 940 Thln. Wasser. Die Salze reduciren Silberlösung, bei gelindem Erwärmen. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Glänzende Blätter. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Perlmutterglänzende Blätter. Ungemein leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_4O$. Gleicht dem Calciumsalz.

c. γ-($\alpha_1\alpha_2$-)Naphtylaminsulfonsäure (Naphtionsäure) $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$ ($NH_2 : SO_3H = 1:4$). *Bildung.* Beim Kochen von α-Nitronaphtalin mit Ammoniumsulfit (PIRIA, *A.* 78, 31). Beim Erwärmen von α-Naphtylamin mit Schwefelsäure (SCHMIDT, SCHAAL, *B.* 7, 1368; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1948; WITT, *B.* 19, 56). — Kleine, glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. 1 Thl. löst sich bei 15° in 4030—4504 Thln. Wasser (WITT). Kaum löslich in Alkohol. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert. Wird von Oxydationsmitteln leicht zerstört, ohne dass hierbei Naphtochinon entsteht. Verbindet sich leicht mit Diazokörpern zu Farbstoffen von der Formel $NH_2.C_{10}H_5(SO_3H).N_2R$ ($NH_2 : N_2 : SO_3H = 1:2:4$) (WITT, *B.* 19, 1720). Die Lösungen der Salze zeigen eine intensive rothblaue Fluorescenz. Durch Behandeln mit HNO_2 u. s. w. kann aus dieser Säure p-$C_{10}H_6Cl_2$ dargestellt werden.

Salze: PIRIA. — $Na.C_{10}H_6(NH_2).SO_3 + 4H_2O$. Grofse, monokline Prismen. Wird aus der gesättigten Lösung, durch feste Alkalien, gefällt. Verliert bei 80° $3\frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A}$. Sehr kleine Blättchen. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lange, monokline (GROTH, *B.* 19, 58) Prismen. Krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit $10H_2O$ in monoklinen Prismen. — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Grofse, monokline Krystalle, leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Blätter (SCHMIDT, SCHAAL). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, rothe Nadeln oder Körner. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Pulveriger Niederschlag; löst sich etwas in warmem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten. — $Ag.\bar{A}.2NH_3 + H_2O$. Körnige Krystalle; scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung des Silbersalzes ab.

d. β-Naphtylaminsulfonsäure. *Bildung.* Aus β-Naphtylamin und Vitriolöl bei 140° (FORSLING, *B.* 19, 1715). — Feine Nadeln. Die sehr verdünnte, wässerige Lösung fluorescirt. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. — $K.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln. Aeufserst leicht löslich in H_2O. — $Ba.\bar{A}_2 + 4$ bis $6H_2O$. Kleine Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser.

e. β-Naphtylamin-β-Sulfonsäure $C_{10}H_6(NH_2).SO_3H + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Reduktion von β-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 26, 447). — Feine Nadeln. Krystallisirt auch wasserfrei in rhombischen Tafeln. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. Bleibt beim Erhitzen mit

Salzsäure auf 200° unverändert. — $Na.C_{10}H_6(NH_2)SO_3 + 4H_2O$. Dünne, rhombische Tafeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Glänzende, gelbe Rhomboëder. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Glänzende Rhomboëder. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Gelbliche, flache Nadeln. Ziemlich wenig löslich in Wasser.

f. β-Naphtylamin-β-Sulfonsäure $C_{10}H_9NSO_3 + H_2O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von β-Naphtolsulfonsäure mit NH_3 auf 180° (FORSLING, *B.* 20, 76). — Seideglänzende Blätter oder Schuppen. Aeufserst schwer löslich in Wasser. Beim Austausch der Amidgruppe gegen Chlor resultirt β-Chlornaphtalin-α-Sulfonsäure (S. 153). Beim Erhitzen ihres Chlorids mit PCl_5 entsteht ε-Dichlornaphtalin (Schmelzp.: 136°). — Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. Bei starkem Erhitzen entwickeln sie β-Naphtylamin. Die wässerigen Lösungen der Säure und ihrer Salze fluoresciren blau. — $NH_4.C_{10}H_8NSO_3 + H_2O$. Breite, seideglänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Löslich in 40 Thln. kalten Wassers. — $K.\bar{A} + H_2O$. Verhält sich wie das Natriumsalz. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Seideglänzende Blätter oder breite Nädelchen. Ziemlich wenig löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Seideglänzende Blätter. Löslich in 225 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. Löslich in 450 Thln. kalten Wassers. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Mikroskopische Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, äufserst schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Mussivgoldähnliche, mikroskopische Nadeln. Aeufserst schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Pulveriger Niederschlag.

g. γ-Naphtylaminsulfonsäure. *Bildung.* Durch Reduktion der γ-Nitronaphtalin-β-Sulfonsäure (durch Nitriren von β-Naphtalinsulfonsäure bereitet) (CLÈVE, *B.* 19, 2181). — Kleine, gelbe, schwer lösliche Nadeln.

h. δ-Naphtylamin-β-Sulfonsäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von δ-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure (CLÈVE, *Bl.* 29, 415). — Silberglänzende Blättchen.

i. Thionaphtamsäure $C_{10}H_7.NH.SO_3H$. *Bildung.* Entsteht, neben Naphtionsäure, bei der Einwirkung von Ammoniumsulfit auf α-Nitronaphtalin (PIRIA, *A.* 78, 54). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. (rohes) α-Nitronaphtalin mit 5 Thln. Alkohol und 5 Thln. Ammoniumsulfitlösung (spec. Gew. = 1,24), unter beständigem Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat, damit die Lösung nie sauer wird, bis die Lösung auf Zusatz von Wasser kein Nitronaphtalin mehr abscheidet. Man hebt dann die obere alkoholische Schicht ab und verdunstet sie bis zur öligen Konsistenz. Nach 24stündigem Stehen hat sich dann thionaphtamsaures Ammoniak abgeschieden. Die Mutterlauge von diesem Salz giebt, beim Versetzen mit HCl, einen Niederschlag von Naphtionsäure. — Die freie Säure existirt nicht: sie zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Naphtylamin und Schwefelsäure. Die Salze krystallisiren meist in Blättern, sind leicht löslich und ziemlich beständig in Gegenwart von freien Alkalien. Sie sind meist röthlich oder amethystblau gefärbt.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in rothen, glimmerartigen Blättchen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — $K.C_{10}H_8NSO_3$. Grofse, perlmutterglänzende Blättchen. Leicht löslich in reinem Wasser, wenig in einer Lösung von kaustischem oder kohlensaurem Kali; kaum löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rothe Blättchen. — $C_2H_3O_2.Pb.C_{10}H_8NSO_3$. *Bildung.* Durch Fällen einer kochenden Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat und etwas Essigsäure. — Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser.

2. **Diäthyl-α-Naphtylaminsulfonsäure** $C_{14}H_{17}NSO_3 = N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.SO_3H$. *Bildung.* Entsteht, neben der Base $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.C_{10}H_6.N(C_2H_5)_2$, beim Erhitzen von Diäthyl-α-Naphtylamin mit dem gleichen Gewicht Vitriolöl auf 190—210° (B. SMITH, *Soc.* 41, 184). — Flache Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystalle.

3. **α-Naphtylamindisulfonsäuren** $C_{10}H_9NS_2O_6 = NH_2.C_{10}H_5(SO_3H)_2$. a. α-Disulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitronaphtalin-α-Disulfonsäure mit Schwefelammonium (ALÉN, *Privatmitth*). Man kocht das erhaltene Ammoniaksalz mit Baryt und zerlegt das Baryumsalz durch H_2SO_4. — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Liefert mit Natriumamalgam α-Naphtylamin. — $NH_4.C_{10}H_8NS_2O_6 + 2H_2O$ (?). Feine Nadeln. — $K.C_{10}H_8NS_2O_6 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ca.C_{10}H_7NS_2O_6 + 5H_2O$. Schuppen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{10}H_7NS_2O_6 + 4H_2O$. Kleine Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_{10}H_7NS_2O_6 + 4H_2O$ (?). Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

b. β-Disulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Nitronaphtalin-β-Disulfonsäure mit Schwefelammonium (ALÉN, *Privatmitth.*). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Behandeln mit Natriumamalgam wird α-Naphtylamin abgespalten. — $NH_4.C_{10}H_8NS_2O_6$. Wird aus der Lösung des neutralen Ammoniaksalzes, durch HCl, in Nadeln gefällt, die sich ziemlich leicht in heifsem

Wasser lösen. — $K.C_{10}H_8NS_2O_6$. Nadeln. Ziemlich löslich in heifsem Wasser. — $Ca.C_{10}H_7NS_2O_6 + 2H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem. — $Ba.C_{10}H_7NS_2O_6 + H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_{10}H_7NS_2O_6$. Mikroskopische Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, in heifsem nicht leichter.

4. **Phenyl-β-Naphtylamintrisulfonsäure** $C_{16}H_{10}N(HSO_3)_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenyl-β-Naphtylamin mit 6 Thln. Vitriolöl auf 100° (STREIFF, *A.* 209, 160). — Krystallinisch. $Ba_3(C_{16}H_{10}NS_3O_9)_2$. Undeutliche Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

5. **Phenyl-α-Naphtylamintetrasulfonsäure** $C_{16}H_9N(HSO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenyl-α-Naphtylamin $C_{10}H_7.NH.C_6H_5$ mit 6 Thln. Vitriolöl auf 100° (STREIFF, *A.* 209, 156). — $Ba_2.C_{16}H_9NS_4O_{12}$. Krystallinisch, leicht löslich in Wasser.

2. Menaphtylamin $C_{11}H_{11}N = C_{10}H_7.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von α-Thionaphtoësäureamid $C_{10}H_7.CS.NH_2$ mit Zink und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 1, 101). — Aeufserst kaustische Flüssigkeit. Siedep.: 290—293°. Zieht sehr begierig CO_2 an. Die Salze krystallisiren sehr leicht und sind wenig löslich in Wasser. — $C_{11}H_{11}N.HCl$. Lange Nadeln. — $(C_{11}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

E. Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-14}.

Amidodiphenyle $C_{12}H_{11}N = C_6H_5.C_6H_4.NH_2$. 1. o-Amidodiphenyl. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrodiphenyl mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, *A.* 209, 351). — Schmelzp.: 44—45°. — $C_{12}H_{11}N.HCl$. Nadeln. — $(C_{12}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Kleine, glänzende, orangefarbene Blätter, in Wasser schwer löslich.

2. p-Amidodiphenyl (Xenylamin). *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitrodiphenyl (SCHULTZ, *A.* 174, 212; HÜBNER, *A.* 209, 342). Findet sich in den hochsiedenden Rückständen von der Fabrikation des Anilins (HOFMANN, *J.* 1862, 344). — Glänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 48—49° (HÜBNER.); Siedep.: 322° (HOFMANN). Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, und $CHCl_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Salze: HOFMANN; HÜBNER. — $C_{12}H_{11}N.HCl$. Kleine Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (HÜBNER). — $(C_{12}H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen, wird nach dem Trocknen graugelb. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{12}H_{11}N.HNO_3$. Tafeln, leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_{12}H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Blättchen; schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_{12}H_{11}N)_2.C_2H_2O_4$. Lange Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser.

Chlor-o-Amidodiphenyl $C_{12}H_{10}ClN + H_2O = C_{12}H_8Cl.NH_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrodiphenyl mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 209, 349). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 48°. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkalilaugen, sehr leicht in Alkohol und Aether. Färbt sich am Lichte braun. Bildet sehr leicht lösliche Salze, die an Wasser einen Theil ihrer Säure abgeben. $C_{12}H_{10}ClN.HCl$. Blätter. — $(C_{12}H_{10}ClN.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, orangerothe Tafeln. — $C_{12}H_{10}ClN.HNO_3$. Blätter. — $(C_{12}H_{10}ClN)_2.H_2SO_4$. Blätter.

Nitroamidodiphenyle $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.NH_2$. 1. p-Nitro-p-Amidodiphenyl. *Bildung.* Beim Behandeln von pp-Dinitrodiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Kälte (FITTIG, *A.* 124, 278). — Sehr kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 198° (SCHULTZ, *A.* 174, 222). Fast unlöslich in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Giebt bei der Oxydation (mit CrO_3 und Eisessig) p-Nitrobenzoësäure. Beim Austausch von NH_2 gegen Brom entsteht p-Brom-p-Nitrodiphenyl. Verbindet sich nur schwer mit Säuren. — $C_{12}H_{10}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag, zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur (F.).

2. Isonitroamidodiphenyl ($NH_2 : NO_2 = 4 : 2$[1]). *Bildung.* Beim Behandeln von Isodinitrodiphenyl mit alkoholischem Schwefelammonium, in der Kälte (SCHULTZ, *A.* 174, 225). — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde ein Gemenge von 1 Thl. Isodinitrodiphenyl, 5 Thln. Alkohol und 5 Thln. Schwefelammonium (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 350). — Kurze, monokline (FOCK, *J.* 1882, 467), rothe Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97—98°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Kann (durch Behandeln mit HNO_2 und HBr) in Isobromnitrodiphenyl umgewandelt werden. Giebt mit Säuren gut krystallisirende Salze (Unterschied von p-Nitroamidodiphenyl). — $C_{12}H_{10}N_2O_2.HCl$. Lange Nadeln.

Diäthylamidodiphenyl $C_{16}H_{19}N = C_6H_5.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Behandeln von p-Amidodiphenyl mit Aethyljodid und Silberoxyd (HOFMANN, *J.* 1862, 345). — Lange Nadeln. Schmilzt unter 100°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether. Reagirt neutral. — $(C_{16}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{16}H_{19}N.HBr$. Prismen, leicht löslich in Alkohol. — $C_{16}H_{19}N.HJ$. Tafeln.

Methyldiäthylamidodiphenyljodid $C_{17}H_{22}NJ = C_6H_5.C_6H_4.N(C_2H_5)_2.CH_3J$. *Bildung.* Aus Diäthylamidodiphenyl und Methyljodid (HOFMANN). — Wird nur durch Silberoxyd zerlegt. Die freie Base reagirt stark alkalisch. — $(C_{17}H_{22}N.Cl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

Formylamidodiphenyl $C_{13}H_{11}NO = C_{12}H_9.NH(CHO)$. *Darstellung.* Aus p-Amidodiphenyl und Ameisensäureäthylester bei 100° (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1967). — Mikroskopische Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Acetylamidodiphenyl $C_{14}H_{13}NO = C_{12}H_9.NH(C_2H_3O)$. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 167° (HÜBNER, *A.* 209, 344). Leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in kaltem Wasser. Unzersetzt flüchtig.

Acetbromamidodiphenyl $C_{14}H_{12}BrNO = C_{12}H_8Br.NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer kalt gehaltenen, eisessigsauren Lösung von p-Amidodiphenyl mit Brom (HÜBNER, *A.* 209, 345). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 247°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol.

Diphenylurethan $C_{15}H_{15}NO_2 = C_{12}H_9.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Amidodiphenyl und Chlorameisensäureäthylester (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1965). — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 110°.

Diphenylcarbimid (Diphenylisocyanat) $C_{13}H_9NO = C_{12}H_9.N.CO$. *Darstellung.* Durch Destillation von Diphenylurethan mit P_2O_5 (ZIMMERMANN). — Kleine Nadeln (aus Aether). Sehr leicht löslich in Aether.

Diphenylsenföl $C_{13}H_9NS = C_{12}H_9.N.CS$. *Darstellung.* Durch Destillation von Diphenylthioharnstoff mit P_2O_5 (ZIMMERMANN). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 58°. Riecht nach Senföl. Sehr leicht löslich in Aether.

Didiphenylthioharnstoff $C_{25}H_{20}N_2S = CS(NH.C_{12}H_9)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von p-Amidodiphenyl mit CS_2 und absolutem Alkohol (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1963). — Blättchen. Schmelzp.: 228°. Unlöslich in Lösungsmitteln.

Phenylphenylenglycin $C_{14}H_{13}NO_2 = C_{12}H_9.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erwärmen von (2 Mol.) p-Amidodiphenyl mit (1 Mol.) Chloressigsäure und Aether und Kochen des gebildeten Salzes mit Wasser (ZIMMERMANN, *B.* 13, 1966). — Blättchen (aus heifsem Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heifsem Wasser.

Aethylester $C_{16}H_{17}NO_2 = C_{12}H_9.NH.C_2H_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureäthylester und p-Amidodiphenyl (ZIMMERMANN). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 95°.

p-Amidodiphenylsulfonsäure $C_{12}H_{11}NSO_3 = NH_2.C_{12}H_8.SO_3H$. *Bildung.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen von 1 Thl. p-Amidodiphenyl mit 4 Thln. Vitriolöl auf 130° (CARNELLEY, SCHLESELMAN, *Soc.* 49, 380). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Schmilzt oberhalb 300° unter Schwärzung. Unlöslich in kaltem Wasser. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Lange Nadeln. Wenig löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln.

2. Basen $C_{13}H_{13}N$.

1. **Amidodiphenylmethan** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NH_2$. a. m-Derivat. *Bildung.* Aus m-Nitrodiphenylmethan mit Sn und HCl (BECKER, *B.* 15, 2092). — Grofse Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 46°.

Acetylderivat $C_{15}H_{15}NO = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 91° (BECKER).

b. p-Derivat. *Bildung.* Bei 8—10stündigem Erhitzen von p-Nitrodiphenylmethan mit Sn und HCl (BASLER, *B.* 16, 2718). — Blumenkohlartige Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 34—35°. Wird von salpetriger Säure in p-Benzylphenol $C_{13}H_{11}.OH$ umgewandelt.

Dimethylamidodiphenylmethan $C_{15}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ s. Dimethylphenylbenzylamin S. 353.

Phenylamidodiphenylmethan $C_{19}H_{17}N = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen von 1 Mol. Benzylchlorid mit 1 Mol. (1 Thl.) Diphenylamin und (1 Thl.) $ZnCl_2$ auf 100° (MELDOLA, *Soc.* 41, 198). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht, dann mit warmem Alkohol gewaschen, hierauf in warmem Anilin gelöst und mit viel Alkohol gefällt. — Pulver. Schmilzt unter vorherigem Erweichen gegen 89°. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2; unlöslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

Phenylbenzylamidodiphenylmethan $C_{26}H_{23}N = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(C_6H_5)(C_7H_7)$ (?).

Bildung. Beim Erhitzen von 2 Mol. Benzylchlorid mit 1 Mol. (1 Thl.) Diphenylamin und (1 Thl.) $ZnCl_2$ auf 110° (MELDOLA). — Gleicht dem Phenylamidodiphenylmethan.

Dibenzylamidodiphenylmethan $C_{27}H_{25}N = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(CH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges von trockenem, salzsaurem Anilin (oder Acetanilid) und Benzylchlorid mit $ZnCl_2$ auf 120° (MELDOLA). — Gleicht dem Phenylamidodiphenylmethan, ist aber in Benzol etwas weniger löslich als dieses. Die Lösung fluorescirt blau.

2. **Benzhydrylamin** $(C_6H_5)_2.CH.NH_2$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht, neben freiem Dibenzhydrylamin und etwas Benzhydrol, bei zweitägigem Stehen von Diphenylbrommethan mit einem Ueberschuss an koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (BALSOHN, FRIEDEL, *Bl.* 33, 587). Die ausgeschiedene feste Masse wird in kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Dibenzhydrylamin, während das Salz des Monobenzhydrylamins gelöst bleibt, welches man durch Ammoniak zerlegt. Bildung aus Benzophenon s. Formylbenzhydrylamin (s. u.). Entsteht auch beim Behandeln von Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2.C:N.OH$, in essigsaurer Lösung, mit Natriumamalgam (GOLDSCHMIDT, *B.* 19, 3233). — Flüssig. Siedep.: 288—289° (LEUCKART, BACH). Zieht begierig CO_2 an. Reagirt stark alkalisch. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 270° (L., B.). — $(C_{13}H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser (B., FR.). Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $2H_2O$ (L., B.). Hält 1 H_2O und bildet goldgelbe, lanzettförmige Nadeln (GOLDSCHMIDT). — Das Carbonat schmilzt bei 91° (L., B.).

Dibenzhydrylamin $C_{26}H_{23}N = [(C_6H_5)_2.CH]_2.NH$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Benzhydrylamin (BALSOHN, FRIEDEL). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Löslich in Benzol; sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Indifferent; unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. Methyljodid und Acetylchlorid wirken bei 100° nicht ein. Liefert ein in Benzol sehr wenig lösliches Pikrat, das (aus Benzol) in kleinen, goldglänzenden Blättchen krystallisirt.

Formylbenzhydrylamin $C_{14}H_{13}NO = (C_6H_5)_2.CH.NH.CHO$. *Bildung.* Bei 4–5stündigem Erhitzen von (1 Thl.) Benzophenon mit $1\frac{1}{2}$ Thln. festem Ammoniumformiat auf 200—250° (LEUCKART, BACH, *B.* 19, 2129). $(C_6H_5)_2CO + 3CHO_2.NH_4 = C_{14}H_{13}NO + (NH_4)_2CO_3 + CO + 2H_2O$. — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Wird von alkoholischer Salzsäure in Ameisensäure und Benzhydrylamin zerlegt.

Benzhydrylharnstoff $C_{14}H_{14}N_2O = (C_6H_5)_2CH.NH.CO.NH_2$. Schmelzp.: 143° (LEUCKART, BACH, *B.* 19, 2130).

3. **Amido-p-Phenyltolyl** $C_{13}H_{11}.NH_2$. *Bildung.* Aus Nitro-p-Phenyltolyl mit Sn und HCl (CARNELLEY, *J.* 1876, 419). — Krystalle. Schmelzp.: 93—97°. — $C_{13}H_{13}N.HCl$. Schmilzt unter Schwärzung bei 280—283°. Sehr schwer löslich.

F. Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-16}.

1. **Amidofluoren** $C_{13}H_{11}N = C_{13}H_9.NH_2$. *Bildung.* Beim Glühen von salzsaurer p-Amidodiphensäure $NH_2.C_{14}H_9O_4$ mit gelöschtem Kalk (STRASBURGER, *B.* 16, 2347). Aus Nitrofluoren mit Sn + HCl (STRASBURGER, *B.* 17, 108). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 124—125°.

Acetylderivat $C_{15}H_{13}NO = C_{13}H_9.NH(C_2H_3O)$. Schmelzp.: 187—188° (STRASBURGER, *B.* 17, 108).

2. **Nitroamidostilben** $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.C_6H_4(NH_2)$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium (STRAKOSCH, *B.* 6, 329). — Purpurrothe Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmelzp.: 229—230°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol; leicht löslich in heifsem Nitrobenzol. — $C_{14}H_{12}N_2O_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Zerfällt, in der Wärme und mit Wasser in Berührung, in HCl und freies Nitroamidostilben.

G. Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-18}.

1. **Anthramin** $C_{14}H_{11}N.C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH\\ \vdots \\ CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidoanthrachinon (aus Anthrachinonsulfonsäure) mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor (H. RÖMER, *B.* 15, 224). Beim Erhitzen von Anthrol $C_{14}H_9(OH)$

mit Alkohol und NH_3 auf 170° oder mit 3 Thln. Acetamid auf 280° (LIEBERMANN, *A.* 212, 57). — *Darstellung.* Man erhitzt Anthrol mit wässerigem Ammoniak (von 25%) auf 200° (LIEBERMANN, BOLLERT, *B.* 15, 852). — Feine, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 236—237° (L.); 238° (R.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Die Lösung in Alkohol fluorescirt grün. Die essigsaure Lösung färbt sich mit einer Spur rauchender Salpetersäure roth. Liefert mit Arsensäure eine königsblaue Schmelze. Unlöslich in Alkalien. Wird von Natriumamalgam zu Anthraminhydrür $C_{14}H_{13}N$ reducirt. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Anthraminlösung scheidet sich ein rother, krystallinischer Niederschlag $C_{28}H_{21}N_3O$ aus (charakteristische Reaktion auf Anthramin). Beim Kochen von Anthramin mit Eisessig entstehen Acetanthramin und Dianthramin. Beim Behandeln mit Kali und $CHCl_3$ wird Methenyldianthraminamidin $C_{29}H_{20}N_2$ gebildet. Beim Erhitzen von Anthramin mit Glycerin, Nitrobenzol und Vitriolöl wird Anthrachinolin $C_{17}H_{11}N$ gebildet. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Glänzende Blättchen, schwer löslich in verdünnter Salzsäure. Die Lösung fluorescirt nicht. Wasser scheidet aus dem Salz freies Anthramin ab. — Das Sulfat ist schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Anthraminhydrür $C_{14}H_{13}N$. *Bildung.* Man kocht eine alkoholische Lösung von Anthramin mit Natriumamalgam, unter bisweiliger Abstumpfung des Natrons durch verdünnte Essigsäure (LIEBERMANN, BOLLERT, *B.* 15, 853). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter Weichwerden unterhalb 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Verhält sich gegen Arsensäure wie Anthramin. Liefert mit Schwefelsäure eine Sulfonsäure. Färbt sich an der Luft sehr bald fleischfarben oder gelblich. — $C_{14}H_{13}N.HCl$. Schwer lösliche, glänzende Nadeln.

Dimethylanthramin $C_{16}H_{15}N = C_{14}H_9.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trimethylanthrammoniumoxydhydrat auf 120—130° (BOLLERT, *B.* 16, 1637). $C_{14}H_9.N(CH_3)_3.OH = C_{16}H_{15}N + CH_3.OH$. Der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. — Goldglänzende, dünne Blättchen. Schmelzp.: 155°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol mit grüner Fluorescenz. — Das salzsaure Salz bildet glänzende Blättchen, welche durch Wasser zersetzt werden. — $(C_{16}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Niederschlag.

Trimethylanthrammoniumjodid $C_{17}H_{18}NJ = C_{14}H_9N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Aus Anthramin, überschüssigem Methyljodid und etwas Methylalkohol bei 100° (BOLLERT). Das Produkt wird mit viel Wasser ausgekocht und aus der Lösung, durch NH_3, Methyl- und Dimethylanthramin ausgeschieden. — Gelbliche, flache Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 215°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Die stark verdünnte Lösung fluorescirt schwach blau. Wird von Kalilauge nicht angegriffen.

Die aus dem Jodid durch AgO abgeschiedene freie Base reagirt stark alkalisch. Ihre wässerige Lösung zersetzt sich, schon bei dem Abdampfen auf dem Wasserbade, in Dimethylanthramin und Holzgeist. — $(C_{17}H_{18}NCl)_2.PtCl_4$. Schwachgelber, krystallinischer Niederschlag.

Dianthramin $C_{28}H_{19}N = NH(C_{14}H_9)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Acetylanthramin, beim Kochen von Anthramin mit Eisessig. Durch überschüssigen Eisessig wird das Acetylderivat in Lösung erhalten und das ungelöste Dianthramin mit Alkohol ausgekocht (BOLLERT, *B.* 16, 1636). — Kleine, glänzende Blättchen. Schmilzt nicht bei 320°. Sehr wenig löslich in Lösungsmitteln. Löslich in Vitriolöl mit blaugrüner Farbe. Giebt mit Isoamylnitrit ein Nitrosoderivat.

Methenyldianthraminamidin $C_{29}H_{20}N_2 = CH(N.C_{14}H_9).NH(C_{14}H_9)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anthramin $C_{14}H_9.NH_2$ mit $CHCl_3$ und alkoholischer Kalilauge (BOLLERT, *B.* 16, 1639). — Braungelb, nicht krystallinisch. Leicht löslich in heifsem Alkohol. Spaltet, beim Erwärmen mit stark verdünnter H_2SO_4, Ameisensäure ab.

Formanthramin $C_{15}H_{11}NO = C_{14}H_9.NH(CHO)$. *Bildung.* Aus Anthramin und Ameisensäure bei 100° (BOLLERT, *B.* 16, 1640). — Gelbgrüne, undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 242°. Schwer löslich in heifsem Alkohol mit blauer Fluorescenz. Wird von Kalilauge sehr schwer angegriffen.

Acetylanthramin $C_{16}H_{13}NO = C_{14}H_9.NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Kochen von Anthramin mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, *A.* 212, 61). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 240°. Löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz. Liefert, beim Kochen mit CrO_3 und Eisessig, Acetylamidoanthrachinon.

Verbindung $C_{28}H_{21}N_3O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Anthramin oder beim Kochen dieser Lösung mit Isoamylnitrit (BOLLERT, *B.* 16, 1638). $2C_{14}H_9.NH_2 + HNO_2 = C_{28}H_{21}N_3O + H_2O$. — Rothe Krystalle. Schmelzp.: 250°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, leichter in Fuselöl und CS_2. Wird von Kalilauge und verdünnten Säuren nicht angegriffen. Bei der Einwirkung von $SnCl_2$ wird Anthramin zurückgebildet.

2. Amidophenanthrene $C_{14}H_{11}N = C_{14}H_9.NH_2$ (G. SCHMIDT, *B.* 12, 1156).

1. *α*-**Amidophenanthren.** *Darstellung.* Durch Behandeln von *α*-Nitrophenanthren mit alkoholischem Schwefelammonium. — Kleine, gelbliche Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Körnig, undeutlich krystallinisch. Schwer löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Pulver, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2. *β*-**Amidophenanthren.** *Darstellung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von *β*-$C_{14}H_9(NO_2)$ mit Zinn und Salzsäure. — Kleine, glänzende Blättchen. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Körnig-krystallinische Masse; schwer löslich in Wasser.

3. *γ*-**Amidophenanthren.** *Darstellung.* Aus *γ*-$C_{14}H_9(NO_2)$ und alkoholischem Schwefelammonium. — Aehnelt dem *α*- und *β*-Amidophenanthren. — $C_{14}H_{11}N.HCl$. Gelbliche Schüppchen (aus schwach angesäuertem Weingeist). Ist das beständigste der drei isomeren salzsauren Amidophenanthrene.

H. Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22}.

1. Amidopyren $C_{16}H_{11}N = C_{16}H_9.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitropyren mit Zinn und Salzsäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 582). — Glänzende, quadratische Blättchen (aus wässerigem Alkohol), die sich auf dem Filter zu bronzefarbigen, metallglänzenden Häuten zusammenlegen. Schmelzp.: 116°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die Lösungen in Alkohol und Säuren zeigen eine blaue Fluorescenz, die um so stärker hervortritt, je verdünnter die Lösungen sind. Eine alkoholische Lösung des salzsauren Salzes färbt Fichtenholzspähne intensiv roth. $C_{16}H_{11}N.HCl$. Nadeln. — $(C_{16}H_{11}N)_2.H_2SO_4$ (bei 100°). Hell pistaziengrünes Pulver aus mikroskopischen, quadratischen Blättchen bestehend.

2. Derivate des Triphenylmethans.

1. **Amidotriphenylmethan** $C_{19}H_{17}N = (C_6H_5)_2CH.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Durch 15—20stündiges Erhitzen von 10 Thln. Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit 7 Thln. salzsaurem Anilin und 8—10 Thln. Chlorzink auf 150° (O. FISCHER, ROSER, *A.* 206, 155). — Prismen oder Blättchen (aus Aether oder Ligroïn). Krystallisirt aus Benzol, mit Benzol verbunden, in Nadeln. Schmelzp.: 83—84°. Schwache Base. Die Salze sind in kaltem Wasser, sowie in Alkohol, schwer löslich. — $C_{19}H_{17}N.HCl$. — $(C_{19}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver, schwer löslich in siedendem Wasser.

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{17}N + C_6H_6$. Lange Nadeln.

Dimethylamidotriphenylmethan $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Base $C_{17}H_{21}N_2$, beim Erwärmen von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2.CCl_2$ mit Dimethylanilin (PAULY, *A.* 187, 209). Beim Erhitzen gleicher Theile Benzhydrol und Dimethylanilin mit P_2O_5 auf 150° (O. FISCHER, *A.* 206, 113). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in Aether, CS_2 und $CHCl_3$, etwas schwerer in Alkohol. Giebt mit Oxydationsmitteln keine Farbstoffe. Schwache Base; verbindet sich nicht mit Essigsäure. — $C_{21}H_{21}N.HCl$. Dickflüssiges Oel (P.). — Auch das Sulfat und Nitrat sind ölig. — $(C_{21}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol (P.).

Jodmethylat $C_{19}H_{15}N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Amidotriphenylmethan mit Methyljodid und Holzgeist auf 110°; aus Dimethylamidotriphenylmethan und Methyljodid (FISCHER, ROSER). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 184—185°.

2. **Triphenylmethylamin** $C(C_6H_5)_3.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung von Triphenylbrommethan $C(C_6H_5)_3Br$ in Benzol (ELBS, *B.* 16, 1276; HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* 17, 741) oder in ein. auf 130° erwärmtes, Gemisch aus gleichen Theilen Naphtalin und Triphenylchlormethan (dargestellt aus Triphenylcarbinol und PCl_5) (NAUEN, *B.* 17, 442). — *Darstellung.* Man leitet ½ Stunde lang trockenes Ammoniakgas in eine Lösung von Triphenylbrommethan in Benzol und dann Wasserdampf. Das Benzol destillirt ab und der Rückstand wird aus Aether umkrystallisirt (ELBS, *B.* 17, 702). Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102° (N.), 103° (H., S.), 105° (E.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, CS_2, Benzol und Ligroïn; unlöslich in Wasser. Destillirt nicht unzersetzt. Zerfällt, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in Acetamid und Triphenylcarbinol. Auch beim Kochen mit verdünnten Säuren, beim Behandeln mit salpetriger Säure oder beim Fällen der Lösung der Base in koncentrirten Säuren mit Wasser entsteht Triphenylcarbinol. Das salzsaure Salz liefert mit Kaliumcyanat freies Triphenylamido-

methan. Mit CS_2 konnte kein Thioharnstoff gebildet werden (H., S.). Verbindet sich mit Brom und Jod direkt, während Chlor Triphenylcarbinol erzeugt. — Das Hydrochlorid krystallisirt in Nadeln, die bei 244° schmelzen (E.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (E.). — $(C_{19}H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4 + 7^1/_2H_2O$ (H., S.). Grofse, flache, orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (E.). — $C_{19}H_{17}N.Br_2$. Scheidet sich beim Stehen einer mit Brom versetzten Lösung der Base in $CHCl_3$ aus (H., S.). — Kleine dunkelgelbe bis rothe Krystallkörner. Unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in Benzol. Leicht löslich in Alkohol; beim Erwärmen der Lösung wird Triphenylamidomethan gebildet. — $C_{19}H_{17}NJ_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung der Base in $CHCl_3$ mit einer Jodlösung (H., S.). — Lange, dunkelrothe, durchsichtige Prismen. Schwer löslich in $CHCl_3$, etwas leichter in CS_2, fast gar nicht in Ligroïn. Ziemlich beständig. Giebt an Quecksilber alles Jod ab, ebenso beim Lösen in Alkohol. — $(C_{19}H_{17}NJ)_2.J_5$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer Lösung der Base in CS_2 mit einer Jodlösung (H., S.). — Kupferglänzende, schwarze Säulen und Tafeln. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in warmem Schwefelkohlenstoff. Giebt an Silber alles Jod ab. — Das Oxalat krystallisirt aus Alkohol in Körnern. Schmelzp.: 253° (ELBS, *B.* 17, 702). Sehr schwer löslich in warmem Alkohol.

Methylamidotriphenylmethan $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_3.CNH(CH_3)$. *Bildung.* Beim Einleiten von Methylamingas in eine heifse Benzollösung von Triphenylbrommethan (HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* 17, 745). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. — $(C_{20}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gelbe, prismatische Krystalle. — $(C_{20}H_{19}N)_2.J_7$. Scheidet sich bei eintägigem Stehen einer Lösung der Base in CS_2 mit einer Lösung von J in CS_2 aus. — Blauschwarze, metallglänzende Nadeln (H., S., *B.* 17, 751).

Dimethylamidotriphenylmethan $C_{21}H_{21}N = (C_6H_5)_3.C.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Dimethylamingas in eine erwärmte Benzollösung von Triphenylbrommethan (HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* 17, 746). — Grofse, salmiakähnliche Aggregate (aus kalter Ligroïnlösung). Schmelzp.: 97°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Liefert ein sehr unbeständiges Jodadditionsprodukt. — $(C_{21}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag.

Phenylamidotriphenylmethan $C_{25}H_{21}N = (C_6H_5)_3.C.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Benzollösung von Triphenylbrommethan mit Anilin (ELBS, *B.* 17, 703; HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* 17, 746). — Hexagonale Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 144,5° (H., S.); 146° (E.). Sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Aether und Ligroïn, sehr leicht in $CHCl_3$ und CS_2. Die Salze sind äufserst unbeständig; schon beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Benzollösung der Verbindung fällt salzsaures Anilin aus. Versetzt man eine Lösung der Verbindung in CS_2 mit Brom, so fällt Dibromanilinhydrobromid aus. Isoamylnitrit liefert ein Nitrosoderivat. Mit Pyroschwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure.

Nitrosoderivat $C_{25}H_{20}N_2O = (C_6H_5)_3.C.N(NO).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Phenylamidotriphenylmethan mit überschüssigem Isoamylnitrit (ELBS, *B.* 17, 704). — Prismen. Ist im völlig reinen Zustande luftbeständig und schmilzt, bei langsamem Erwärmen, gegen 156° unter starkem Aufschäumen. Fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Versetzt man eine Benzollösung mit $PtCl_4$ so fällt Diazobenzolsalz nieder, indem gleichzeitig Triphenylcarbinol entsteht. — $2(C_6H_5)_3.CN(NO).C_6H_5 + PtCl_4 + 2HCl = (C_6H_5.N_2Cl)_2.PtCl_4 + 2(C_6H_5)_3.C.OH$.

Sulfonsäure $C_{25}H_{21}NS_4O_{12} = (SO_3H.C_6H_4)_3C.NH.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Triphenylamidomethan mit $H_2S_2O_7$ bei höchstens 60° (ELBS, *B.* 17, 704). — Die freie Säure und ihre Salze sind äufsert leicht löslich in Wasser. Behandelt man eine Lösung des Baryumsalzes mit salpetriger Säure, so fällt alles Baryum als $BaSO_4$ aus. — $Ba_2.C_{25}H_{17}NS_4O_{12}$ (bei 100°). Wird aus der koncentrirten wässerigen Lösung, durch Alkohol, als Krystallpulver gefällt. — $Cu_2.C_{25}H_{17}NS_4O_{12}$. Moosgrüne, blumenkohlartige Masse.

Benzylamidotriphenylmethan. *Bildung.* Das Hydrochlorid $(C_6H_5)_3.C.NH(C_7H_7).HCl$ entsteht aus Amidotriphenylmethan und Benzylchlorid (ELBS, *B.* 17, 703). — Die freie Base krystallisirt in Prismen. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{19}H_{15}.NH(C_7H_7).HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 249°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Toluidotriphenylmethan $C_{26}H_{23}N = (C_6H_5)_3.C.NH.C_6H_4(CH_3)$. 1. o-Toluidoderivat. *Bildung.* Beim Versetzen einer Benzollösung von Triphenylbrommethan mit o-Toluidin (O. WITTICH, *B.* 17, 705). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 142°.

2. p-Toluidoderivat. *Bildung.* Aus p-Toluidin und Triphenylbrommethan (WITTICH, *B.* 17, 706). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 177°.

Nitrosoderivat $C_{26}H_{22}N_2O = (C_6H_5)_3.C.N(NO).C_6H_4(CH_3)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von p-Toluidotriphenylmethan mit überschüssigem Isoamylnitrit (WITTICH, *B.* 17, 706). — Grofse, flache, gelbliche Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 145—148°. Schwer oder unlöslich in Lösungsmitteln.

Acetamidotriphenylmethan $C_{21}H_{19}NO = (C_6H_5)_3.C.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Amidotriphenylmethan mit Essigsäureanhydrid (HEMILIAN, SILBERSTEIN, *B.* 17, 744). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 207—208°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, schwieriger in Alkohol.

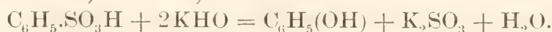
3. Triphenylamidoäthan $C_{20}H_{19}N = (C_6H_5)_3.C.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung des Nitrils $(C_6H_5)_3.C.CN$ mit Zink und Salzsäure (ELBS, *B.* 17, 700). — Krystalle. Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. — $C_{20}H_{19}N.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 247°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

VI. Phenole mit einem Atom Sauerstoff.

A. Phenole $C_nH_{2n-6}O = C_nH_{2n-7}.OH$.

Als Phenole bezeichnet man diejenigen Hydroxylderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe, welche die OH-Gruppe im Kern enthalten. Sie entstehen aus den Kohlenwasserstoffen:

1. Beim Schmelzen der Sulfonsäuren derselben mit überschüssigem Kali (KEKULÉ; WÜRTZ; DUSART, *Z.* 1867, 299—301).



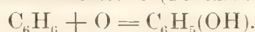
$$C_6H_5.SO_3H + 2KHO = C_6H_5(OH) + K_2SO_3 + H_2O.$$

2. Beim Behandeln der Amidoderivate mit wässeriger salpetriger Säure:



$$C_6H_5.NH_2 + HNO_2 = C_6H_5N.N.OH + H_2O = C_6H_5.OH + N_2 + H_2O.$$

3. durch direktes Einleiten von Sauerstoff in die, mit etwas Chloraluminium versetzten und zum Kochen erhitzten, Kohlenwasserstoffe (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 31, 463).



$$C_6H_6 + O = C_6H_5(OH).$$

Da die im Kerne der Haloïdderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe befindlichen Haloïde aufserordentlich fest gebunden sind, so gelingt ein direkter Austausch derselben gegen Hydroxyl nur sehr schwer, am leichtesten noch, wenn negative Elemente oder Radikale (NO_2) sich neben den Haloïden befinden (vgl. Substitutionsprodukte der Phenole S. 430). Doch ist es gelungen durch Erhitzen von Brombenzol mit Natriummethylat auf 220° Phenol und Methylphenyläther zu erhalten. p-Dibrombenzol wird von $CH_3O.Na$ schon bei 150° angegriffen unter Bildung von $C_6H_4Br.OH$ und $C_6H_4Br.OCH_3$. Das symmetrische Tribrombenzol $C_6H_5Br_3$ liefert mit CH_3ONa, sogar schon bei 120°, $C_6H_3Br_2.OH$.

4. Viele Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ zerfallen, beim Erhitzen mit Baryt oder auch mit HCl, HBr oder HJ, in CO_2 und Phenole: $C_7H_6O_3 = CO_2 + C_6H_6O$.

5. Die Homologen des Phenols können aus diesem selbst dargestellt werden. Erhitzt man z. B. ein Gemenge von Isobutylalkohol und Phenol mit $ZnCl_2$, so entsteht Isobutylphenol (LIEBMANN, *B.* 14, 1843). $C_4H_9.OH + C_6H_5.OH = C_4H_9.C_6H_4.OH + H_2O$.

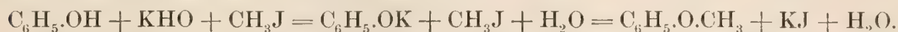
Phenol C_6H_6O und Kresol C_7H_8O entstehen bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen; Thymol $C_{10}H_{14}O$ ist ein natürlich vorkommendes Phenol.

Darstellung der Phenole aus den Basen s. o-Kresol.

Der Wasserstoff des Hydroxyls kann in den Phenolen durch Metalle, Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Die Phenole verhalten sich in vielfacher Hinsicht den Alkoholen ähnlich und nähern sich den Säuren nur durch die gröfsere Beständigkeit ihrer, in Wasser gröfstentheils sehr leicht löslichen, Metallsalze. Mit Ammoniak bilden die Phenole keine beständigen Salze, doch verbinden sich (ein- und mehratomige) Phenole mit Anilin. Gegen lösliches Anilinblau verhalten sich Alkohole indifferent, Phenole aber wie einbasische Säuren, d. h. beim Versetzen von Phenol mit Alkali tritt eine Rothfärbung des Anilinblau nur dann ein, wenn 1 Mol. Alkali auf 1 Mol. Phenol $C_nH_{2n-6}O$ (oder 2 Mol. Alkali auf 1 Mol. eines zweiatomigen Phenols) verbraucht ist (ENGEL, *A. ch.* [6] 8, 568). Das Hydroxyl ist in den Phenolen, weil im Kern befindlich, viel fester gebunden als in den Alkoholen. Die Phenole verbinden sich z. B. nicht mit HCl zu

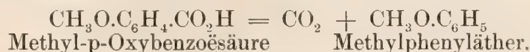
Chloriden und bei der Einwirkung von H_2SO_4 entstehen beständige Sulfonsäuren $OH.C_6H_4.SO_3H$. Analoga der Aetherschwefelsäure entstehen bei der Einwirkung von $K_2S_2O_7$ auf Lösungen der Phenole in Kali.

Die Alkylderivate der Phenole gewinnt man durch Behandeln der Phenole mit 1 Mol. Aetzkali und 1 Mol. Alkyljodid:



$$C_6H_5.OH + KHO + CH_3J = C_6H_5.OK + CH_3J + H_2O = C_6H_5.O.CH_3 + KJ + H_2O.$$

Eine zweite Bildungsweise besteht in dem Zerlegen der Alkylderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Glühen mit Baryt:



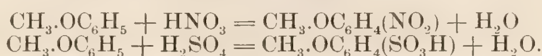
$$\underset{\text{Methyl-p-Oxybenzoësäure}}{CH_3O.C_6H_4.CO_2H} = CO_2 + \underset{\text{Methylphenyläther.}}{CH_3O.C_6H_5}$$

Bei der Zersetzung der Diazosalze durch Alkohol entstehen oft, neben Kohlenwasserstoffen, Aether der Phenole:



$$(CH_3)_3.C_6H_2.N_2.HSO_4 + C_2H_5.OH = (CH_3)_3.C_6H_2.OC_2H_5 + H_2SO_4 + N_2.$$

Die Alkylderivate der Phenole entsprechen den gemischten Aethern der Fettreihe. Wie Diese werden sie durch Kochen mit Kali nicht gespalten, wohl aber durch HBr oder HJ. Gegen Chlor, Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxydationsmittel verhalten sie sich wie aromatische Kohlenwasserstoffe.



$$CH_3.OC_6H_5 + HNO_3 = CH_3.OC_6H_4(NO_2) + H_2O$$
$$CH_3.OC_6H_5 + H_2SO_4 = CH_3.OC_6H_4(SO_3H) + H_2O.$$

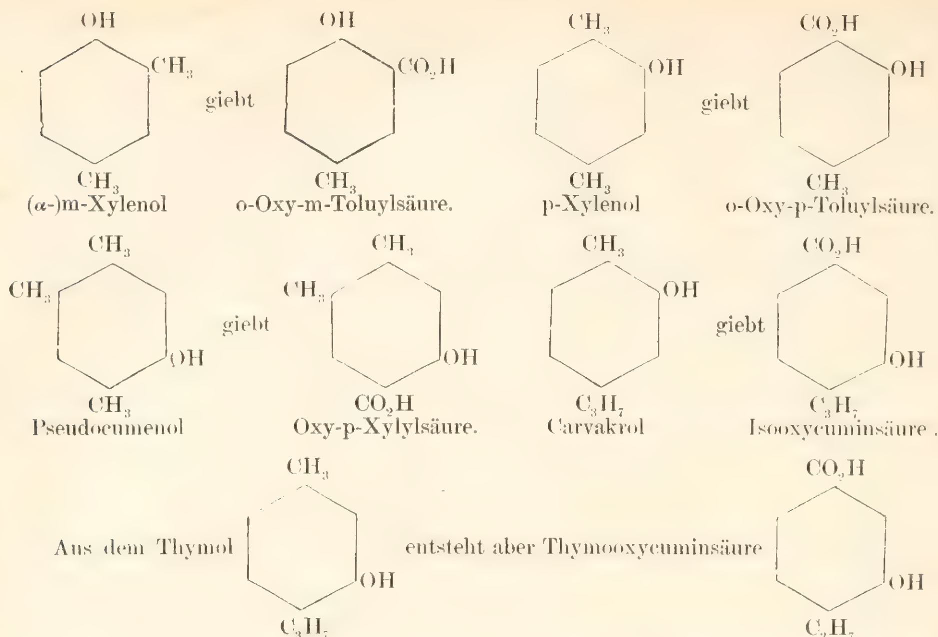
Beim Erhitzen, im Rohr, auf 360—400° zerfallen die Alkylderivate der Phenole in freie Phenole und Kohlenwasserstoffe (BAMBERGER, *B.* 19, 1819). $C_6H_5.OC_2H_5 = C_6H_5.OH + C_2H_4$.

Die Phenole verbinden sich, analog den Alkoholen, mit unorganischen und organischen Säuren. Nur mit Ameisensäure gehen die Phenole direkt keine Verbindung ein. Die Verbindungen der Phenole mit (sauerstoffhaltigen) Säuren erhält man am besten bei der Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden auf Phenole. [Ein Zusatz von Zinkpulver oder $ZnCl_2$ zu dem Gemenge von Phenol und Säurechlorid beschleunigt aufserordentlich die Esterbildung (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 69)]. Noch leichter erfolgt die Bildung von Phenolestern, wenn man dem Gemenge von Phenol und ein- oder zweibasischer Säure allmählich $POCl_3$ hinzufügt (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 62). Durch Alkalien werden diese Verbindungen verseift.

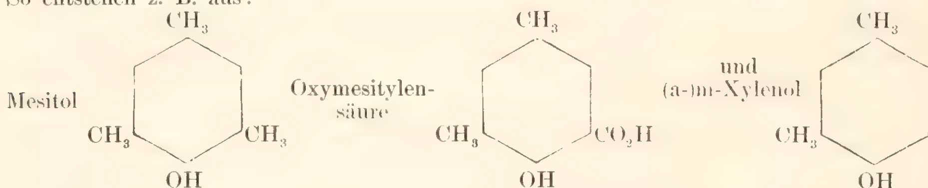
Im hohen Grade charakteristisch für die Phenole ist die Leichtigkeit, mit welcher aus ihnen Substitutionsprodukte dargestellt werden können. Nitrophenol bildet sich z. B. schon bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Phenol, während Kohlenwasserstoffe nur von koncentrirter Salpetersäure nitrirt werden. So grofs ist das Vermögen der Phenole, Substitutionsprodukte zu bilden, dass das Nitrophenol sich leicht chloriren und bromiren lässt, währenddem Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe oder der Säuren nur schwer von Chlor angegriffen werden. (Das Umgekehrte, d. h. das Nitriren von Chlor- oder Bromderivaten gelingt sehr leicht.)

Nähern sich daher die Phenole in mancher Hinsicht den Alkoholen, so entfernen sie sich von diesen wieder dadurch, dass heftige Oxydationsmittel, wie Chlor und Salpetersäure, nicht oxydirend, sondern substituirend einwirken. Eine glatte Oxydation, z. B. durch CrO_3, der freien Phenole gelingt überhaupt nicht. Zwar absorbiren die Phenole, in Gegenwart von Alkalien, direkt Sauerstoff, auch reduciren sie (namentlich die mehratomigen Phenole) die Lösungen der edlen Metalle, aber diese und ähnliche Oxydationsvorgänge sind komplicirt. Es treten Kondensationen ein, und die Produkte scheinen der Chinonreihe anzugehören. Es wird offenbar bei den Phenoloxydationen das Hydroxyl zunächst in Mitleidenschaft gezogen. Und in der That, ersetzt man den Wasserstoff des Hydroxyls durch ein Alkyl, so verhält sich das Produkt — der Phenolalkyläther — gegen Oxydationsmittel (CrO_3) wie ein Kohlenwasserstoff, d. h. es wird nur die (direkt durch Kohlenstoff an den Kern gebunden) Seitenkette oxydirt. $CH_3.C_6H_4.OCH_3 + O_3 = CO_2H.C_6H_4.OCH_3 + H_2O$. Die Oxydation der freien Phenole gelingt aber durch Schmelzen mit Kali. Aus p-Kresol entsteht auf diese Weise p-Oxybenzoësäure. $OH.C_6H_4.CH_3 + KHO + H_2O = OH.C_6H_4.CO_2K + H_6$. Aus Xylenol $OH.C_6H_3(CH_3)_2$ entsteht erst eine einbasische Säure $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ und dann eine zweibasische Säure $OH.C_6H_3(CO_2H)_2$.

Beim Schmelzen der Homologen des Phenols mit Kali werden in der Regel zunächst diejenigen Seitenketten oxydirt, welche sich neben dem Hydroxyl befinden.



Dabei können aber die gebildeten Säuren gleich weiter zerlegt werden und CO_2 verlieren. So entstehen z. B. aus:



Eine glatte Oxydation der Homologen des Phenols erfolgt durch Erwärmen der sauren Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester der Phenole mit einer alkalischen Chamäleonlösung (Heymann, Königs, *B.* 19, 705, 3304). $CH_3.C_6H_4.O.SO_2.OK + O_3 = CO_2H.C_6H_4.OH + KHSO_4$. Die Darstellung der sauren Schwefelsäureester erfolgt wie bei der Phenylschwefelsäure $(C_6H_5).HSO_4$ angegeben. Die sauren Phosphorsäureester erhält man durch Erwärmen von (1 Mol.) Phenol mit (1 Mol.) $POCl_3$, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Man zerlegt dann das Produkt, unter Abkühlen, durch Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit etwas Wasser gewaschen und dann mit einer Lösung von K_2CO_3 geschüttelt. Beim Verdunsten der wässerigen Schicht krystallisirt das Kaliumsalz des sauren Phosphates, welches man aus Alkohol umkrystallisirt. Im Aether gelöst bleibt der etwa gebildete neutrale Phosphorsäureester.

Durch P_2O_5 werden aus einigen Phenolen Alkylene abgespalten. $C_2H_5.C_6H_4.OH = C_2H_4 + C_6H_5OH$. $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).OH = C_3H_6 + CH_3.C_6H_4.OH$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O$ entstehen aus den Amidoderivaten der Carbüre C_nH_{2n-6} und können wieder in diese Basen zurückverwandelt werden, wenn man sie mit trockenem Chlorzinkammoniak (gebildet durch Sättigen von trockenem Chlorzink mit Ammoniakgas) auf 200—300° erhitzt (Merz, Weith, *B.* 13, 1298). $C_6H_5.OH + NH_3 = C_6H_5.NH_2 + H_2O$.

Aus Phenolsalzen und Chlorameisensäureestern entstehen gemischte Carbonate, die beim Erhitzen, im Rohr auf 300°, in einfache Carbonate zerfallen. I. $C_6H_5.ONa + ClCO_2.C_2H_5 = C_6H_5O.CO.OC_2H_5 + NaCl$. — II. $2C_6H_5O.CO.OC_2H_5 = CO_3(C_2H_5)_2 + CO_3(C_6H_5)_2$.

In höherer Temperatur und bei Gegenwart von Kali oder Natron verbinden sich die Phenole mit CO_2 zu Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$. Dieselbe Reaktion erfolgt beim Behandeln eines Gemenges von Phenol und Chlorkohlenstoff CCl_4 mit Natron. Wendet man hierbei Chloroform statt CCl_4 an, so entstehen die Aldehyde der Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_2$. $C_6H_5.OH + CHCl_3 + 3NaOH = OH.C_6H_4.COH + 3NaCl + 2H_2O$.

Statt die Phenole mit Natron im Kohlensäurestrome zu erhitzen, kann man auch direkt die Phenole mit $NH_4.HCO_3$, $KHCO_3$ oder $NaHCO_3$ erhitzen. Die Reaktion gelingt sowohl bei einatomigen wie mehratomigen Phenolen, nur müssen in diesem Falle zwei Hydroxyle in der m-Stellung vorhanden sein (Kostanecki, *B.* 18, 3203). Die gebildeten Monocarbonsäuren können, bei weiterem Erhitzen mit Alkali, im Kohlensäurestrome, noch ein und sogar zwei Moleküle CO_2 aufnehmen.

Eine allgemeine Reaktion der Phenole besteht darin, dass ihre wässerigen Lösungen mit neutralem Eisenchlorid eine blaue, grüne, rothe oder rothviolette Färbung zeigen. Die Färbung wird nur durch die Gegenwart des Hydroxyls bewirkt. Ist der Wasserstoff darin durch Radikale vertreten, so tritt keine Färbung ein. Die Nitroderivate der Phenole zeigen die Reaktion entweder gar nicht oder in vermindertem Grade. Dafür tritt die Färbung bei manchen Carboxylderivaten der Phenole (d. h. den Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$) auf (z. B. bei Salicylsäure $OH.C_6H_4.CO_2K$) (H. Schiff, *A.* 159, 164).

Die Homologen und Analogen des Phenols (Thymol, Naphtol) werden durch Eisenchlorid oxydirt, indem dieses wasserstoffentziehend wirkt.



$$2\,C_{10}H_{13}.OH + 2\,FeCl_3 = C_{20}H_{24}(OH)_2 + 2\,FeCl_2 + 2\,HCl.$$

Eine gleiche Umwandlung — Bildung von Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$ aus Phenol — gelingt beim Phenol nur durch Schmelzen desselben mit Kali.

Schüttelt man Phenol mit koncentrirter Schwefelsäure, der vorher 5 % festes Kaliumnitrit zugesetzt sind, so färbt sich die Lösung braun, dann grün und zuletzt sehr bald blau. Diese Reaktion zeigen Phenol, Kresol, Thymol und mehratomige Phenole, wie Orcin, Resorcin, Phloroglucin (Liebermann, *B.* 7, 248, 806, 1098).

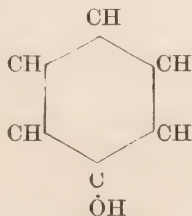
Bei der Einwirkung von PCl_5 auf Phenole entstehen die Chlorderivate der Carbüre C_nH_{2n-6}. — $C_6H_5.OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl$. Die Ausbeute an Chlorbenzol C_6H_5Cl bleibt aber weit hinter der Theorie zurück, da gleichzeitig grofse Mengen von Phosphorsäurephenolestern gebildet werden. Auf Phenolester der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ wirkt PCl_5 unter Bildung von gechlorten Aethern (Michael, *B.* 19, 845). $CH_3.CO_2.C_6H_5 + 3\,PCl_5 = CCl_2 : CCl.O.C_6H_5 + POCl_3 + 2\,PCl_3 + 3\,HCl$.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Phenole tritt kein einfacher Austausch des Sauerstoffes gegen Schwefel ein. Phenol liefert hierbei Thiophenol $C_6H_5.SH$, aber zugleich viel Nebenprodukte. Bei der Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Phenole tritt wesentlich Reduktion zu Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} ein (Geuther, *A.* 221, 59). $8\,C_6H_5.OH + P_2S_3 = 2\,C_6H_6 + 2\,PO_4(C_6H_5)_3 + 3\,H_2S$. Bei der Zerlegung von Essigsäurephenylester durch Kaliumsulfhydrat wird kein Thiophenol gebildet. Die Umsetzung erfolgt vielmehr nach der Gleichung:



$$C_6H_5.O.C_2H_3O + KHS = C_6H_5.OH + C_2H_3O.SK.$$

Der an C_6H_5 gebundene Sauerstoff bleibt also, bei der Zerlegung, mit der Phenylgruppe verbunden. Stellt man die Phenole den Alkoholen an die Seite, so scheint es angezeigt, die Phenole als den tertiären Alkoholen analoge Körper zu betrachten. In Diesen ist das Hydroxyl mit einem nicht hydrogenisirten Kohlenstoffatom verbunden, und ganz so ist auch das HO in Phenol gelagert:

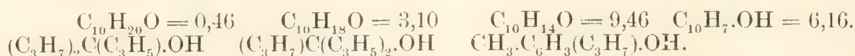


Wie die Phenole unterliegen auch die tertiären Alkohole keiner so glatten, direkten Oxydation, wie die primären und sekundären Alkohole (s. oben).

Ester der Phenole siehe S. 426. Die Ester setzen sich leicht um mit Natriummercaptiden unter Bildung von Thiosäureestern $C_2H_3O.OC_6H_5 + C_2H_5.SNa = C_2H_3O.S.C_2H_5 + C_6H_5.ONa$.

Eine Anlogie zwischen Phenolen und tertiären Alkoholen hat Menschutkin (*A.* 197, 220) bei der Aetherifikation der Phenole nachgewiesen. Erhitzt man Phenole mit Essigsäure auf 155°, so verläuft die Bildung der Essigsäureester durchaus wie bei den tertiären Alkoholen. Die absolute Anfangsgeschwindigkeit der Aetherifikation ist bei den Phenolen ebenso unbedeutend (0,55—1,45), wie bei den tertiären Alkoholen. Der Grenzwerth ist gering (Phenol = 8,64; Thymol = 9,46), ganz wie bei den tertiären Alkoholen, bei denen der geringe Grenzwerth gerade einen charakteristischen Unterschied der tertiären

von den primären und sekundären Alkoholen bildet. Man kann die Phenole geradezu wie (ungesättigte) tertiäre Alkohole betrachten. Bei den ungesättigten tertiären Alkoholen steigt der Grenzwerth der Aetherifikation in dem Maſse, wie die einzelnen Alkohole sich von den gesättigten Alkoholen entfernen. Die Phenole schlieſsen sich dieser Regelmäſsigkeit vollkommen an:



$C_{10}H_{20}O = 0{,}46$ $C_{10}H_{18}O = 3{,}10$ $C_{10}H_{14}O = 9{,}46$ $C_{10}H_7.OH = 6{,}16.$
$(C_3H_7)_2C(C_3H_5).OH$ $(C_3H_7)C(C_3H_5)_2.OH$ $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).OH.$

In einem Punkte unterscheiden sich die Phenole durchaus von den tertiären Alkoholen. Diese werden durch wasserentziehende Mittel leicht in Alkylene und Wasser gespalten. Nichts Aehnliches geschieht bei den Phenolen. Thymol wird z. B. von P_2O_5 wie folgt gespalten: $CH_3.C_6H_3(C_3H_7)OH = C_3H_6 + CH_3.C_6H_4(OH)$.

Den Phenolen kann direkt Sauerstoff entzogen werden. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen sie in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über (Baeyer, *A.* 140, 295). $C_6H_5(OH) - O = C_6H_6$. — Methylphenyläther $CH_3O.C_6H_5$ wird aber durch Zinkstaub nicht reducirt.

Substitutionsprodukte der Phenole s. Chlorphenol (S. 430) und Amidophenol (s. d.).

Kondensationsprodukte aus ein- oder mehratomigen Phenolen und Aepfelsäure (s. Bd. I, 640). In Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln verbinden sich die Phenole mit Aldehyden $2C_6H_5.OH + CH_3.CHO = CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2 + H_2O$ (vgl. Baeyer, *B.* 5, 26). Phenole (mehratomige, sowohl wie einwerthige) gehen leicht Kondensationen mit aromatischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ und $C_nH_{2n-8}O_3$ ein. Es werden hierbei Oxyketone gebildet. $C_6H_5.OH + C_6H_5.COCl = OH.C_6H_4.CO.C_6H_5 + HCl$; $C_6H_5.OH + OH.C_6H_4.CO_2H = OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.OH + H_2O$ (s. Ketone $C_nH_{2n-16}O$).

Phenole und Benzotrichlorid s. S. 36.

Phenole und Diazoverbindungen (s. d.).

Viele Phenole (ein- und mehratomige) wirken stark giftig. Ersetzt man aber in ihnen das Hydroxyl durch die Gruppe SO_4H, so werden die giftigen Eigenschaften bedeutend abgeschwächt. Phenylschwefelsäure $C_6H_5O.SO_2.OH$ ist viel weniger giftig als Phenol, Resorcindischwefelsäure $C_6H_4(O.SO_2.OH)$ viel weniger als Resorcin (Stolnikow, *H.* 8, 281).

1. Phenol (Carbolsäure) $C_6H_6O = C_6H_5.OH$. *Vorkommen.* Im Bibergeil (Castoreum) in sehr kleiner Menge (Wöhler, *A.* 67, 360). Im Kuhharne (Städeler, *A.* 77, 18). Normaler Menschenharn hält im Liter 4 mg Phenol (Munk, *B.* 9, 1596); in pathologischem Harn steigt der Phenolgehalt bis auf 1,5575 g im Liter, und dieser hohe Phenolgehalt fällt stets zusammen mit hohem Indikangehalt (Salkowski, *B.* 9, 1595). Das Phenol ist im Harn als Phenylschwefelsäure $(C_6H_5).HSO_4$ enthalten (Baumann, *B.* 9, 54, 1389, 1715). — *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen, Knochen, daher im Holztheer (Reichenbach, *Schweigger Journ.* 66, 301, 345; 67, 157; 68, 352; Duclos, *A.* 109, 136); im Steinkohlentheer (Runge, *P.* 31, 69; 6, 32, 308; Laurent, *J. pr.* 25, 401, *A. ch.* [3] 3, 195). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin (Hunt, *J.* 1859, 391). Beim Schmelzen von Benzolsulfonsäure mit Kali (s. o.). (Mit Natron erhält man viel weniger Phenol (Degener, *J. pr.* [2] 17, 394). Beim Schmelzen der, durch Absorption von Acetylen in rauchender Schwefelsäure gebildeten, Sulfonsäure mit Kali (Berthelot, *Z.* 1869, 682). Beim Schütteln von Benzol mit Palladiumwasserstoff (mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech) und Wasser, unter Luftzutritt (Hoppe, *B.* 12, 1552); bei der Oxydation von Benzol durch Wasserstoffsuperoxyd oder nascirendes Ozon (Leeds, *B.* 14, 976). — Bei der Fäulniss von Albuminaten mit Pankreas, neben Indol (Baumann, *B.* 10, 685; vgl. Odermatt, *J. pr.* [2] 18, 249), daher auch in den menschlichen Fäces in kleiner Menge (Brieger, *J. pr.* [2] 17, 134). — *Darstellung* Aus Steinkohlentheeröl. Das schwere Theeröl (Siedep.: 150—180°) wird mit Aetznatron, Kalk oder Natronkalk behandelt und dadurch Phenol und Kresol ausgezogen. In die koncentrirte Lösung gehen namhafte Mengen von Kohlenwasserstoffen (Naphtalin u. s. w.) über. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fallen die Kohlenwasserstoffe aus. Man giebt nun zu der Lösung $^1/_6$—$^1/_8$ der zum Ausfällen des Phenols nöthigen Salzäure, wodurch wesentlich harzige Beimengungen entfernt werden. Durch ein weiteres $^1/_6$—$^1/_8$ Säure werden die homologen Phenole gefällt. Der letzte Niederschlag besteht aus reinem Phenol. Man reinigt es durch Destillation. Eine geringe Menge Wasser verhindert schon die Krystallisation des Phenols. Man entfernt das Wasser dadurch, dass man durch das beinahe zum Sieden erhitzte Phenol trockne Luft leitet. — Aus einem rohen Phenol lassen sich auch dadurch die Homologen entfernen, dass man dieselbe wiederholt mit kleinen Mengen Aetznatron behandelt. Die ersten Auszüge enthalten das reinere Phenol (H. Müller, *Z.* 1865, 270). Calvert (*Z.* 1865. 530) empfiehlt, 4 Thle. Phenol mit 1 Thl. Wasser zu

schütteln, das Gemisch auf + 4° abzukühlen und das sich hierbei abscheidende Hydrat $C_6H_6O + \frac{1}{2}H_2O$ abzufiltriren und für sich zu destilliren. Erst geht Wasser und dann reines Phenol über.

Grofse, rhombische (LAURENT) Nadeln. Riecht eigenthümlich. Schmelzp.: 40—41°; Siedep.: 180—180,5° (HAMBERG, *B.* 4, 751); 182,3° bei 760 mm (LADENBURG); 188,3° (kor.) (KOPP, *A.* 95, 312); 102° bei 40 mm (KÖRNER, *A.* 139, 202). Spec. Gew. = 1,0597 bei 32,9° (KOPP); 1,0561 bei 46° und 1,0469 bei 56° (LADENBURG, *B.* 7, 1687); 1,065 bei 18° (LAURENT). Siedep.: 183,3—184,1°; spec. Gew. = 1,05433 bei 40°; 1,04663 bei 50°; 1,03804 bei 60°; 1,02890 bei 70°; 1,01950 bei 80°; 1,01015 bei 90°; 1,00116 bei 100° (ANDRIEENZ, *B.* 6, 441). Latente Schmelzwärme = 24,93 Cal. (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 161). Verbrennungswärme: 723,660 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 33, 466); (als Dampf) bei 18° = 768,760 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unters.* 4, 172). Neutralisationswärme (durch NaOH) = 7,660 Cal. (WERNER, *Ж.* 18, 27). Brechungsvermögen: LANDOLT, *P.* 122, 545; GLADSTONE, *Soc.* 45, 245. Das specifische Brechungsvermögen des Phenols in verschiedenen Lösungsmitteln (Alkohol, Essigsäure) ist konstant = 0,4854 (BEDSON, WILLIAMS, *B.* 14, 2551). Elektrisches Leitungsvermögen: BARTOLI, *G.* 15, 401. Löst sich in 15 Thln. Wasser bei 16—17° und in 2 Vol. Ammoniak (spec. Gew. = 0,96) bei 40° (HAMBERG). Löslichkeit in Wasser: ALEXEJEW, *B.* 10, 410. Leicht löslich in Kali- oder Natronlauge, schwerer in wässerigem NH_3, fast gar nicht in Soda. Mischt sich in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether.

Phenol, durch eine glühende Röhre geleitet, erzeugt Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Anthracen und wenig Phenanthren (KRAMERS, *A.* 189, 129). Bei der Elektrolyse mit Wechselströmen einer, mit überschüssigem $MgSO_4$ und $Mg(HCO_3)_2$ versetzten, wässerigen Lösung von Phenol entstehen: Phenylschwefelsäure $C_6H_5O.SO_2.OH$, Brenzkatechin, Hydrochinon, γ-Diphenol, Ameisensäure, Normalbuttersäure (?), Normalvaleriansäure (?), Oxalsäure, Malonsäure (?) und Bernsteinsäure (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 29, 249). Bei der Elektrolyse einer Lösung von Phenol in Kalilauge, unter Anwendung von Kohlenelektroden entstehen: 1. eine in Wasser leicht lösliche Säure $C_7H_6O_4$, die bei 93° schmilzt und durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. — 2. Eine in Wasser unlösliche, amorphe schwarze Säure $C_{65}H_{48}O_{22}$, welche bei längerem Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 90° in die amorphen Säuren $C_{44}H_{30}O_{15}$ und $C_{21}H_{20}O_8$ zerlegt wird. Wendet man Natronlauge, statt Kalilauge, an, so wird ebenfalls die Säure $C_7H_6O_4$ gebildet, daneben aber eine amorphe Säure $C_{29}H_{20}O_8$, welche beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 60° in die Säuren $C_{17}H_{10}O_5$ und $C_{12}H_{10}O_3$ zerfällt (BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* 14, 103). Bei der Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd entsteht Brenzkatechin $C_6H_6O_2$, neben Hydrochinon und Chinon (MARTINON, *Bl.* 43, 156). CrO_2Cl_2 wirkt sehr heftig auf Phenol und erzeugt Hydrochinonäther $O(C_6H_4.OH)_2$. CrO_3 liefert Phenochinon. Mit $KClO_3$ und HCl entstehen Trichlorphenol, Tri- und Tetrachlorchinon. Bei der Destillation von Phenol über PbO entsteht Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O$ [s. Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$] und ein Körper $C_{13}H_8O_2$ (s. Phenole $C_6H_{2n-16}O_2$). Bei der trocknen Destillation von Calciumphenylat $Ca(OC_6H_5)_2$ entstehen Diphenylenoxyd und etwas Benzol. Bei der Destillation eines Gemenges von Natriumphenylat und Natriummetaphosphat erhält man Phenyläther $(C_6H_5)_2O$, Phenol und etwas Methylendiphenyläther $C_{13}H_{10}O$ (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1123). Phenol kann durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 280—300° in Anilin umgewandelt werden; dabei entstehen gleichzeitig Diphenylamin und Phenyläther (MERZ, WEITH, *B.* 13, 1299). Bei der Destillation von Phenol mit P_2S_5 werden, aufser Diphenol, Phenylsulfid und Diphenylendisulfid erhalten. Die letzteren 2 Körper offenbar durch Zerlegung von zuerst gebildeten Thiophosphorsäurephenolestern (GRAEBE, *A.* 179, 179). Phosphortrisulfid liefert mit Phenol wesentlich Benzol und Triphenylphosphat, neben wenig Phenylsulfid. Phosphorpentasulfid erzeugt mit Phenol nur dann Benzol, wenn es Phosphortrisulfid beigemengt enthält (GEUTHER, *A.* 221, 57). Beim Schmelzen von Phenol mit Kali entstehen Salicylsäure, m-Oxybenzoësäure und zwei isomere Diphenole $C_{12}H_8(OH)_2$ (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1332); beim Schmelzen mit Natron werden Brenzkatechin, Resorcin und Phloroglucin (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 417) oder isomeres Phloroglucin (?) gebildet. Beim Erwärmen von 2 Thln. Phenol mit 1 Thl. Chloraluminium entstehen Benzol, Phenyläther und Methylendiphenylenoxyd (MERZ, WEITH, *B.* 14, 191). Beim Kochen von Phenol mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ entsteht Phenaceteïn $C_{16}H_{12}O_2$ (S. 426). Beim Erhitzen von Phenolnatrium mit Schwefel auf 200° wird Dioxyphenyldisulfid $(OH.C_6H_4)_2S_2$ (s. Brenzkatechin) gebildet. Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Phenol und $C(NO_2)Cl_3$ mit Wasser wird Aurin $(OH.C_6H_4)_2.C{\lt}\begin{smallmatrix}C_6H_4\\O\end{smallmatrix}$ gebildet. Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Oxalsäure mit Vitriolöl entsteht Aurin. Durch Zusammenschmelzen von Phenol mit Benzotrichlorid entsteht Benzaurin. Aus Phenol, Paraldehyd und $SnCl_4$ entsteht Diphenoläthan. Beim Erhitzen von Phenol

mit Nitrobenzol und überschüssiger Natronlauge (von 24 %) auf 150° entstehen Oxalsäure und Azobenzol (SIEGFRIED, *J. pr.* [2] 31, 542). Beim Behandeln eines Gemisches von Phenol und Acetessigsäureäthylester mit H_2SO_4 entsteht β-Methylcumarin. Cyansäuredampf, in Phenol geleitet, bildet Allophansäurephenylester. Phenol ist giftig (WÖHLER, FRERICHS, *A.* 65, 344). Koagulirt Eiweifs und wirkt fäulnisswidrig, besonders in wässeriger Lösung. (Anwendung des Phenols als Desinfektionsmittel. Das Räuchern des Fleisches oder das Behandeln desselben mit Holzgeist beruht auf der Wirkung des im Rauche oder im Holzessig enthaltenen Phenols.) Phenol, innerlich eingenommen (Phenol ist nur für kleine Organismen ein starkes Gift; auf die Epidermis und Schleimhäute wirkt es ätzend etwa wie Sublimat), geht in den Harn theils frei, theils als Phenylschwefelsäure über. Ein geringer Theil desselben wird zu Brenzkatechin und Hydrochinon oxydirt (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 4, 156).

Reaktionen des Phenols. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. In sehr verdünnten, wässerigen Lösungen (SARAUW, *B.* 15, 46), oder bei Gegenwart von Alkohol tritt die Reaktion nicht ein (HESSE, *A.* 182, 161). — Man versetzt die (wässerige) Lösung mit $^1/_4$ Vol. Ammoniak, dann mit einigen Tropfen Chlorkalklösung (1 Thl. Chlorkalk auf 20 Thle. H_2O) und erwärmt gelinde. Sofort oder (bei sehr geringem Gehalt) nach einigen Minuten tritt Blaufärbung ein (LEX, *B.* 3, 458; SALKOWSKI, *Fr.* 11, 316). Eine blaue Färbung entsteht auch, wenn eine, mit NH_3, versetzte alkoholische Phenollösung längere Zeit mit Luft in Berührung bleibt (PHIPSON, *J.* 1873, 722). — Färbt sich mit salpetrige Säure haltiger Schwefelsäure zuletzt blau (siehe Azophenol). — MILLON's Reagenz (eine salpetrige Säure haltende Lösung von Quecksilbernitrat), giebt beim Kochen mit Phenol, einen gelben Niederschlag, der sich in Salpetersäure mit tiefrother Farbe löst. Hierdurch wird noch $^1/_{2\,000\,000}$ Phenol angezeigt. Ebenso verhält sich Salicylsäure (ALMÉN, *J.* 1878, 1079). — Bromwasser erzeugt in einer Phenollösung einen gelblichweifsen, flockigen Niederschlag von Tribromphenolbrom. (Sehr empfindliche Reaktion.) Der Niederschlag geht beim Behandeln mit Natriumamalgam wieder in Phenol über (LANDOLT, *B.* 4, 770).

Quantitative Bestimmung des Phenols. Durch Fällung mit Brom als Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_4O$ (LANDOLT; WEINREB, BONDI, *M.* 6, 506). Man versetzt die wässerige Phenollösung (etwa 0,1 g Phenol haltend) mit 100 ccm einer Normallösung von Brom in Natronlauge (9 g $NaBrO_3$ + 5 NaBr im Liter) und giebt 5 ccm konc. HCl hinzu. Man schüttelt das Gemenge im Stöpselglase und bestimmt nach 15 Minuten das überschüssige Brom durch Hinzufügen von 10 ccm Jodkaliumlösung (125 g KJ im Liter) und Titriren mit (10 procentiger) Normal-Natriumhyposulfitlösung (KOPPESCHAAR, *Fr.* 15, 233; vgl. DEGENER, *J. pr.* [2] 17, 390). Die Reaktion verläuft nach den Gleichungen: $C_6H_6O + Br_8 = C_6H_2Br_4O + 4HBr$ und $C_6H_2Br_4O + 2KJ = C_6H_2Br_3O.K + KBr + J_2$ (WEINREB, BONDI). Man hat also, nach dem Zusatz von KJ, das Phenol als Tribromphenol, und es werden daher schliefslich auf 1 Mol. Phenol nur sechs Atome Brom verbraucht. Durch die angewandten 8 Atome Brom sind zwei Atome Jod (äquivalent 2 Atomen Brom) ausgeschieden worden. — Oder: man löst das Phenol in Wasser und lässt es in überschüssiges, schwaches Bromwasser tropfen, bis ein Tropfen der klar abgehobenen Flüssigkeit Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläut. Der Titer des Bromwassers wird auf Phenollösung von bekanntem Gehalt gestellt (GIACOSA, *H.* 6, 45). — Oder: Man tröpfelt die wässerige, höchstens $^1/_2$ procentige Phenollösung in 50 ccm Kaliumhypobromitlösung, bis die Flüssigkeit auf Jodkaliumstärke nicht mehr wirkt (CHANDELON, *Bl.* 38, 75). Die Hypobromitlösung erhält man durch Lösung von 14—15 g gereinigtem Aetzkali in 1 l Wasser, allmählichen Zusatz von 10 g Brom und Verdünnen der Lösung, bis 50 ccm derselben 0,05 g Phenol entsprechen. — Verfahren von SEUBERT: *J.* 1881, 1204.

Alle diese Methoden setzen natürlich voraus, dafs dem Phenol nicht andere Stoffe beigemengt sind, welche mit Brom reagiren (vgl. KLEINERT, *Fr.* 23, 13). Rohes Phenol (20 ccm) schüttelt man zunächst mit (20 ccm) Kalilauge (spec. Gew. = 1,25—1,30), verdünnt nach $^1/_2$ Stunde auf $^1/_4$ l, filtrirt und wäscht den Rückstand mit lauwarmem Wasser. Die Phenollösung wird dann durch HCl schwach angesäuert, auf 3 l verdünnt und 50 ccm davon mit 150 ccm Bromlösung (s. o.), 5 ccm konc. HCl und nach 20 Minuten mit 10 ccm KJ-Lösung versetzt (TOTH, *Fr.* 25, 162).

Verbindungen des Phenols. **Hydrat** $C_6H_6O + {}^1/_2H_2O$. Krystalle. Schmelzp.: 16° (CALVERT, *Z.* 1865, 531). Ist nach W. ALEXEJEW (*Ж.* 15, 412) nur ein Gemenge.

$K.C_6H_5O$. Wird rein erhalten durch Auflösen von Kalium in Phenol, wobei gleichzeitig die Luft durch einen Wasserstoffstrom zu entfernen ist (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 36). — Nadeln, äufserst hygroskopisch. Oxydirt sich rasch an der Luft. (Vgl. ROMEI, *Bl.* 11, 121). Auch beim Kochen von Phenol mit Potaschelösung entsteht Kaliumphenol (BAUMANN, *B.* 10, 686). Kalkhydrat löst sich in Phenollösung unter Bildung eines basischen Salzes (?) (RUNGE). $Ba(C_6H_5O)_2 + 2H_2O$. Krystallrinden (LAURENT).

$C_6H_5O.Hg(OH)$ (?). *Bildung.* Aus dem Kalisalz und $HgCl_2$ (ROMEI). — Rother Niederschlag. — $Al(OC_6H_5)_3$. *Darstellung.* Wie die Aethylverbindung $Al(OC_2H_5)_3$ (Bd. I, 241) (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9). — Zerfällt bei der Destillation in Thonerde, Phenol, Phenyläther und wenig eines krystallisirten Körpers $C_{13}H_{10}O$, der bei 97° schmilzt und bei 280° siedet. Derselbe löst sich in absolutem Alkohol und leichter in Aether (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 7). — $Al_2Cl_3(OC_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. $AlCl_3$ in eine kochende Lösung von 1 Thl. Phenol in 8—10 Thln. CS_2 (CLAUS, MERCKLIN, *B.* 18, 2933). — Gelbes Pulver. Ziemlich leicht löslich in heifsem Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroïn. Wird von Wasser lebhaft zersetzt in Phenol und Aluminiumoxychlorid. — $Al(OC_6H_5)_3.AlBr_3$. *Darstellung.* Man tröpfelt 5 g geschmolzenes Phenol auf 10 g $AlBr_3$ und wäscht das Produkt mit CS_2 (GUSTAVSON, *Ж.* 16, 242). — Amorph. Unlöslich. Wird durch Wasser heftig zerlegt unter Abscheidung von Phenol. — $Tl(OC_6H_5)$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (KUHLMANN, *J.* 1864, 254). — $C_6H_6O.PbO$ (RUNGE; CALVERT, *Z.* 1865, 531). Entsteht durch Lösen von Bleioxyd in Phenol. — Ein noch basischeres Salz $4C_6H_6O.3PbO$ erhält man beim Fällen von Phenol mit Bleiessig (R.; C.). — $2C_6H_6O.3CuO$ (?). *Bildung.* Aus dem Kalisalz und $CuSO_4$ (ROMEI).

Anilinphenolat $C_6H_5.NH_2 + C_6H_5.OH$. *Bildung.* Entsteht leicht bei mehrstündigem Kochen eines äquivalenten Gemisches von Anilin und Phenol (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 217, 288). — Glänzende Tafeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 32° (HÜBNER, *A.* 210, 342). Schmelzp.: 30,8°; Siedep.: 181° (DYSON, *Soc.* 43, 466). Schmelzp.: 36—37° (MYLIUS, *B.* 19, 1002).

Verbindung mit Nitrosodimethylanilinhydrocyanid $2N(CH_3)_2.C_6H_4(NO) + HCN + C_6H_6O$. Glänzende Krystalle (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 544).

p-Toluidinphenolat $C_7H_7.NH_2 + C_6H_6O$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 31,1° (DYSON, *Soc.* 43, 468).

Methylphenyläther (Anisol) $C_7H_8O = CH_3.OC_6H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Anissäure oder salicylsaurem Methylester (Gaultheriaöl) mit Baryt (CAHOURS, *A.* 41, 69; 48, 65; 52, 327; 74, 298). Aus Phenol, Kali und Methyljodid (CAHOURS, *A.* 78, 226). — *Darstellung.* Man leitet über trockenes, in einer Röhre befindliches und auf 190 bis 200° erhitztes Natriumphenylat C_6H_5ONa einen Strom von Methylchlorid (VINCENT, *Bl.* 40, 106). — Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 155—155,5° bei 762,3 mm; spec. Gew. = 0,86075 bei 155°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 105). Siedep.: 155 bis 155,8°; spec. Gew. = 0,98784 bei 21°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84. Mittlere specifische Wärme bei t bis t_1° = 0,4054 + 0,00043 (t + t_1) (R. SCHIFF, *A.* 234, 317). Verbrennungswärme (aus Dampf) bei 18° = 936,300 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unters.* 4, 154); 901,282 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 35, 23). Wird von Salzsäure bei 120—130° nicht angegriffen, spaltet sich aber mit konc. HJ bei 130 bis 140° in Phenol und Methyljodid (GRAEBE, *A.* 139, 149). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Zinkstaub (GRAEBE, *A.* 152, 66). Zerfällt bei 380—400° in Phenol und Aethylen (BAMBERGER, *B.* 19, 1820). $2C_6H_5.OCH_3 = 2C_6H_5.OH + C_2H_4$.

Aethylphenyläther (Phenetol) $C_8H_{10}O = C_2H_5.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus Salicylsäureäthylester und Baryt (BALY, *A.* 70, 269; CAHOURS, *A.* 74, 314). Aus Phenol, Kali und Aethyljodid (CAHOURS, *A.* 78, 226). — *Darstellung.* Man erhitzt ein äquivalentes Gemisch von rohem äthylschwefelsauren Calcium (oder Natrium) und Phenolnatrium (aus gleichen Molekülen Phenol und Natronlauge vom spec. Gew. = 1,33 bereitet) auf 150° (KOLBE, *J. pr.* [2] 27, 424). — Siedep.: 172° (C.); 171,5—172,5° bei 762,4 mm; spec. Gew. = 0,8197 bei 171,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 105). Siedep.: 60° bei 12 mm; 77,5° bei 31,14 mm; 92,5° bei 61,42 mm; 172° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. und Druck*, 87). Verbrennungswärme = 1057,225 Cal. (STOHMANN u. s. w.). Mittlere specifische Wärme bei t bis t_1° = 0,4288 + 0,00043 . (t + t_1) (R. SCHIFF, *A.* 234, 318). Zerfällt bei 380—400° in Phenol und Aethylen (BAMBERGER, *B.* 19, 1820).

β-Chloräthylphenyläther $C_8H_9ClO = CH_2Cl.CH_2.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenolkalium und Aethylenchlorobromid (HENRY, *Bl.* 40, 323). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 25°. Siedep.: 221° bei 754 mm.

β-Bromäthylphenyläther $C_8H_9BrO = CH_2Br.CH_2.OC_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethylenbromid mit (1 Mol.) Phenolnatrium und Alkohol (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 242). Man befreit das Produkt von einem Gehalte an Aethylenphenyläther durch wiederholte Destillation mit Wasser, wobei man nur das zuerst übergehende, nicht krystallisirende Oel auffängt. Dieses wird bei 0° zum Erstarren gebracht und dann abgepresst. — Charakteristisch riechende Krystalle. Schmelzp.: 39°. Siedet unter Entwicklung von HBr bei 240—250°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit NH_3 Imidoäthylphenyläther.

Imidoäthylphenyläther $C_{16}H_{19}NO_2 = NH(CH_2.CH_2O.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Bromäthylphenyläther mit alkoho-

lischem Ammoniak auf 100—120° (WEDDIGE). — Der freie Imidoäther ist ein stark basisch reagirendes, dickflüssiges Oel. Das Acetat ist in Wasser leicht, alle anderen Salze darin schwer löslich. — $C_{16}H_{19}NO_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 213°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{19}NO_2.HBr$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Wird durch wässeriges, nicht aber durch alkoholisches Ammoniak zerlegt. — Das Nitrat bildet bei 197° schmelzende Nadeln.

Tetrabromäthylphenyläther $C_8H_6Br_4O = CBr_3.CHBr.OC_6H_5$ (?). *Bildung.* Aus Dibromvinylphenyläther $C_2HBr_2O.C_6H_5$ und Brom (SABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* 216, 283). — Grofse, quadratische (?) Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 58—59°.

Pentabromäthylphenyläther $C_8H_5Br_5O = CBr_3.CBr_2.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus Brommethenylphenyläther $C_2BrO.C_6H_5$ und Brom, in ätherischer Lösung (SABANEJEW, DWORKOWITSCH). — Seideglänzende Nadeln, die bei 103—106° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether.

Propylphenyläther $C_9H_{12}O = C_3H_7.OC_6H_5$. Siedep.: 190—191°; spec. Gew. = 0,9686 bei 20° (CAHOURS, *Bl.* 21, 78). Siedep.: 185,2°; Verbrennungswärme = 1213,425 Cal. (STOHMANN u. s. w.). Hat dieselbe specifische Wärme wie der Aethyläther (R. SCHIFF).

Isopropylphenyläther $C_3H_7.OC_6H_5$. Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,958 bei 0°, = 0,947 bei 12,5° (SILVA, *Z.* 1870, 249).

Isobutylphenyläther $C_{10}H_{14}O = C_4H_9.OC_6H_5$. Siedep.: 198°; spec. Gew. = 0,9388 bei 16° (RIESS, *B.* 3, 780). Zerfällt bei 380—400° in Phenol und Butylen (BAMBERGER, *B.* 19, 1820).

Isoamylphenyläther $C_{11}H_{16}O = C_5H_{11}.OC_6H_5$. Siedep.: 224—225° (CAHOURS, *A.* 78, 227).

Trichlorvinylphenyläther $C_8H_5Cl_3O = CCl_2{:}CCl.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus Kaliumphenolat C_6H_5OK und C_2Cl_4; bei der Einwirkung von PCl_5 auf Phenylacetat (MICHAEL, *B.* 19, 845) oder auf Phenoxylessigsäure (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 96). $C_6H_5O.CH_2.CO_2H + 3PCl_5 = C_6H_5O.C_2Cl_3 + 2POCl_3 + PCl_3 + 3HCl$. — Schmelzp.: 25,5°.

Bromvinylphenyläther $C_8H_7BrO = C_2H_2BrO.C_6H_5$. *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. reinem Aetzkali in 2 Thln. absoluten Alkohols wird mit (1 Mol.) Phenol versetzt, dann (1 Mol.) Acetylendibromid CHBr:CHBr (auf 2 Mol. KOH) zugesetzt und das Gemisch, um Explosionen zu vermeiden (durch Bildung von Bromacetylen), sehr vorsichtig erhitzt. Nach 5—12stündigem Digeriren erhitzt man einige Stunden lang zum Kochen, lässt erkalten und destillirt von der abfiltrirten Lösung den Alkohol ab. Der Rückstand wird nöthigenfalls noch mit absolutem Alkohol destillirt, bis kein Acetylenbromid mehr zurück bleibt (SABANEJEW, *A.* 216, 277). — Dickes Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt.

Dibromvinylphenyläther $C_8H_6Br_2O = CBr_2{:}CH.O.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Bei vorsichtigem Erwärmen eines Gemisches aus 70 g KOH, 200 ccm absolutem Alkohol, 100 g Phenol und 100 g Tribromäthylen CHBr:CBr$_2$ (SABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* 216, 282). Man erhitzt schliefslich 5 Stunden lang im Wasserbade, fällt dann die vom KBr abgegossene Lösung mit Wasser und destillirt die ölige Fällung mit absolutem Alkohol. Der zurückbleibende Dibromvinyläther erstarrt und wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Krystallwarzen. Schmelzp.: 37—38°. Destillirt unter geringer Zersetzung bei 240—250°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, CS_2 und $CHCl_3$. Nimmt direkt Brom auf. Liefert mit alkoholischem Kali Brommethenylphenyläther $C_2BrO.C_6H_5$.

Allylphenyläther $C_9H_{10}O = C_3H_5.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus Allylbromid und Natriumphenylat (HENRY, *B.* 5, 455). — Flüssig. Siedep.: 192—195°.

Dichlorallylphenyläther $C_9H_8Cl_2O = C_3H_3Cl{:}CCl.O.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylpropionat und PCl_5 (MICHAEL, *B.* 19, 846). — Siedet im Vakuum bei 114—118°.

β-Bromallylphenyläther $C_9H_9BrO = CH_2{:}CBr.CH_2.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenolkalium und Bromallylbromid $CH_2{:}CBr.CH_2.Br$ (HENRY, *Bl.* 40, 324). — Flüssig. Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,4028.

Brommethenylphenyläther $C_8H_5BrO = CBr\,⋮\,C.OC_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibromvinylphenyläther $C_2HBr_2.OC_6H_5$ mit alkoholischem Kali (SABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* 216, 283). — Flüssig. Nimmt 4 Atome Brom auf.

Propargylphenyläther $C_9H_8O = C_3H_3O.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Bromallylphenyläther mit alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 40, 324). — Siedet nicht unzersetzt bei 210°; spec. Gew. = 1,246.

Methylendiphenyläther $C_{13}H_{12}O_2 = CH_2(OC_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Methylenbromid, Phenol, Kali und Alkohol (HENRY, *A. ch.* [5] 30, 269). — Flüssig. Siedep.: 293 bis 295°. Spec. Gew. = 1,1136 bei 18°.

Aethylendiphenyläther $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_4(OC_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid und Kaliumphenylat bei 140° (BURR, *Z.* 1869, 165). — Krystalle. Schmelzp.: 98,5°; 95°

(LIPPMANN, *Z.* 1869, 447). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem und in Aether.

Tetrabromäthylendiphenyläther $C_{14}H_{10}Br_4O_2 = C_2H_4(OC_6H_3Br_2)_2$ (?). *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Aethylendiphenyläther in Chloroform mit Brom (LIPPMANN, *Z.* 1869, 447). — Kleine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter 100°. Fast unlöslich in kaltem Chloroform.

Aethylenäthylphenyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_2H_5O.C_2H_4.OC_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Chloräthylphenyläther $CH_2Cl.CH_2.OC_6H_5$ mit alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 40, 324). — Flüssig. Siedep.: 230°; spec. Gew. = 1,018.

o-**Ameisensäurephenyläther** $C_{19}H_{16}O_3 = CH(OC_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Phenollösung mit Chloroform (TIEMANN, *B.* 15, 2686). Man behandelt das Produkt mit $CHCl_3$, schüttelt die Chloroformlösung mit Alkalilauge, verdunstet das Chloroform und krystallisirt den Rückstand erst aus Benzol und dann aus Alkohol um. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 71,5° (T.); 76—77° (AUWERS, *B.* 18, 2657). Verkohlt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck. Siedet fast unzersetzt bei 260—270° bei 50 bis 55 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, siedendem Alkohol, heifsem Benzol, etwas schwerer in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Alkoholisches Ammoniak und Anilin sind bei 200° ohne Einwirkung. Wird von Säuren sehr leicht in Phenol und Ameisensäure zerlegt.

Verbindung $C_9H_{10}O_2 = CH_2.\overset{O}{\overline{CH}}.CH_2.OC_6H_5$. *Bildung.* Entsteht beim Behandeln von Epichlorhydrin mit alkoholischem Kaliumphenylat (LIPPMANN, *J.* 1870, 548). — Rhombische Krystalle.

Disulfonsäure $C_2H_4(OC_6H_4.SO_3H)_2$, siehe Phenoldisulfonsäure.

s-**Diphenylglycerinäther** $C_{15}H_{16}O_3 = (C_6H_5O.CH_2)_2.CH(OH)$. *Bildung.* Man trägt 60 g festes Aetzkali in 100 g geschmolzenes Phenol ein und fügt allmählich 70 g s-Dichlorhydrin hinzu. Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung über H_2SO_4 und krystallisirt den erstarrten Rückstand aus starkem Alkohol um (RÖSSING, *B.* 19, 64). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80—81°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol. Sublimirbar. Wird von koncentrirter Kalilauge schwer verseift. — $Na.C_{15}H_{15}O_3$.

Phenolylglykosid $C_{12}H_{16}O_6 = C_6H_{11}O_5(OC_6H_5)$. *Bildung.* Durch Eintragen der Lösung von 27,5 g Acetochlorhydrose (in dem doppelten Volumen absoluten Alkohols) in eine alkoholische Lösung von 10 g Kaliumphenylat (MICHAEL, *Am.* 1, 306). $C_6H_7ClO_5(C_2H_3O)_4 + C_6H_5.OK + 4C_2H_5.OH = C_6H_{11}O_5(OC_6H_5) + KCl + 4C_2H_3O_2.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 171—172°. Rechtsdrehend. Schmeckt sehr bitter. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Eisessig. Zerfällt, mit Emulsin oder durch Kochen mit verdünnten Säuren, in Glykose und Phenol.

Tetracetat $C_{20}H_{24}O_{10} = C_6H_7O_5(OC_6H_5)(C_2H_3O)_4$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Phenolglykosid mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Natriumacetat 3 Stunden lang auf 100°, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (MICHAEL, *Am.* 5, 171). — Glänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in kaltem Alkohol oder heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol.

Phenyläther $C_{12}H_{10}O = (C_6H_5)_2O$ (HOFFMEISTER, *A.* 159, 191). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von benzoësaurem Kupfer (LIMPRICHT, LIST, *A.* 90, 209). Beim Erwärmen von Diazobenzolsulfat mit Phenol (H.). $C_6H_5.N_2.HSO_4 + C_6H_5.OH = (C_6H_5)_2O + N_2 + H_2SO_4$. Beim Erwärmen von 2 Thln. Phenol mit 1 Thl. Aluminiumchlorid (MERZ, WEITH, *B.* 14, 189). Entsteht, neben Methyldiphenyläther $C_{13}H_{10}O$ und Phenol, bei der Destillation eines Gemenges von Natriumphenylat und Natriummetaphosphat (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1124). Bei der Destillation von p-Oxybenzoëphenyläthersäure $C_6H_5O.C_6H_4.CO_2H$ mit Aetzbaryt (KLEPL, *J. pr.* [2]. 28, 201). Bei der Destillation von Natriumsalicylat mit Triphenylphosphat (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 306). — *Darstellung.* Man destillirt Aluminiumphenylat $Al(OC_6H_5)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 8). — Scheidet sich aus den Lösungen ölig aus, erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln oder vierseitigen Säulen. Schmelzp.: 28° (H.); Siedep.: 252—253° (M., W.). Riecht nach Geranium. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sehr beständig. PCl_5 wirkt chlorirend. Jodwasserstoff ist bei 250° ohne Wirkung. Eine Lösung von CrO_3 in Essigsäure wirkt nicht ein. Wird beim Glühen mit Zinkstaub nicht verändert. Beim Erwärmen mit koncentrirter H_2SO_4 entsteht eine Disulfonsäure.

Dibromphenyläther $C_{12}H_8Br_2O = (C_6H_4Br)_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Phenyläther in CS_2 (HOFFMEISTER). — Lange Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 58,5° (MERZ, WEITH, *B.* 14, 191). Destillirt unzersetzt

oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und in jedem Verhältniss in Aether.

Dinitrophenyläther $C_{12}H_8N_2O_5 = (C_6H_4.NO_2)_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Phenyläther in rauchender Salpetersäure (HOFFMEISTER). — Lange Nadeln aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure.

Diamidophenyläther $C_{12}H_{12}N_2O = (C_6H_4.NH_2)_2O$. *Darstellung.* Aus Dinitrophenyläther mit Zinn und Salzsäure (HOFFMEISTER). — Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.: 185°. Nicht unzersetzt flüchtig. — Das Sulfat krystallisirt in Nadeln, die sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol lösen.

Phenylätherdisulfonsäure — siehe Phenolsulfonsäure.

Dioxydimethylanilin $C_{16}H_{20}N_2O_2 = O_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Dithiodimethylanilin $S_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (s. Phenyldisulfid) mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit einer Lösung von Eisenchlorid in konc. HCl (MERZ, WEITH, *B.* 19, 1573; HANIMANN, HANHART, *B.* 12, 681). — Feine, seideglänzende, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90,5°. Wenig löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Leicht löslich in Säuren, aber nicht in Alkalien. Schwache Base.

Phenolglycereïn. Durch Erhitzen von 2 Thln. Phenol mit 2 Thln. Glycerin und 1—2 Thln. Vitriolöl auf 110—120° entsteht ein Farbstoff, dessen Lacke gelb oder violett sind (REICHL, *J.* 1880, 621).

Verbindungen des Phenols mit unorganischen Säuren.

Phenolsulfit $SO_2 + 4(5?)C_6H_6O$. *Darstellung.* Durch Einleiten von SO_2 in Phenol und Destilliren des Produktes im Strome von SO_2 (HÖLZER, *J. pr.* [2] 25, 463). — Fast rechteckige, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 25—30°; Siedep.: 140°. Zerfliefst an der Luft, indem reines Phenol zurückbleibt. Zersetzt sich ebenso bei der Destillation im Kohlensäurestrome, destillirt aber unzersetzt im Strome von SO_2.

Borsäurephenylester. 1. Phenylborat $C_6H_5.BO_2$. *Bildung.* Man erhitzt eine halbe Stunde lang 2 Thle. B_2O_3 mit 3 Thln. Phenol zum Sieden und zieht mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren des Aethers und freien Phenols bleibt Phenylborat zurück, gemengt mit Phenyltriborat. Man erhitzt es mit Alkohol auf 150—180°, wodurch das Triborat in Monoborat übergeht (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 202). — Bildet bei 20° eine terpentinartige Substanz. Zersetzt sich nicht bei 250°, zerfällt aber bei 350° in Triborat und Tetraphenyldiborat.

2. Phenyltriborat $C_6H_5.B_3O_5$. *Bildung.* Nan erhitzt mehrere Stunden lang ein Gemenge von B_2O_3 und Phenol zum Sieden (SCHIFF). — Orangefarbene, glasige Masse. Fast unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Wird von kaltem Wasser langsam, rasch von heifsem zersetzt. Löst sich in erwärmtem Vitriolöl unter Abscheidung von Borsäure und Bildung von Phenolsulfonsäure. Alkohol wirkt bei 150—180° nach der Gleichung ein: $C_6H_5.B_3O_5 + 3C_2H_6O = C_6H_5.BO_2 + (C_2H_5)_3BO_3 + B(OH)_3$.

3. Tetraphenyldiborat $(C_6H_5)_4.B_2O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenyltriborat, beim Erhitzen des Monoborates auf 350°. $5C_6H_5.BO_2 = (C_6H_5)_4B_2O_5 + C_6H_5.B_3O_5$. Erhitzt man 12 Stunden lang Triäthylborat mit Phenol auf 160—180°, so werden Tetraphenyldiborat und Aethylphenyläther gebildet (SCHIFF). $2B(OC_2H_5)_3 + 5C_6H_6O = (C_6H_5)_4B_2O_5 + C_2H_5O.C_6H_5 + 5C_2H_5.OH$. — Gelbgrüne, dichroïtische Flüssigkeit, von der Konsistenz des Ricinusöles. Spec. Gew. = 1,124 bei 0°; = 1,106 bei 20°. Wird durch Wasser sogleich zersetzt; ebenso beim Erwärmen mit koncentrirter H_2SO_4.

Phosphorigsäurephenylester (NOACK, *A.* 218, 85). 1. Phenylphosphorigsäurechlorid $P(OC_6H_5)Cl_2$. *Bildung.* Aus Phenol und PCl_3 (N., *A.* 218, 89). — Stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 216°; spec. Gew. = 1,348 bei 18°. Zerfällt beim Destilliren theilweise in PCl_3 und Triphenylphosphit. Wird von Wasser äufserst heftig zersetzt unter Bildung von HCl und phenylphosphoriger Säure, die aber äufserst unbeständig ist und, in Gegenwart von Feuchtigkeit, sofort in Phenol und phosphorige Säure zerfällt.

2. Diphenylphosphorigsäurechlorid $C_{12}H_{10}PClO_2 = P(OC_6H_5)_2Cl$. *Bildung.* Aus Phenol und 2 Mol. PCl_3 (NOACK). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft weniger raucht als die Monophenylverbindung. Siedep.: 295° bei 731 mm; 265—270° bei 221 mm; spec. Gew. = 1,221 bei 18°. Verhält sich gegen Wasser wie die Monophenylverbindung.

3. Triphenylphosphit $C_{18}H_{15}PO_3 = P(OC_6H_5)_3$. *Darstellung.* Man tröpfelt (1 Mol.) PCl_3 in (3 Mol.) Phenol, erhitzt das Produkt erst 2 Stunden lang auf 230° und leitet dann bei 250° trockenes Kohlensäuregas durch, um alle Salzsäure zu entfernen. Der gebildete Ester wird im Vakuum destillirt (NOACK, *A.* 218, 96). — Stark licht-

brechende, geruchlose Flüssigkeit, die oberhalb 360° nicht unzersetzt destillirt. Spec. Gew. = 1,184 bei 18°. Erstarrt im Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Aether glasig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Ist an trockener Luft beständig; zerfällt an feuchter Luft allmählich in Phenol und phosphorige Säure. Oxydirt sich nicht an trockener Luft. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

4. Triphenylphosphitbromid $C_{18}H_{15}PO_3Br_2 = P(OC_6H_5)_3Br_2$. *Darstellung.* Man tröpfelt Brom auf stark gekühltes Triphenylphosphit (N.). — Kleine, gelbrothe, rechteckige Tafeln, die an der Luft, unter starkem Rauchen, zerfliefsen. Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Benzol und Aether. Wird von Wasser in HBr und Triphenylphosphat zerlegt.

Phosphorsäurephenylester. 1. Phenylphosphorsäure $C_6H_7PO_4 = C_6H_5O.PO(OH)_2$. *Bildung.* Aus Phenol und P_2O_5 (s. Diphenylphosphorsäure) (REMBOLD, *Z.* 1866, 652). — Die freie Säure krystallisirt in derben Nadeln. Schmelzp.: 97—98°. Sie ist sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, weniger in $CHCl_3$ (RAPP, *A.* 224, 157). Zerfällt bei der Destillation in Phenol und Metaphosphorsäure (JACOBSEN, *B.* 8, 1521). — $Ca(C_6H_6PO_4)_2$. Dünne Nadeln. $Ba(C_6H_6PO_4)_2$. Säulen. Sehr löslich in Wasser (JACOBSEN). — $Cu(C_6H_6PO_4)_2$ (bei 100°). Lichtblaue Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser (REMBOLD).

Chlorid $(C_6H_5O)PO.Cl_2$. *Bildung.* Aus Phenol und $POCl_3$ (s. Diphenylphosphorsäurechlorid) (JACOBSEN). — Schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 241 bis 243°. Setzt sich mit Wasser lebhaft in Salzsäure und Phenylphosphorsäure um.

2. Diphenylphosphat (Diphenylphosphorsäure) $C_{12}H_{11}PO_4 = (C_6H_5O)_2PO(OH)$. *Bildung.* Beim Eintragen von P_2O_5 in Phenol entstehen Mono- und Diphenylphosphat. Man verdünnt mit Wasser und sättigt mit $Cu(OH)_2$, wodurch das sehr schwer lösliche Kupfersalz des Monophenylphosphates erhalten wird (REMBOLD, *Z.* 1866, 651). Durch Zersetzen von Triphenylphosphat mit der theoretischen Menge Alkali (oder Baryt) (vgl. GLUTZ, *A.* 143, 193). Aus dem Chlorid $(C_6H_5O)_2POCl$ und Wasser (JACOBSEN, *B.* 8, 1521; RAPP, *A.* 224, 158). — Krystallisirt schwer. Schmelzp.: 56° (RAPP). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Ba(C_{12}H_{10}PO_4)_2$. Warzig gruppirte Nadeln (S.). — $Ag.C_{12}H_{10}PO_4$. Nadeln (G.).

Diphenylphosphorsaures Anilin $C_6H_5(NH_2).(C_6H_5)_2PO_4H$. *Darstellung.* Ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Phenol und Anilin wird auf $POCl_3$ getropft (WALLACH, HEYMER, *B.* 8, 1235). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: gegen 160°. Reagirt sauer. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in verdünnter Natronlauge.

Chlorid $C_{12}H_{10}ClPO_3 = (C_6H_5O)_2PO.Cl$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Chlorid der Phenylphosphorsäure, beim Eintragen von (1 Mol.) Phenol in (1 Mol.) $POCl_3$ (JACOBSEN, *B.* 8, 1521). Man destillirt und erhält zunächst Phenylphosphorsäurechlorid (Siedep.: 241—243°), später destillirt Diphenylphosphorsäurechlorid. — Dickflüssig. Siedep.: 314 bis 316° bei 272 mm(J.); 275° bei 216 mm (RAPP, *A.* 224, 158). Wird von Wasser und verdünnten Alkalien, in der Kälte, sehr langsam zersetzt.

Anilid der Diphenylphosphorsäure $C_{18}H_{16}NPO_3 = (C_6H_5O)_2PO.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Man lässt ein Gemenge gleicher Gewichtstheile Phenol und Anilin auf PCl_5 tropfen (WALLACH, HEYMER). $3C_6H_5.OH + NH_2(C_6H_5) + PCl_5 = (C_6H_5O)_2PO.NH.C_6H_5 = C_6H_5Cl + 4HCl$. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, abwechselnd mit Natron und mit koncentrirter Salzsäure geschüttelt und schliefslich aus Alkohol umkrystallisirt. Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 127—129°. Reagirt neutral. Unlöslich in Säuren und Alkalien, äufserst schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation unter Abgabe von Phenol und Anilin.

3. Triphenylphosphat $C_{18}H_{15}PO_4 = PO(OC_6H_5)_3$. *Bildung.* Aus Phenol und PCl_5, neben Chlorbenzol C_6H_5Cl (SCRUGHAM, *A.* 92, 317). — *Darstellung.* Man kocht $POCl_3$ mit etwas mehr als 3 Mol. Phenol (unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ [SCHIAPARELLI, *G.* 11, 69]) bis die Entwickelung von HCl aufhört, schüttelt das Produkt mit Natronlauge und nimmt das Ungelöste in Aether auf. Die ätherische Lösung wird über $CaCl_2$ entwässert und verdunstet (HEIM, *B.* 16, 1765). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 45° (JACOBSEN, *B.* 8, 1523). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Alkohol; unlöslich in Wasser (RAPP, *A.* 224, 159). Krystallisirt unverändert aus koncentrirter Schwefelsäure. Giebt, beim Kochen mit alkoholischer Barytlösung, diphenylphosphorsaures Salz. Liefert, beim Erhitzen mit MgO, CaO, PbO oder ZnO, Phenol und Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O$. Beim Erhitzen mit K_2S entstehen Phenol und Triphenylthiophosphat $PS(OC_6H_5)_3$ (KREYSLER, *B.* 18, 1718). Liefert, beim Erhitzen mit KCN oder Blutlaugensalz, Benzonitril (SCRUGHAM), neben Phenol und anderen Körpern (HEIM).

Thiophosphorsäurephenylester. 1. Triphenylthiophosphat $C_{18}H_{15}PSO_3 = PS(OC_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenol mit $PSCl_3$ (SCHWARZE, *J. pr.* [2] 10, 233). Beim Erhitzen von $PO(OC_6H_5)_3$ mit K_2S (KREYSLER, *B.* 18, 1718). — Nadelförmige

Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 49°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u.s.w. Siedet nicht ganz unzersetzt oberhalb 360°. Färbt sich am Lichte roth. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Aus der alkoholischen Lösung fällt, auf Zusatz von Thalliumlösung, Schwefelthallium aus, unter Bildung von Phenylphosphat (?).

2. Triphenyltrithiophosphat $PO(SC_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Thiophenol mit $POCl_3$ (SCHWARZE). — Prismen. Schmelzp.: 72°. Nicht unzersetzt flüchtig. Zersetzt sich bereits bei gelindem Erwärmen mit Wasser; hierbei scheiden sich unlösliche Verbindungen ab, während geschwefelte Phenylphosphorsäuren gelöst bleiben.

3. Triphenylperthiophosphat $PS(SC_6H_5)_3$. *Bildung.* Aus Thiophenol $C_6H_5.SH$ und $PSCl_3$ (SCHWARZE). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 86°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, CS_2, u. s. w. Nicht unzersetzt flüchtig. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Gewöhnliche, koncentrirte Salpetersäure ist ohne Wirkung.

Tetraphenylsilikat $C_{24}H_{20}SiO_4 = Si(OC_6H_5)_4$. *Bildung.* Man übergießt 3 Thle geschmolzenen Phenols mit 10 Thln. $SiCl_4$, erwärmt auf 60°, schließlich auf 220—225° und fraktionnirt (HERTKORN, *B.* 18, 1679). — Lange Prismen. Schmelzp.: 47—48°; Siedep.: 417—420°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig. Wird durch Kochen mit Wasser schnell und vollständig verseift. Liefert, beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 180—200°, Phenol, und Teträthylsilikat. Beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid auf 300—350° wird Phenylborat gebildet.

Verbindungen des Phenols mit organischen Säuren.

Man bereitet die Verbindungen der Phenole mit den Fettsäuren am besten durch Mischen von (3 Mol.) Phenol mit (3 Mol.) Fettsäure und (1 Mol.) $POCl_3$ und sehr langsames und möglichst gelindes Erwärmen des Gemisches (NENCKI, *J. pr.* [2] 25, 282; SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 467).

Ameisensaurer Phenylester $C_7H_6O_2 = CHO_2.C_6H_5$. Flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 179—180° (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 467).

Essigsaurer Phenylester (Phenylacetat) $C_8H_8O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_5$ *Bildung.* Aus Phenol und Acetylchlorid (CAHOURS, *A.* 92, 316). Beim Kochen von Triphenylphosphat mit Kaliumacetat und Alkohol (SCRUGHAM, *A.* 92, 317; KREYSLER, *B.* 18, 1716). Beim Erhitzen von Bleiacetat mit Phenol und CS_2 auf 170° (BROUGHTON, *A. Spl.* 4, 121). Beim Kochen von Acetamid mit Phenol (GUARESCHI, *A.* 171, 142). — Flüssig. Siedep.: 193° (HODGKINSON, PERKIN, *Soc.* 37, 481); 200° (BROUGHTON). Spec. Gew. = 1,074 (BROUGHTON). Wird von Kalilösung verseift. Beim Erhitzen mit Anilin entstehen Phenol und Acetanilid (LAUTH). Alkoholisches Kaliumsulfhydrat wirkt sehr leicht ein, unter Bildung von thiacetsaurem Kalium und Phenol (KEKULÉ, *Z.* 1867, 196). Liefert mit PCl_5 Trichlorvinylphenyläther $C_2Cl_3O.C_6H_5$. Natrium wirkt heftig ein und erzeugt, neben anderen Körpern, Essigäther $C_2H_3O_2.C_2H_5$, die Natriumsalze von Phenol, Essigsäure und Salicylsäure, sowie zwei krystallisirte Verbindungen $C_{15}H_{12}O_3$ und $C_{18}H_{14}O_4$. Der Körper $C_{15}H_{12}O_3$ schmilzt bei 48°; spec. Gew. = 1,026; leicht löslich in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. Der Körper $C_{18}H_{14}O_4$ ist viel weniger in Alkohol löslich; krystallisirt in feinen gelben Nadeln und schmilzt bei 138°; spec. Gew. = 1,076 (HODGKINSON, PERKIN).

Phenaceteïn $C_{16}H_{12}O_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei halbstündigem Kochen von 10 g Phenol mit 20 g Essigsäureanhydrid und 20 g $ZnCl_2$ (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 54). $2C_6H_6O + C_4H_6O_3 = C_{16}H_{12}O_2 + 3H_2O$. Das Produkt wird mit viel Wasser gewaschen, der Rückstand in 5procentiger Salzsäure, in der Wärme, gelöst und die, nach einigen Tagen, filtrirte Lösung mit (nicht überschüssigem) NH_3 versetzt. — Karminrothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Alkalien, weniger in $CHCl_3$ und CS_2. Die Lösung in Säuren ist gelb, jene in Alkalien himbeerroth, doch ist die Farbe sehr unbeständig. Giebt ein in dunkelrothen Prismen krystallisirendes Acetylderivat. Aehnelt dem Resaceteïn $C_{16}H_{12}O_4$ (s. Dioxyacetophenon).

Diphenylglycerinacetat $C_{17}H_{18}O_4 = (C_6H_5O.CH_2)_2.CH.OC_2H_3O$. *Bildung.* Aus s-Diphenylglycerinäther und (1 Mol.) Acetylchlorid (RÖSSING, *B.* 19, 65). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 70—71°. Leicht löslich in Aether, absolutem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Triacetat $C_{21}H_{22}O_6$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 1 Thl. s-Diphenylglycerinäther mit 4—5 Thln. Acetylchlorid (RÖSSING, *B.* 19, 65). — Flüssig. Destillirt nicht unzersetzt.

Chloressigsaurer Phenylester $C_8H_7ClO_2 = C_2H_2ClO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus $C_2H_2ClO.Cl$ und Phenol (PREVOST, *J. pr.* [2] 4, 379). — Nadeln. Schmelzp.: 40,2°; Siedep.: 230—235°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amidoessigsaurer Phenylester $C_8H_9NO_2 = C_2H_2(NH_2)O_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus

chloressigsaurem Phenylester und alkoholischem Ammoniak bei 140° (PREVOST). — Schwach sauer reagirende Nadeln. Löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Propionsaurer Phenylester $C_9H_{10}O_2 = C_3H_5O_2.C_6H_5$. Flüssig. Siedep.: 200° (i. D.) bei 744 mm. Beim Eintragen in Salpeterschwefelsäure entsteht m-Dinitrophenol.

Oenanthsaurer Phenylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus $C_7H_{13}O.Cl$ und Phenol (CAHOURS, *C. r.* 39, 257). — Siedep.: 275—280°.

Caprylsaurer Phenylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_6H_5$. Siedep.: 300° (CAHOURS).

Laurylsaurer Phenylester $C_{18}H_{28}O_2 = C_{12}H_{23}O_2.C_6H_5$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 24,5°; Siedep.: 210° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1378).

Myristinsaurer Phenylester $C_{20}H_{32}O_2 = C_{14}H_{27}O_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 36°; Siedep.: 230° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1379).

Palmitinsaurer Phenylester $C_{22}H_{36}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 45°; Siedep.: 249,5° bei 45° (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1379).

Stearinsaurer Phenylester $C_{24}H_{40}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_6H_5$. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 267° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1380).

Kohlensäurephenol $8C_6H_6O.CO_2$ (?). *Bildung.* Beim Stehenlassen von Phenol mit flüssiger Kohlensäure (BARTH, *A.* 148, 49). Durch Erhitzen von p-Oxybenzoësäure oder Salicylsäure (aber nicht von m-Oxybenzoësäure) auf 250—260° (KLEPL, *J. pr.* [2] 25, 464). — Kochsalzähnliche Würfel. Schmilzt unter Zersetzung bei 27° (B.), 37° (K.). Zersetzt sich langsam an der Luft in seine Bestandtheile, schneller beim Uebergiefsen mit Wasser, Alkohol, Aether oder $CHCl_3$.

Phenylkohlensäure $C_7H_6O_3 = C_6H_5O.CO.OH$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht bei anhaltendem Ueberleiten von völlig trockener Kohlensäure über absolut trockenes Phenolnatrium (R. SCHMITT, *J. pr.* [2] 31, 405; vgl. HENTSCHEL, *J. pr.* 27, 41). — Das Natriumsalz $C_7H_5O_3.Na$ ist ein Pulver. Es zersetzt sich mit Wasser sofort, nach der Gleichung: $2C_7H_5O_3.Na + H_2O = CO_2 + C_6H_5.OH + C_6H_5.ONa + NaHCO_3$. Das trockene Salz zerfällt, bei allmählichem Erhitzen auf 120°, in CO_2 und $C_6H_5O.Na$. Erhitzt man es aber im zugeschmolzenen Rohre auf 120—130°, so wird es glatt in das isomere Natriumsalicylat umgewandelt.

Kohlensaurer Diphenylester $C_{13}H_{10}O_3 = CO_3.(C_6H_5)_2$. *Bildung.* 3 Thle. Phenol und 2 Thle. $COCl_2$ werden im Rohr auf 140—150° erhitzt (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 404). Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Lösung von Phenol in der äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 27, 41; *B.* 17, 1287). Aus Phenol und $COCl_2$, in Gegenwart von $AlCl_3$ (RICHTER, *J. pr.* [2] 27, 41). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° (K.); 88° (R.). Siedep.: 301—302° (H.). Liefert, beim Destilliren mit trockenem Natriumalkoholat oder über geschmolzenem Natronhydrat, Salicylsäure. Beim Zusammenreiben mit Natriumalkoholat, in der Kälte, entsteht aber Diäthylcarbonat (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 477). $CO_3(C_6H_5)_2 + 2C_2H_5O.Na = CO_3(C_2H_5)_2 + 2C_6H_5O.Na$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali leicht in Phenol und K_2CO_3.

Kohlensaurer Aethylphenylester $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Kaliumphenylat (FATIANOW, *J.* 1864, 477). Aus Phenol, Chlorameisensäureäthylester und $AlCl_3$ (PAWLEWSKI, *B.* 17, 1205). Oel. Siedep.: 200—210°; spec. Gew. = 1,1134 bei 0° (P.). Siedep.: 234°; spec. Gew. = 1,117 bei 0° (F.). Wird beim Kochen mit Barytwasser verseift. Liefert, bei der Destillation mit Phenolnatrium, Natriumsalicylat und $C_2H_5O.C_6H_5$. Liefert bei mehrstündigem Erhitzen auf 300° Diphenylcarbonat $CO_3(C_6H_5)_2$ (BENDER, *B.* 19, 2268).

Carbaminsaurer Phenylester $C_7H_7NO_2 = NH_2.CO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenol mit $COCl_2$ auf 140° entstehen kohlensaurer Diphenylester und wahrscheinlich chlorameisensaurer Phenylester $CClO_2.C_6H_5$. Destillirt man das Produkt, so geht Letzterer über, während Diphenylcarbonat im Rückstande bleibt. Der chlorameisensaure Phenylester wurde nicht rein erhalten. Leitet man in seine ätherische Lösung Ammoniakgas, so fällt Salmiak nieder, und aus dem Filtrat krystallisirt carbaminsaurer Phenylester (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 405). — Blättchen. Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Zerfällt mit Natron in Phenol, CO_2 und NH_3. Giebt mit koncentrirtem NH_3, bei 140°, Phenol und Harnstoff.

Carbanilidsaurer Phenylester $C_{13}H_{11}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylcarbimid und Phenol; aus Diphenyldicyanat und Phenol (HOFMANN, *B.* 4, 249). Die Vereinigung von $C_6H_5.NCO$ und Phenol erfolgt besonders leicht in Gegenwart von etwas $AlCl_3$ (LEUCKART, *B.* 18, 875). — Nadeln. Schmelzp.: 126° (HOFMANN, *B.* 18, 517). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt, bei der Destillation, glatt in Phenol und Phenylcarbimid. Beim Kochen mit verdünntem, wässerigem Ammoniak entsteht Phenylharnstoff.

Triphenylcyanurat (S. 279).

Allophansaurer Phenylester $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CO_2.C_6H_5$. *Bildung*. Durch Einleiten von Cyansäuredampf in Phenol (TUTTLE, *J.* 1857, 451). $C_6H_6O + 2CNOH = C_8H_8N_2O_3$. — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt schon unter 150° in Phenol und Cyanursäure. Alkoholisches Kali oder Barytwasser erzeugen, in der Kälte, allophansaures Salz.

Phenoxylessigsäure (Glykolphenyläthersäure) $C_8H_8O_3 = C_6H_5O.CH_2.CO_2H$. *Bildung*. Aus Natriumphenylat und Chloressigsäure bei 150° (HEINTZ, *J.* 1859, 361). Beim Erhitzen von Tribromäthylen mit Alkohol, Kali und Phenol auf 160—170° (SABANEJEW, DWORKOWITSCH, *A.* 216, 284). $CHBr:CBr_2 + C_6H_5.OH + 4KHO = C_8H_7O_3K + 3KBr + 2H_2O$. Beim Kochen von Phenoxylacetessigester $CH_3.CO.CH(OC_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (aus Chloracetessigester und Phenolnatrium bereitet) mit Kalilauge (HANTZSCH, *B.* 19, 1296). — *Darstellung*. Man mischt 1 Thl. Phenol mit 1 Thl. Chloressigsäure und setzt allmählich 4 Thle. Natronlauge (spec. Gew. = 1,3) hinzu. Es scheidet sich phenoxylessigsaures Natrium aus, das man abpresst und mit verdünnter HCl zerlegt (GIACOSA, *J. pr.* [2] 19, 396). — Eine gröfsere Ausbeute wird erzielt durch ein gelindes Erhitzen von 12 Thln. monchloressigsaurem Natrium mit 10 Thln. Phenolnatrium, in einer Pfanne, über freiem Feuer (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 269). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Scheidet sich beim Fällen aus den Salzen zunächst milchig aus. Schmelzp.: 96°, siedet unter geringer Zersetzung bei 285° (FRITZSCHE). Mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. 10 Thle. Wasser lösen etwas mehr als 1 Thl. Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 357. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Giebt beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure Dinitrophenol. Die wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Bromwasser einen krystallinischen Niederschlag von Bromphenoxylessigsäure $C_8H_7BrO_3$ (GIACOSA). Beim Behandeln mit (3 Mol.) PCl_5 entstehen das Chlorid der Chlorphenoxylessigsäure, der Aether $C_6H_5.OC_2Cl_3$ und noch ein Säurechlorid (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 96). Nicht giftig; stark antiseptisch (FRITZSCHE). — $NH_4.C_8H_7O_3$ (FRITZSCHE). — $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). — $K.\bar{A}$ (bei 110°) (GIACOSA). — $Ca.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ (FR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, dünne Blätter. In Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz (FR.). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Schwer lösliche Nadeln. — Das Natriumsalz giebt mit Bleiacetat und Quecksilberoxydulnitrat Niederschläge.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = C_8H_7O_3.CH_3$. *Darstellung*. Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (F. P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 275). — Flüssig. Siedep.: 245°; spec. Gew. = 1,150 bei 17,5°.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_8H_7O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 251°; spec. Gew. = 1,104 bei 17,5° (FRITZSCHE).

Amid $C_8H_9NO_2 = C_8H_7O_2.NH_2$. *Bildung*. Aus dem Aethylester und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak, in der Kälte (FRITZSCHE). — Nadeln. Schmelzp.: 101,5°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol.

Anilid $C_{14}H_{13}NO_2 = C_8H_7O_2.NH(C_6H_5)$. *Darstellung*. Durch Erhitzen der Säure mit Anilin auf 150° (FRITZSCHE). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 99°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, fast gar nicht in kaltem.

Thioamid $C_8H_9NSO = C_6H_5O.CH_2.CS.NH_2$. *Bildung*. Beim Einleiten von H_2S in das, mit etwas alkoholischem Ammoniak versetzte, Nitril (FRITZSCHE). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in NH_3, Phenylglykolsäure und Schwefelalkali.

Nitril $C_8H_7NO = C_6H_5O.CH_2.CN$. *Bildung*. Aus dem Amid und P_2O_5 (FRITZSCHE). — Flüssig. Siedep.: 235—238°; spec. Gew. 1,09 bei 17,5°.

Phenoxylpropionsäure (Milchphenyläthersäure, Phenylmilchsäure) $C_9H_{10}O_3 = CH_3.CH(OC_6H_5).CO_2H$. *Bildung*. Beim Verdampfen der wässerigen Lösungen von α-chlorpropionsaurem Natrium und Phenolnatrium (auf 25 g α-$C_3H_5ClO_2$, 24 g trockenes C_6H_5ONa) (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 152). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In der wässerigen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine gelbliche Färbung. Beim Erwärmen mit Bromwasser entsteht Bromphenylchmilchsäure (s. Bromphenol). — $Na.C_9H_9O_3$. Nadeln; schwer löslich in Alkohol. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze Säulen, sehr schwer löslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln, schwärzt sich rasch am Licht.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. *Bildung*. Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure. — Chloroformähnlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 243—244°; spec. Gew. = 1,360 bei 17,5° (SAARBACH).

Amid $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9O_2.NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen des Aethylesters mit wässerigem Ammoniak. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130° (SAARBACH). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Salzsäure und Schwefelsäure.

Phenoxybromakrylsäure $C_9H_7BrO_3 = CHBr:C(O.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen der heifsen Lösungen von 1 Thl. Phenoxymucobromsaurem Kalium in 1 Thl. Wasser und 1 Thl. KOH in 1 Thl. H_2O (HILL, STEVENS, *Am.* 6, 190). $CHO.CBr:C(OC_6H_5).CO_2K + KOH = C_9H_6BrO_3.K + CHO_2.K$. Das ausgeschiedene Kaliumsalz wird durch HCl zerlegt. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 138°. Wenig löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in warmem Benzol oder $CHCl_3$, weniger in CS_2. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge.

K.Ā. Rhombische Tafeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Phenoloxalat $2C_6H_6O + C_2H_2O_4$. *Bildung.* Bei der Destillation gleicher Moleküle Phenol und wasserfreier Oxalsäure oder beim Auflösen dieser Körper in Eisessig. Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aurin gewonnen (CLAPARÈDE, SMITH, *Soc.* 43, 358). — Nadeln. Schmelzp.: 123—124°. Siedet unter Zersetzung bei 150—180°. Wird durch Wasser und Aether in seine Komponenten zerlegt. Liefert mit Alkohol Phenol und Oxaläther.

Diphenyloxalat $C_{14}H_{10}O_4 = C_2O_4(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen gleicher Gewichtstheile Phenol, trockener Oxalsäure und $POCl_3$ (NENCKI, *J. pr.* [2] 25, 282). Man fällt das Produkt mit Wasser und krystallisirt den abgepressten Niederschlag aus Alkohol um. — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 130°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether. Wird durch Alkalien leicht verseift.

Orthooxalsäurephenylester $C_{14}H_{14}O_6 = C_6H_5O.C(OH)_2.C(OH)_2.OC_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Phenol und entwässerter Oxalsäure oder auch durch Kochen der Lösung dieser beiden Körper in Eisessig (CLAPARÈDE, SMITH, *Soc.* 43, 360; STAUB, SMITH, *B.* 17, 1740). — Dünne Tafeln. Schmelzp.: 126 bis 127°. Sublimirt. Destillirt selbst im Vakuum nicht unzersetzt. Löst sich in Wasser, dabei aber sofort in Phenol und Oxalsäure zerfallend; auch Alkohol und Aether bewirken Spaltung. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Aurin.

Oxaminsauer Phenylester $C_8H_7NO_3 = NH_2.C_2O_2.OC_6H_5$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Oxamethanchlorid $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ mit Phenol (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 507). — Nadeln. Schmelzp.: 132°.

Bernsteinsaurer Diphenylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_4H_4O_4.(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Succinylchlorid und Phenol (WESELSKY, *B.* 2, 519). — *Darstellung.* Man fügt allmählich $POCl_3$ zu einem geschmolzenen Gemenge von (1 Mol.) Bernsteinsäure und (2 Mol.) Phenol (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 23). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Siedet unzersetzt bei 330°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Benzol, CS_2. Zerfällt, durch alkoholisches Kaliumsulfhydrat, in Phenol und thiobernsteinsaures Kalium.

Fumarsäurediphenylester $C_{16}H_{12}O_4 = C_4H_2O_4(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Fumarsäurechlorid und Phenol (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* 18, 1948). — Nadeln. Schmelzp.: 161 bis 162°. Destillirt theilweise unzersetzt. Zerfällt bei langsamem Destilliren zunächst in CO_2 und Zimmtsäurephenylester und dann in CO_2 und Stilben $C_{14}H_{12}$. Schwer löslich in Alkohol.

Phenoxymucobromsäure $C_{10}H_7BrO_4 = CHO.CBr:C(O.C_6H_5).CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von 20 g Mucobromsäure in eine Lösung von 25 g Phenol in 30 g Wasser und 17,5 g KOH (HILL, STEVENS, *Am.* 6, 188). $C_4H_2Br_2O_3 + C_6H_5.OH + 2KOH = C_{10}H_6BrO_4.K + KBr + 2H_2O$. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle des Kaliumsalzes werden durch HCl zerlegt. — Kleine, flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 104—105°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, löslich in heifsem Chloroform oder Benzol, unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Reducirt Silberlösung, in der Wärme, unter Bildung von Phenoxybrommaleïnsäure. Wird von Kali in Ameisensäure und Phenoxybromakrylsäure zerlegt.

K.Ā. Schiefe Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische Krystalle.

Phenoxybrommaleïnsäure $C_{10}H_7BrO_5 = CO_2H.CBr:C(O.C_6H_5).CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Silberoxyd in eine heifse, wässerige Lösung von Phenoxymucobromsäure (HILL, STEVENS, *Am.* 6, 193). $CHO.CBr:C(OC_6H_5).CO_2H + Ag_2O = Ag_2 + C_{10}H_7BrO_5$. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 103—104°. — $Ag_2.C_{10}H_5BrO_5$. Niederschlag aus rhombischen Tafeln bestehend.

Citronensaurer Triphenylester $C_{24}H_{20}O_7 = C_6H_5O_7(C_6H_5)_3$. *Bildung.* Aus Trinatriumcitrat, (3 Mol.) Phenol und (1 Mol.) $POCl_3$ (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 470). —

Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem, absolutem Alkohol.

Benzolsulfonsäurephenylester $C_{12}H_{10}SO_3 = C_6H_5.SO_3.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäurechlorid, Phenol und Zinkstaub (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 66; R. OTTO, *B.* 19, 1832). Seideglänzende Täfelchen. Trimetrische (KÖBIG, *B.* 19, 1833) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 35°. Nicht unzersetzt destillirbar. Mäßig löslich in Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge verseift. Alkoholisches NH_3 wirkt bei 200° nicht ein. Liefert, beim Behandeln mit einem Gemisch gleicher Gewichtstheile Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) und Vitriolöl, den Benzolsulfonsäure-p-Nitrophenylester $C_6H_5SO_3.C_6H_4(NO_2)$. Bei Anwendung eines Gemisches von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 1 Thl. H_2SO_4 entsteht ein Trinitroderivat $C_6H_4(NO_2)SO_3.C_6H_3(NO_2)_2$ (?), das mikroskopische Krystalle bildet, bei 115—116° schmilzt, sich sehr wenig in kaltem Alkohol löst, aber sehr leicht in Benzol (SCH.).

Versetzt man ein Gemisch von Phenol und 2 Mol. Benzolsulfonsäurechlorid mit Chlorzink, erwärmt auf 50—60°, so entsteht ein in Prismen krystallisirender Körper $C_6H_5.SO_2.C_6H_4.O.SO_2.C_6H_5$ (?), der bei 123° schmilzt und sich wenig in kaltem Alkohol löst (SCHIAPARELLI).

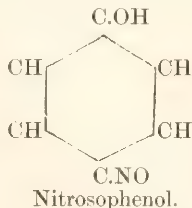
p-Toluolsulfonsäurephenylester $C_{13}H_{12}SO_3 = CH_3.C_6H_4.SO_3.C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-Toluolsulfochlorid und C_6H_5ONa (OTTO, *B.* 19, 1833). — Starkglänzende, trimetrische (KÖBIG, *B.* 19, 1834) Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 94—95°.

Substitutionsprodukte des Phenols. Im Phenol können durch direkte Einwirkung 5 Atome Wasserstoff durch Chlor oder Brom vertreten werden. Das Nitriren des Phenols führt nur bis zum Trinitrophenol. Jod wirkt nicht auf Phenol. Eine Jodirung erfolgt aber, wenn gleichzeitig Quecksilberoxyd zugesetzt wird. Oder man lässt Jod mit Jodsäure einwirken. Bei der Einwirkung von Chlor, Salpetersäure u. s. w. auf Phenol entstehen zunächst o- und p-Derivate, die sich durch ihre verschiedene Flüchtigkeit trennen lassen. Eine zweite, allgemeine Bildungsweise der substituirten Phenole beruht auf der Zerlegung der substituirten Aniline mit salpetriger Säure. Man versetzt dieselben mit (1 Mol.) verd. H_2SO_4 und (1 Mol.) Kaliumnitrit und kocht (s. Diazoverbindungen). Durch Kochen von Halogennitroderivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Kalilauge entstehen Nitroderivate des Phenols. $C_6H_4Cl(NO_2) + 2KHO = C_6H_4(NO_2).OK + KCl + H_2O$. Eine solche Reaktion gelingt auch beim o-Dinitrobenzol: $C_6H_4(NO_2)_2 + 2KHO = C_6H_4(NO_2).OK + KNO_2 + H_2O$ und beim p-Nitranilin: $C_6H_4(NO_2)(NH_2) + KHO = C_6H_4(NO_2).OK + NH_3$.

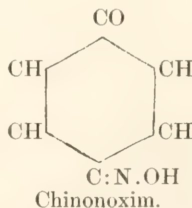
Durch Behandeln der Phenole mit salpetriger Säure entstehen Nitrosophenole. $C_nH_{2n-6}O + HNO_2 = C_nH_{2n-7}NO_2 + H_2O$. Die Nitrosogruppe NO begiebt sich hierbei an die p-Stelle in Beziehung zum Hydroxyl. Dieselben Nitrosoderivate entstehen beim Erwärmen von Chinonen mit salzsaurem Hydroxylamin:

$$C_6H_4O_2 + NH_3O = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

Betrachtet man die Chinone als Diketone $C_6H_4O_2 =$  so käme den Nitrosophenolen die Konstitution von Chinonoximen zu:



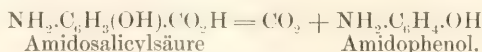
Nitrosophenol.



Chinonoxim.

Es ist aber zu bemerken, dass die Nitrosophenole durch Oxydationsmittel (rothes Blutlaugensalz und Natron) in Nitrophenole übergehen.

Ferner werden substituirte Phenole erhalten bei der Zersetzung substituirter Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Glühen mit BaO:



$$NH_2.C_6H_3(OH).CO_2H = CO_2 + NH_2.C_6H_4.OH$$

Amidosalicylsäure — Amidophenol.

Amidophenole resultiren auch bei der Einwirkung von Basen auf zweiatomige Phenole. Erhitzt man z. B. Resorcin (oder Hydrochinon) mit Anilin und $CaCl_2$ auf 280°, so

entsteht ein phenylirtes Amidophenol. $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_5.NH_2 = NH(C_6H_5).C_6H_4.OH + H_2O$.

Die halogen-substituirten Phenole haben einen mehr sauren Charakter als das Phenol, und zwar steigen die negativen Eigenschaften, je mehr Wasserstoffatome im Phenol substituirt sind. Das Trinitrophenol verhält sich gegen Basen, Alkohole, PCl_5 u. s. w. durchaus wie eine kräftige, einbasische Säure.

Durch Natriumamalgam wird das Cl, Br oder J in den substituirten Phenolen wieder gegen Wasserstoff ausgetauscht. PCl_5 oder PBr_5 ersetzen in den Phenolen den Wasserrest durch Chlor, resp. Brom. Beim Schmelzen mit Kali wird in den halogen-substituirten Phenolen das Halogen gegen Hydroxyl ausgetauscht. Dabei treten aber zuweilen Umlagerungen ein, so dass das beim Schmelzen mit Kali entstandene Oxyphenol nicht immer, in der Konstitution, dem substituirten Phenol entspricht. Alle drei Bromphenole $C_6H_4Br.OH$ geben, z. B. beim Schmelzen mit Kali, Resorcin $C_6H_4(OH)_2$.

Chlorphenole $C_6H_5ClO = C_6H_4Cl.OH$. 1. o-Chlorphenol. *Bildung.* Aus o-Nitrophenol durch Austausch von NO_2 gegen Cl (SCHMITT, COOK, *B.* 1, 67). Beim Chloriren von Phenol, neben p-Chlorphenol (FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 303). Aus o-Chloranilin mit salpetriger Säure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 39). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 7°; Siedep.: 175—176° (i. D.) (KRAMERS, *A.* 173, 331). Riecht unangenehm, anhaftend. Giebt beim Schmelzen mit Kali Brenzkatechin. Beim Nitriren entstehen zunächst zwei Chlornitrophenole. PCl_5 erzeugt o-Dichlorbenzol.

Methyläther (o-Chloranisol) $C_7H_7ClO = CH_3O.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Aus Guajakol $OH.C_6H_4.OCH_3$ und PCl_5; aus Chlorphenol, Kali, Holzgeist und Methyljodid (FISCHLI, *B.* 11, 1463).

Aethyläther $C_8H_9ClO = C_2H_5O.C_6H_4Cl$. Flüssig. Siedep.: 208—208,5° (BEILSTEIN, KURBATOW).

2. m-Chlorphenol. *Bildung.* Aus m-Chloranilin und salpetriger Säure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 45). — Krystalle. Schmelzp.: 28,5° (UHLEMANN, *B.* 11, 1161). Siedep.: 214° (i. D.) (B., K.).

3. p-Chlorphenol. *Bildung.* Bei der Einwirkung von $SO_2.Cl_2$ auf Phenol (DUBOIS, *Z.* 1866, 705); beim Chloriren von Phenol (DUBOIS, *Z.* 1867, 205). Aus p-Nitrophenol durch Austausch von NO_2 gegen Cl (SCHMITT, COOK, *B.* 1, 67). Aus p-Chloranilin mit salpetriger Säure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 30; vgl. *B.* 5, 248). — Krystalle. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 217° (B., K.). Spec. Gew. = 1,306 bei 20,5° (im flüssigen, also nicht völlig reinen Zustande) (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 125). Besitzt einen schwachen, unangenehmen, sehr anhaftenden Geruch. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether. Unlöslich in kohlensauren Alkalien. Giebt beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon (P., B.); giebt Resorcin, aber kein Hydrochinon (FAUST, *B.* 6, 1022); giebt Resorcin und Hydrochinon (PETERSEN, *B.* 6, 1399).

Methyläther $C_7H_7ClO = CH_3O.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Aus Chlorphenol, CH_3J und KHO (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 176, 30). Aus Anisol $CH_3.OC_6H_5$ und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 710). — Erstarrt nicht bei — 18°. Siedep.: 198—202°. Wird beim Behandeln mit Natrium und CO_2 nicht angegriffen.

Aethyläther $C_8H_9ClO = C_2H_5O.C_6H_4Cl$. Krystalle. Schmelzp.: 21°. Siedep.: 210 bis 212° (BEILSTEIN, KURBATOW).

Chlorphenylphosphorsäure $C_6H_6ClPO_4 = C_6H_4Cl.O.PO(OH)_2$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure $C_6H_4Cl.O.POCl_2$ entsteht, neben $POCl_3$ und p-$C_6H_4Cl_2$, bei der Einwirkung von (2 Thln.) PCl_5 auf (1 Thl.) Phenol (KEKULÉ, *B.* 6, 944). — Es ist flüssig, siedet bei 265°, zieht begierig Feuchtigkeit an und zersetzt sich mit Wasser in HCl und Chlorphenylphosphorsäure. — Die freie Säure krystallisirt, schmilzt bei 80—81° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether (KEKULÉ, BARBAGLIA, *B.* 5, 877). Zersetzt sich mit Wasser leicht in p-Chlorphenol und Phosphorsäure. PCl_5 wirkt lebhaft ein und erzeugt das Chlorid $C_6H_4Cl.POCl_2$, sowie p-Dichlorbenzol. — $C_6H_4Cl.PO_4.Ba$. Krystallisirt (*B.* 5, 877).

p(?)-**Chlorphenoxylessigsäure** $C_8H_7ClO_3 = C_6H_4Cl.OCH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, neben anderen Produkten, aus Phenoxylessigsäure und (3 Mol.) PCl_5 (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 96). — Die Säure krystallisirt (aus Wasser) in rhombischen Prismen. Schmelzp.: 151—152°.

Dichlorphenole $C_6H_4Cl_2O = C_6H_3Cl_2.OH$. 1. Benachbartes (v-)m-Dichlorphenol (Cl : OH : Cl = 6 : 1 : 2). *Bildung.* Zweifach gechlortes p-Nitrophenol wird reducirt und das erhaltene Dichlor-p-Amidophenol mit salpetriger Säure behandelt (SEIFART, *A. Spl.* 7, 203). Entsteht, neben (a-)m-Dichlorphenol, beim Behandeln einer wässerigen Phenollösung mit wässeriger Chlorkalklösung (CHANDELON, *B.* 16, 1752). — Feine

Nadeln. Schmelzp.: 65°; Siedep.: 218—220° (S.). Mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

2. Unsymmetrisches (a-)m-Dichlorphenol (gewöhnliches) (OH : Cl : Cl = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Phenol (LAURENT, *A.* 23, 60). — *Darstellung* und *Verhalten:* F. FISCHER, *A. Spl.* 7, 180. — Lange, sechsseitige Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 43°; Siedep.: 209—210°. Riecht unangenehm, anhaftend. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Zersetzt, beim Kochen mit Wasser, kohlensaure Alkalien und Erden, wird aber bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Salzen durch CO_2 gröfstentheils wieder ausgeschieden. Die Lösung in schwachem Weingeist reagirt sauer. Giebt mit PCl_5 a-Trichlorbenzol (Schmelzp.: 16°). — $NH_4.C_6H_3Cl_2O$. Tafeln. Verliert an der Luft alles Ammoniak. — K.A + $^1/_2$ H_2O. Rhombische Täfelchen. Giebt an Wasser freie Säure ab. — $C_6H_3Cl_2O.Pb(OH)$. Weifser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Ag.C_6H_3Cl_2O$. Gelblicher, amorpher Niederschlag. Sehr unbeständig.

Aethyläther $C_8H_8Cl_2O = C_2H_5O.C_6H_3Cl_2$. Flüssig. Siedep.: 236—237° (FISCHER, *A. Spl.* 7, 183). Schwerer als Wasser. Wird von wässeriger Kalilauge nicht verändert.

Acetat $C_8H_6Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_3Cl_2$. *Bildung.* Aus Dichlorphenol und Acetylchlorid. — Flüssig. Siedep.: 244—245° (FISCHER, *A. Spl.* 7, 184). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Wird von Kalilauge beim Erhitzen zerlegt.

3. Ein Dichlorphenol von unbekannter Konstitution entsteht beim Glühen von Dichlorsalicylsäure mit Kalk oder Baryt (CAHOURS, *A.* 52, 342). Es ist wahrscheinlich (a-)m-Dichlorphenol.

Trichlorphenole $C_6H_3Cl_3O = C_6H_2Cl_3.OH$. 1. s-Trichlorphenol aus Phenol (OH : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Phenol (LAURENT, *A.* 43, 209), in mit Wasser angerührten Indigo (ERDMANN, *J. pr.* 19, 332; 22, 276; 25, 472), in Anilin (HOFMANN, *A.* 53, 8), in Saligeninlösung und Destillation des Produktes mit koncentrirter Schwefelsäure (PIRIA, *A.* 56, 47). Bei der Einwirkung von Chlor auf eine Lösung von phenolsulfonsaurem Kalium (VOGEL, *Z.* 1865, 529) oder auf Phenylbenzyläther $C_6H_5.O(CH_2.C_6H_5)$, neben Benzylchlorid (SINTENIS, *A.* 161, 338). — *Darstellung* und Salze: FAUST, *A.* 149, 149. Man versetzt eine 3procentige, wässerige Phenollösung mit Natriumhypochloritlösung (in 65 ccm 1 g wirksamen Chlors — NaClO — enthaltend), erwärmt $1/_2$—2 Stunden lang auf 60—70°, zerstört dann das überschüssige Hypochlorit durch arsenigsaures Natrium und fällt mit HCl (CHANDELON, *Bl.* 38, 123). — Verhalten des Trichlorphenols: CHANDELON. — Nadeln oder gerade rhombische Säulen. Schmelzp.: 67—68°; Siedep.: 243,5—244,5°. Reagirt sauer. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether. 1000 Thle. Wasser lösen bei 11,2° 0,51 Thle; bei 25,4° 0,858 Thle.; bei 96° 2,43 Thle. (DACCOMO, *B.* 18, 1163). Liefert mit Eisenchlorid a-Tetrachlorbenzol (DACCOMO). Beim Eintragen in kalte, rothe Salpetersäure entsteht Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$. Geht beim Behandeln mit Salzsäure und $KClO_3$ in Chloranil $C_6Cl_4O_2$ über. Mit CrO_3 und Eisessig entsteht Chloranil $C_6Cl_4O_2$ (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 160). Mit Kaliumsulfit entstehen bei 170° Dichlorphenolsulfonsäure und Chlorphenoldisulfonsäure (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1886, 417). — $NH_4.C_6H_2Cl_3O$. Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem (LAURENT). — $K.\bar{A} + {}^1/_2 H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwer lösliche Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Feine Prismen. — $4Pb.\bar{A}_2 + PbO$. *Bildung.* Beim Mischen einer alkalischen Lösung von Trichlorphenol und Bleizucker scheidet sich bald ein Krystallpulver aus. — $Ag.\bar{A}$. Zeisiggelber Niederschlag (L.).

Aethyläther $C_8H_7Cl_3O = C_2H_5O.C_6H_2Cl_3$. Prismen. Schmelzp.: 43—44°. Siedep.: 246° (FAUST, *A.* 149, 152).

Acetat $C_8H_5Cl_3O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_2Cl_3$. Flüssig. Siedep.: 261—262° (FISCHER, *A. Spl.* 7, 185).

Propionat $C_9H_7Cl_3O_2 = C_3H_5O_2.C_6H_2Cl_3$. Flüssig. Siedep.: 262,5—264,5° (DACCOMO, *B.* 18, 1163).

Butyrat $C_{10}H_9Cl_3O_2 = C_4H_7O_2.C_6H_2Cl_3$. Flüssig. Siedep.: 272—275° (DACCOMO).

Isovalerianat $C_{11}H_{11}Cl_3O_2 = C_5H_9O_2.C_6H_2Cl_3$. Flüssig. Siedep.: 281—284° (DACCOMO).

2. Trichlorphenol aus Trichlor-p-Amidophenol (OH : Cl_3 = 1 : 2 : 3 : 5) (?). Entsteht auch aus Nitrosophenol durch Behandeln mit Salzsäure u. s. w. (HIRSCH, *B.* 13, 1908). Durch anhaltendes Kochen von Trichlor-p-Diazophenol mit absolutem Alkohol (LAMPERT, *J. pr.* [2] 33, 376). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 53—54°; Siedep.: 252—253°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht intensiv phenolartig. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn und Eisessig. Liefert mit salpetriger Säure Trichlornitrophenol. Liefert, beim Erwärmen mit koncentrirter Salpetersäure, erst Trichlornitrophenol und dann Trichlorchinon. Mit PCl_5 entsteht C_6HCl_5.

Aethyläther $C_8H_7Cl_3O = C_6H_2Cl_3O.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 245—246° (LAMPERT, *J. pr.* [2] 33, 378). Liefert mit alkoholischem NH_3 Trichlorphenol.

Acetat $C_8H_5Cl_3O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_2Cl_3$. Flüssig. Siedep.: 258—259° (L., *J. pr.* [2] 33, 379).

Tetrachlorphenol $C_6H_2Cl_4O$ (s-Trichlorphenolchlor) $C_6H_2Cl_3.OCl$. *Bildung.* Bei längerem Einleiten von Chlor in s-Trichlorphenol (Schmelzp.: 67°) (BENEDIKT, *M.* 4, 233). — *Darstellung.* Man löst 50 g Trichlorphenol in verdünnter Kalilauge, verdünnt bis auf 500 ccm, giebt 500 ccm rauchende Salzsäure hinzu und leitet Chlor ein. Man lässt, nachdem man 100 g Braunstein verbraucht hat, einige Stunden stehen und chlorirt dann ein zweites, event. noch ein drittes Mal. Man entfernt schliefslich das überschüssige Chlor durch Einblasen von Luft, presst den Niederschlag ab und krystallisirt ihn zweimal aus $CHCl_3$ um. — Glänzende, trimetrische Säulen. Schmelzp.: 119°. Destillirt unzersetzt. Die Krystalle färben sich auf Zusatz von koncentrirter Kalilauge blau; beim Kochen entsteht Trichlorphenol. Kalte Salpetersäure ist ohne Wirkung. Entwickelt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, HCl und zerfällt in Trichlorphenol und Chloranil. $3C_6H_2Cl_4O + H_2O = 2HCl + 2C_6H_3Cl_3O + C_6Cl_4O_2$.

Pentachlorphenol $C_6HCl_5O = C_6Cl_5.OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Isatin (ERDMANN, *A.* 37, 343; 48, 309; LAURENT, *A.* 48, 313). Aus Phenol und überschüssigem Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1865, 525). Beim Erhitzen von Perchlorbenzol mit Glycerin und Natron auf 250—280° (WEBER, WOLFF, *B.* 18, 335). — *Darstellung.* Man leitet in ein Gemenge von 5 Thln. Trichlorphenol und 1 Thl. $SbCl_3$ bei 200—220° Chlor ein, kocht das Produkt wiederholt mit verdünnter Sodalösung aus und fällt die Lösung mit HCl. Der Niederschlag wird erst aus verdünntem Weingeist und dann aus $CHCl_3$ umkrystallisirt (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* 4, 606; vgl. MERZ, WEITH, *B.* 5, 458). — Gerade rhombische Säulen. Schmelzp.: 186—187°. Sublimirt in langen Nadeln. Siedet nicht unzersetzt. Riecht nur in der Hitze sehr stechend; der Staub bewirkt heftiges Niefsen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, mäfsig leicht in Benzol, wenig in kaltem Ligroïn. Wird von Natriumamalgam sehr langsam reducirt. Zersetzt sich beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure. Wird von rauchender Salpetersäure, schon in der Kälte, in Chloranil $C_6Cl_4O_2$ übergeführt; beim Erwärmen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht daneben Chlorpikrin. PCl_5 erzeugt Perchlorbenzol. Bei anhaltendem Erhitzen mit Chlorjod bis auf 350° entsteht ebenfalls Perchlorbenzol. (Auch Anisol $CH_3O.C_6H_5$ und Aethylphenyläther geben mit überschüssigem Chlorjod schliefslich Perchlorbenzol und daneben CCl_4, C_2Cl_6) (RUOFF).

Das Ammoniaksalz krystallisirt aus heifsem Ammoniak in sehr langen, dünnen Nadeln. Es löst sich kaum in Wasser, leicht in Weingeist. — Na.Ā. — K.Ā. Lange Nadeln (aus Aetheralkohol). Zerfällt beim Glühen in KCl und C_6Cl_4O. — Ag.Ā. Gelber Niederschlag (ERDMANN).

Methyläther $C_7H_3Cl_5O = C_6Cl_5O.CH_3$. *Bildung.* Aus Pentachlorphenol, KHO, CH_3J und Holzgeist (WEBER, WOLFF, *B.* 18, 336). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108°. Sublimirt leicht. Leicht löslich in Alkohol.

Acetat $C_8H_3Cl_5O_2 = C_2H_3O_2.C_6Cl_5$. *Bildung.* Aus Pentachlorphenol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WEBER, WOLFF, *B.* 18, 336). — Feine Nädelchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 147—148°. Leicht sublimirbar. Leicht löslich in warmem Weingeist.

Chlorid $C_6Cl_7.OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in eine Lösung von Acet-m-Chloranilid $C_6H_4Cl.NH(C_2H_3O)$ in Essigsäure (von 90 %) (BEILSTEIN, *B.* 11, 2182). Man fällt mit Wasser, kocht den Niederschlag wiederholt mit Essigsäure (von 50 %) aus, nimmt das Ungelöste in CS_2 auf, verdunstet den CS_2 und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um. — Grofse, dicke Säulen. Schmelzp.: 78,5—80°. Aeufserst leicht löslich in CS_2, Benzol, leicht in Alkohol, sehr schwer in Essigsäure (von 50 %). Geht beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 230° in Pentachlorphenol $C_6Cl_5.OH$ über.

Hexachlorphenole $C_6Cl_6O = C_6Cl_5.OCl$ (?). 1. α-Verbindung. *Bildung.* Bei mehrtägigem Einleiten von Chlor in, in verdünnter Salzsäure vertheiltes, Pentachlorphenol (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* 4, 607). Das Produkt wird in Ligroïn gelöst; die Lösung liefert beim Verdunsten erst Pentachlorphenol und dann C_6Cl_6O. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 46°. Giebt beim Erhitzen Chlor ab. Wird von Sn + HCl in Pentachlorphenol übergeführt.

Chlorid C_6Cl_8O. *Bildung.* Entsteht, neben β-Hexachlorphenol, beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 20 g Pentachlorphenol in 150 ccm Eisessig (BENEDIKT, SCHMIDT). Das Produkt wird aus Ligroïn umkrystallisirt. — Zolllange, glänzende Säulen. Schmelzp.: 102°. Destillirt bei vorsichtigem Erwärmen unzersetzt. Wird von Sn + HCl zu Pentachlorphenol reducirt.

2. β-Verbindung. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Eisessig angerührtes, Pentachloranilin (LANGER, *A.* 215, 122). — Grofse, weingelbe Säulen (aus Ligroïn).

Schmelzp.: 106°. Unlöslich in Wasser und Kalilauge; löslich in Eisessig, leicht in Alkohol. Entwickelt beim Erhitzen Chlor. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Alkohol.

Bromphenole $C_6H_5BrO = C_6H_4Br.OH$. 1. o-Bromphenol. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Verbindung, beim Bromiren von Phenol (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 171). Ist bis jetzt nur aus Bromanilin mit salpetriger Säure rein erhalten worden (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 362). — Unangenehm, sehr anhaftend riechendes Oel. Erstarrt nicht in der Kälte. Siedep.: 194—195°. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin und etwas Brenzkatechin.

2. m-Bromphenol. *Bildung.* Aus m-Bromanilin und salpetriger Säure (WURSTER, NÖLTING, *B.* 7, 905). — Blätterig-krystallinisch. Schmelzp.: 32—33°; Siedep.: 236—236,5°. Riecht weniger unangenehm als die o-Verbindung (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 364). Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Brenzkatechin.

3. p-Bromphenol. *Bildung.* Beim Bromiren von Phenol in der Kälte (KÖRNER, *A.* 137, 200), namentlich in eisessigsaurer Lösung (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 171). Bei der Destillation von (a-)m-Bromsalicylsäure mit Kalk (CAHOURS, *A.* 52, 338; HÜBNER, BRENKEN). Aus p-Bromanilin und salpetriger Säure (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1176). — Grofse, alaunähnliche, tetragonale (GRÜNLING, *J.* 1883, 900; LÜDECKE, *A.* 234, 142) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 63—64°; Siedep.: 235—236° (H., B.); 238° (F., M.). Geringe Beimengungen von Wasser erniedrigen den Schmelzpunkt erheblich und verhindern das Krystallisiren des p-Bromphenols (HAND, *A.* 234, 138). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig. Specifische Wärme = 0,264; Neutralisationswärme u. s. w.: WERNER, *A. ch.* [6] 3, 568; Bildungswärme: BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 3, 565. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin.

Methyläther $C_7H_7BrO = CH_3O.C_6H_4Br$. Flüssig. Siedep.: 223° (kor.) (KÖRNER). Spec. Gew. = 1,494 bei 9° (HENRY, *B.* 2, 711).

Aethyläther $C_8H_9BrO = C_2H_5O.C_6H_4Br$. Siedep.: 233° (LIPPMANN, *J.* 1870, 548).

Isopropyläther $C_9H_{11}BrO = C_3H_7O.C_6H_4Br$. Siedep.: 236°; spec. Gew. = 1,981 bei 0°; = 1,957 bei 12,5° (SILVA, *Z.* 1870, 250).

Phenyläther $(C_6H_4Br)_2O$ (?) — siehe S. 423.

Säurederivate der Bromphenole. Die im Folgenden beschriebenen Ester leiten sich muthmafslich vom p-Bromphenol ab.

Tribromtriphenylphosphat $(C_6H_4Br)_3.PO_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Triphenylphosphat mit Brom auf 180° (GLUTZ, *A.* 143, 193). — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus Alkohol).

Bromphenoxylessigsäure $C_8H_7BrO_3 = C_6H_4BrO.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Triphenylessigsäureäthylester (70 g) wird in (140 g) CS_2 gelöst und bei 0° mit (65 g) Brom versetzt. Der CS_2 wird abdestillirt, der Rückstand (Bromphenoxylessigsäureäthylester) mit starker Natronlauge gekocht und dann mit HCl gefällt (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 295). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in CS_2. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. — $Na.C_8H_6BrO_3 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{11}BrO_3 = C_8H_6BrO_3.C_2H_5$. Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59° (FRITZSCHE).

α-Bromphenoxylpropionsäure $C_9H_9BrO_3 = CH_3.CH(O.C_6H_4Br)CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine heifse wässerige Lösung von α-Phenoxylpropionsäure bis zur Gelbfärbung (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 157). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 105—106°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. — $Na.C_9H_8BrO_3$. Zerfliefsliche Nadeln.

Dibromphenole $C_6H_4Br_2O = C_6H_3Br_2.OH$. 1. (v-)m-Dibromphenol (Br : OH : Br = 6 : 1 : 2). *Bildung.* Bei der Destillation von Tetrabromphenolphtaleïn mit 10 Thln. koncentrirter Schwefelsäure (BAEYER, *A.* 202, 138). $C_{20}H_{10}Br_4O_4 = C_6H_4Br_2O + C_{14}H_6Br_2O_3$ (Dibromoxyanthrachinon). Beim Behandeln von Dibrom-p-Amidophenol mit Aethylnitrit (MÖHLAU, *B.* 15, 2494). — Lange, dünne, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur in schmalen Blättchen, die bei 55—56° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. Unsymmetrisches (m-)op-Dibromphenol (OH : Br : Br = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Bromiren von Phenol in der Kälte (KÖRNER, *A.* 137, 205). Durch Glühen von mm-Dibromsalicylsäure mit Baryt (CAHOURS, *A.* 52, 329) oder besser durch Erhitzen dieser Säure mit verdünnter H_2SO_4, im Rohr, auf 220—230° (PERATONER, *G.* 16, 402). — Schwach aber widerlich und anhaftend riechende Krystalle. Schmelzp.: 40° (K.). Schmelzp.: 35—36°; Siedep.: 238—239° (kor.). (PERATONER). Siedep.: 154° bei 11 mm.

Molekulare Schmelzwärme = 3,527 Cal. bei 12°; specifische Wärme = (0,2436 Cal.; Neutralisationswärme (durch NaOH) = 8,458 Cal.; 1 l Wasser löst bei 15° 1,94 g Dibromphenol (WERNER, *A. ch.* [6] 3, 571). Bildungswärme = 46,5 Cal. (BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 3, 557). Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Wird von Salpetersäure leicht in Pikrinsäure übergeführt. Giebt mit PBr_5 a-Tribrombenzol.

Methyläther $C_7H_6Br_2O = CH_3O.C_6H_3Br_2$. *Bildung.* Aus Dibromphenol, CH_3J und Kali (KÖRNER); beim Bromiren von Anisol $C_6H_5O.CH_3$ (CAHOURS, *A.* 52, 331). — Schuppen. Schmelzp.: 59°; Siedep.: 272°.

Aethyläther $C_8H_8Br_2O = C_2H_5O.C_6H_3Br_2$. *Bildung.* Beim Bromiren von phenetolsulfonsaurem Kalium $(C_2H_5O).C_6H_4.SO_3K$ (LIPPMANN, *J.* 1870, 739). — Monokline Tafeln.

Aethylenäther $C_2H_4(OC_6H_3Br_2)_2$ (?) siehe S. 423.

3. s-Dibromphenol (OH : Br : Br = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Bei 2—3tägigem Erhitzen auf 120—130° von s-Tribrombenzol mit einer Lösung von Natrium in absolutem Holzgeist (BLAU, *M.* 7, 630). Man verjagt den Holzgeist und destillirt den Rückstand, wobei s-Dibromphenolmethyläther übergeht. Den Rückstand säuert man mit H_2SO_4 an und destillirt abermals mit Wasser, wobei s-Dibromphenol übergeht. Man reinigt es durch Destillation im Wasserstoffstrome. — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 76,5°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Phloroglucin.

Methyläther $C_7H_6Br_2O = C_6H_3Br_2O.CH_3$. *Bildung.* Aus s-Tribrombenzol und Natriummethylat bei 120—130° (s. s-Dibromphenol) (BLAU, *M.* 7, 633). — Prismen. Schmelzp.: 37—38°.

Aethyläther $C_8H_8Br_2O = C_2H_5O.C_6H_3Br_2$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Diazodibromphenetolnitrat $C_2H_5O.C_6H_2Br_2.N_2.NO_3$ mit Wasser (MÖHLAU, OEHMICHEN, *J. pr.* [2] 24, 482). — Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 268°.

Tribromphenol $C_6H_3Br_3O = C_6H_2Br_3.OH$. 1. s-Tribromphenol (OH:Br:Br:Br = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Bromiren von Phenol (LAURENT, *A.* 43, 212; KÖRNER, *A.* 137, 208) oder von Indigo (ERDMANN). Bei der Destillation von Tribromsalicylsäure mit Baryt (CAHOURS, *A.* 52, 338). Beim Bromiren von Phenylbenzyläther $C_7H_7.OC_6H_5$, neben Benzylbromid (SINTENIS, *A.* 161, 340). — Haarfeine, sehr lange Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 95° (KÖRNER; SINTENIS); 92° (POST, *A.* 205, 66). Sublimirt leicht. Sehr löslich in Weingeist. Neutralisationswärme (durch NaOH) = 5,411 Cal.; 1 l Wasser löst bei 15° 0,07 g Tribromphenol (WERNER, *A. ch.* [6] 3, 572). Bildungswärme = 68,4 Cal. (BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 3, 552). Bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehen Dibromnitrophenol, Bromdinitrophenol und zuletzt Pikrinsäure. Rothe, rauchende Salpetersäure liefert o-Bromdinitrophenol und zuweilen Dibromchinon; mit CrO_3 und Essigsäure entstehen Bromanil und Hexabromphenochinon (LEVY, SCHULTZ). Beim Behandeln der Ester (z. B. des Propionates) des Tribromphenols mit Salpeterschwefelsäure entsteht zunächst ein Nitroderivat und dann Dibromnitrochinon. Giebt mit PBr_5 a-Tetrabrombenzol. Chlor wirkt auf eine Lösung von Tribromphenol in $CHCl_3$ selbst bei Siedehitze nicht ein. Wendet man aber eine eisessigsaure Lösung an, so wird, bei Siedehitze, Trichlorphenol gebildet (BENEDIKT, SCMIDT, *M.* 4, 604). Beim Einleiten von Chlor in, mit HCl angerührtes, Tribromphenol entstehen: Tribromphenolbrom, Chlordibromphenolbrom $C_6H_2ClBr_2.OBr$ und Dichlorbromphenolbrom $C_6H_2Cl_2Br.OBr$ (BENEDIKT, *M.* 4, 236). Durch Kochenmit wässeriger Jodkaliumlösung wird Tribromphenol nicht verändert.

Methyläther $C_7H_5Br_3O = CH_3O.C_6H_2Br_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (6 At.) Brom und Wasser auf Anissäure (REINECKE, *Z.* 1866, 366). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°. Geht durch überschüssiges Brom (und Wasser) in Bromanil $C_6Br_4O_2$ über.

Propionat $C_9H_7Br_3O_2 = C_3H_5O_2.C_6H_2Br_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 65° (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* 18, 1174). Wenig löslich in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aether.

2. Tribromphenol (OH : Br : Br : Br = 1 : 3 : 5 : 6) (?). **Aethyläther** $C_8H_7Br_3O = C_2H_5O.C_6H_2Br_3$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Diazotribromphenetolnitrat $C_2H_5O.C_6HBr_3.N_2.NO_3$ mit Wasser (MÖHLAU, OEHMICHEN, *J. pr.* [2] 24, 484). — Derbe Prismen. Schmelzp.: 72,5°. Destillirbar.

Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_4O = C_6H_2Br_3.OBr$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von (je 10 g) Phenol in (6—10 l) Wasser allmählich mit starkem Bromwasser. Den Niederschlag trocknet man auf porösen Platten und krystallisirt ihn aus CS_2 oder $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *A.* 199, 128). Entsteht auch beim Versetzen verdünnter, wässeriger Lösungen von Salicylsäure oder p-Oxybenzoësäure mit Bromwasser (B.). — Citronengelbe Blättchen. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 118°. Unlöslich in Wasser, Aether, kaltem Alkohol und Alkalien. Wird beim Kochen mit Alkalien nicht verändert. Löst man aber den Körper in Benzol, so wird ihm durch NH_3 oder Kalilauge sofort Brom entzogen, und es entsteht Tribromphenol (B., *M.* 1, 360). Verliert bei 130° ein Atom

Brom und hinterlässt den Körper $C_{12}H_4Br_6O_2$ (?). Geht beim Erwärmen mit konc. H_2SO_4 auf 118° völlig in das isomere Tetrabromphenol über. Beim Kochen mit Alkohol oder durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure entsteht Tribromphenol. Anilin wirkt heftig ein und erzeugt Tribromphenol und Tribromanilin. Mit ($^1/_3$ Mol.) Phenol entsteht nur Tribromphenol. Kochende Salpetersäure liefert Brompikrin und Pikrinsäure. Jodkalium wirkt nach der Gleichung $C_6H_2Br_4O + 2KJ = C_6H_2Br_3O.K + KBr + J_2$ (Werner, *Bl.* 43, 373); Bildungswärme: Werner.

Hexabromphenochinon (?) $C_{12}H_4Br_6O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tribromphenolbrom auf 130° (Benedikt, *A.* 199, 134). $2C_6H_2Br_4O = C_{12}H_4Br_6O_2 + 2Br$. — Weifse Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien, Säuren; leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giebt mit Salpetersäure keine Pikrinsäure.

Tetrabromphenol $C_6H_2Br_4O = C_6HBr_4.OH$ (OH : Br_4 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Aus s-Tribromphenol und Brom bei 170—180° (Körner, *A.* 137, 209). — *Darstellung.* Durch Erwärmen von Tribromphenolbrom (s. d.) mit Vitriolöl. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Sublimirbar. Lösungs- und Bildungswärme: Werner, *Ж.* 18, 105.

Tetrabromphenolbrom $C_6HBr_5O = C_6HBr_4.OBr$. *Darstellung.* Man löst Tetrabromphenol in verdünnter Kalilauge, übersättigt die Lösung mit HCl und giefst sofort überschüssiges Bromwasser hinzu (Benedikt, *M.* 1, 361). — Gelbe, lange, monokline, keilförmige Platten (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 121°. Wird beim Kochen mit Alkohol oder mit Zinn und Salzsäure in Tetrabromphenol zurückverwandelt. Geht beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure auf 150° in Pentabromphenol über.

Pentabromphenol $C_6Br_5.OH$. *Bildung.* Aus s-Tri- oder Tetrabromphenol und Brom bei 210—220° (Körner, *A.* 137, 210). — *Darstellung.* Aus Tetrabromphenolbrom (s. d.) und H_2SO_4. — Sehr grofse, diamantglänzende Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 225°. Lässt sich sublimiren. Liefert, mit starker Salpetersäure erhitzt, Bromanil und Brompikrin. Beim Erhitzen mit Brom auf 300° entsteht Perbrombenzol C_6Br_6 (Gessner, *B.* 9, 1500). Die Salze sind schwer löslich.

Hexabromphenol $C_6Br_6O = C_6Br_5.OBr$. *Darstellung.* Aus Pentabromphenol und Brom (wie bei Tetrabromphenolbrom) (Benedikt, *M.* 1, 363). — Prismatische, gelbe Krystallkörner. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in kaltem Alkohol; beim Kochen mit Alkohol entsteht Pentabromphenol. Beim Erhitzen mit Anilin werden Pentabromphenol und Tribromanilin gebildet. Kalilauge wirkt nur bei Siedehitze ein. Wird von Zinn und Salzsäure langsam angegriffen.

Trichlorbromphenol (Trichlorphenolbrom) $C_6H_2Cl_3BrO = C_6H_2Cl_3.OBr$. *Darstellung.* Die Lösung von Trichlorphenol (Schmelzp.: 67°) in verdünnter Kalilauge wird mit dem gleichen Volumen koncentrirter Salzsäure versetzt und überschüssiges, in HCl gelöstes Brom hinzugegeben. Man lässt einige Stunden stehen und krystallisirt den Niederschlag aus $CHCl_3$ um (Benedikt, *M.* 4, 235). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 99°. Entwickelt in höherer Temperatur Brom. Schmilzt man es unter Wasser, so wandelt es sich in das isomere Trichlorbromphenol $C_6HCl_3Br.OH$ um.

Jodphenole $C_6H_5JO = C_6H_4J.OH$. 1. o-Jodphenol. *Bildung.* Aus o-Nitrophenol durch Austausch von NO_2 gegen J (Nölting, Wrzesinski, *B.* 8, 820). — Krystalle. Schmelzp.: 43°. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin (Körner, *Z.* 1866, 662; *Z.* 1868, 323).

Beim direkten Jodiren von Phenol entstehen augenscheinlich o- und p-Jodphenol. Arbeitet man mit Jod und Quecksilberoxyd, in alkoholischer Lösung, so entsteht wesentlich Dijodphenol, neben Monojodphenol, welch Letzteres, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin liefert (Weselsky, Hlasiwetz, *B.* 2, 523). Lobanow (*B.* 6, 1251) operirte mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung, und erhielt durch Destillation mit Wasserdämpfen zunächst ein flüssiges, bei —23° nicht erstarrendes Jodphenol. Dann folgte ein bei 64 bis 66° schmelzendes Jodphenol, das in flachen Nadeln krystallisirte. Ein drittes Jodphenol war gleichfalls entstanden und unterschied sich durch seine grofse Löslichkeit in Wasser von den beiden anderen. Es schmolz bei 89°, löste sich gut in Wasser, sehr leicht in Alkohol, CS_2 und krystallisirte aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln.

Das beim Erhitzen von Jodsalicylsäure gebildete Jodphenol giebt, beim Schmelzen mit Aetzkali, Brenzkatechin (Lautemann, *A.* 120, 315).

Beim Eintragen von (45 g) trockenem Jod in, mit CS_2 übergossenes, Phenolnatrium (20 g bei 300° getrocknet) entsteht wesentlich o-Jodphenol, neben Dijodphenol (Schall, *B.* 16, 1897).

2. p-Jodphenol. *Bildung.* Aus p-Jodanilin und salpetriger Säure (Griess, *Z.* 1865, 427). Beim Behandeln von Phenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (Körner, *A.* 137, 213); aus Phenol und Chlorjod (Schützenberger, Sengenwald, *J.* 1862, 413). — Lange, schmale Blättchen; leicht löslich in Alkohol und Aether (G.). Giebt beim

Schmelzen mit Kali Hydrochinon (KÖRNER, *Z.* 1868, 322) und bei höherer Temperatur Resorcin (NÖLTING, WRZESINSKI).

Dijodphenole $C_6H_4J_2O = C_6H_3J_2.OH$. 1. α-Verbindung. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf eine alkoholische Phenollösung (HLASIWETZ, WESELSKY, *B.* 2, 524). — Krystalle. Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Sublimirbar. Beim Schmelzen mit Kali entsteht wenig Brenzkatechin, aber kein Phloroglucin und kein Pyrogallol.

2. β-Verbindung. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in, mit CS_2 übergossenes, bei 300° getrocknetes Phenolnatrium (SCHALL, *B.* 16, 1899, 1902). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 68°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Acetat $C_8H_6J_2O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_3J_2$. Kleine Säulen (aus Eisessig). Schmelzp.: 107° (SCHALL).

s-Trijodphenol $C_6H_3J_3O = C_6H_2J_3.OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod und Kali (LAUTEMANN, *A.* 120, 307) oder von Jod und Jodsäure (KEKULÉ, *A.* 131, 231) auf Salicylsäure. Aus Phenol und Chlorjod (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1865, 524). — *Darstellung.* Man löst Jod und Jodsäure in verdünnter Kalilauge, fügt das Phenol hinzu und säuert dann mit HCl an (KÖRNER, *A.* 137, 213). — Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 156°. Zersetzt sich beim Sublimiren. Riecht unangenehm, anhaftend. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. Wird von überschüssigem Chlorjod in Perchlorphenol und von konc. HNO_3 in Pikrinsäure übergeführt. Erzeugt mit HCl und $KClO_3$ Chloranil. Beim Kochen mit koncentrirter Sodalösung entsteht ein unlösliches, rothes Dijodphenylenoxyd $C_6H_2J_2O$ (LAUTEMANN). — Das Ammoniaksalz ist schwer löslich; das Silbersalz ein gelatinöser, unbeständiger Niederschlag.

Trichlorjodphenol $C_6H_2Cl_3JO = C_6HCl_3J.OH$ (OH : Cl_3 : J = 1 : 2 : 3 : 5 : 4). *Bildung.* Aus dem Trichlor-p-Amidophenol durch Austausch von NH_2 gegen Jod (LAMPERT, *J. pr.* [2] 33, 391). — Nadeln. Schmelzp.: 79—80°. Leicht löslich in Alkohol. Beim Ueberleiten von Chlor entsteht Perchlorphenol C_6HCl_5O.

Aethyläther $C_8H_6Cl_3JO = C_6HCl_3J.OC_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 60—61° (LAMPERT).

Cyanphenole $C_6H_4(CN).OH$ — siehe Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

p-Nitrosophenol $C_6H_5NO_2 = C_6H_4(NO).OH = C_6H_4\langle{}^{O}_{N.OH}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin mit verdünnter Natronlauge (BAEYER, CARO, *B.* 7, 809). $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_4(NO).OH + NH(CH_3)_2$. Man versetzt eine wässerige Phenollösung mit Kaliumnitrit und dann mit Essigsäure (BAEYER, CARO, *B.* 7, 967). Bei 12stündigem Stehen einer Lösung von (1 Thl.) Chinon in (300 Thln.) Wasser mit (1 Thl.) salzsaurem Hydroxylamin (H. GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 213). $C_6H_4O_2 + NH_3O.HCl = C_6H_5NO_2 + H_2O + HCl$. — *Darstellung.* 1 Thl. Phenol wird in 30 Thln. Wasser gelöst und die Lösung mit der theoretischen Menge einer Lösung von N_2O_3 in H_2SO_4 („Nitrosylsulfatlösung") versetzt. Nach 20 Minuten filtrirt man den Niederschlag von Nitrosophenol ab. [Die Nitrosylsulfatlösung bereitet man dadurch, dass man 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) mit arseniger Säure erwärmt, die entweichenden Gase erst durch eine leere Waschflasche streichen lässt und dann in 250 g koncentrirte Schwefelsäure leitet. Die Gewichtszunahme der H_2SO_4 giebt den Gehalt an N_2O_3 an. Man versetzt die Lösung mit noch so viel konc. H_2SO_4, dass 100 Thle. derselben 15 Thle. N_2O_3 enthalten (STENHOUSE, GROVES, *A.* 188, 360)]. — Darstellung von Nitrosophenol aus Nitrosodimethylamin: BAEYER, CARO, *B.* 7, 964. — Um das ausgefällte Nitrosophenol zu reinigen, schüttelt man es mit nicht überschüssigem, verdünntem NH_3, sättigt die Lösung mit CO_2 und schüttelt sie dann mit Thierkohle, bis die Lösung durch Säuren weifs gefällt wird. Man filtrirt, giefst das Filtrat in eiskalte verdünnte H_2SO_4, saugt den Niederschlag ab und löst ihn in Aether (TER MEER, *B.* 8, 623). — In eine möglichst koncentrirte alkoholische Lösung von Natriumäthylat wird (1 Mol.) Phenol und dann (1 Mol.) Isoamylnitrit eingetragen und das Gemisch sofort in eine flache Schale über Schwefelsäure gestellt. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene Natriumsalz wird abgesogen, mit Aether gewaschen und auf porösen Platten getrocknet.

Schwach bräunlichgrüne Blätter (rhombische Krystalle). Ziemlich löslich in Wasser, in heifsem leichter als in kaltem, mit hellgrüner Farbe. Scheidet sich daraus, bei raschem Erkalten, in kleinen, fast farblosen Nadeln, bei langsamem in bräunlichgrünen Blättern ab. Zersetzt sich bei 125°, ohne zu schmelzen. Färbt sich beim Kochen mit Wasser braun. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton mit grüner Farbe, schwerer in Eisessig und noch schwerer in Kohlenwasserstoffen. Leicht löslich in Alkalien und Erden mit rothbrauner Farbe; wird daraus durch Säuren unverändert als fast weifser, amorpher Niederschlag gefällt. Reines Nitrosophenol lässt sich unverändert aufbewahren, unreines wird schnell braun und dann schwarz. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 120—130° unter

schwacher Verpuffung. Wird von konc. HNO_3 oder durch ein Gemisch von Kali und rothem Blutlaugensalz zu p-Nitrophenol oxydirt. Mit Zinn und Salzsäure entsteht p-Amidophenol. Ziemlich beständig gegen Alkalien; wird von Säuren sehr leicht zersetzt. Beim Erwärmen mit konc. HCl tritt heftige Zersetzung ein. Löst man Nitrosophenol in überschüssigem Phenol und giebt wenig konc. H_2SO_4 hinzu, so entsteht eine dunkelkirschrothe Lösung, die auf Zusatz von Kali blau wird (LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol entsteht salpetersaures Diazophenol $C_6H_4(OH)N_2.NO_3$. Salzsäuregas, in eine ätherische Lösung von Nitrosophenol geleitet, erzeugt Dichloramidophenol, neben Chlorphenol (JÄGER, *B.* 8, 895) und Trichloramidophenol (HIRSCH, *B.* 13, 1908). $C_6H_4(NO)(OH) + 2HCl = C_6H_2Cl_2(NH_2)OH + H_2O$. Uebergiefst man Nitrosophenol mit einer Lösung von Salzsäuregas in Alkoholen, so entstehen Aether des Dichloramidophenols [(z. B. $C_6H_2Cl_2(NH_2).OC_2H_5$)] (JÄGER). Beim Erwärmen von Nitrosophenol mit Anilinacetat entstehen Oxyazobenzol $C_6H_4(OH)N_2.C_6H_5$ und Azophenin $C_{36}H_{29}N_5$. Ebenso wirkt Toluidin (KIMICH). Erhitzt man Nitrosophenol mit Kali auf 180°, so wird Azophenol $C_{12}H_{10}N_2O_2$ gebildet (JÄGER). Verbindet sich mit unterchloriger Säure.

Salze: TER MEER, *B.* 8, 623. — $Na.C_6H_4(NO)O + 2H_2O$. Rothe, kurze Nadeln (aus Aether oder Aceton). In Wasser äufserst leicht löslich. — Das Kaliumsalz krystallisirt aus Alkohol oder Aceton in blaugrünen, dünnen Tafeln oder (in wasserhaltigen?) rothen Krystallen. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grofse, rothe Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Brauner, amorpher Niederschlag oder kleine, violettschwarze Krystalle.

Hypochlorit $C_6H_4ClNO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O\\ \dot{N}.OCl\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Man versetzt eine kalte Lösung von 1 g Nitrosophenol in 500 g H_2O mit 5 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,185) und dann mit Chlorkalklösung, bis der Geruch nach ClOH deutlich auftritt (MÖHLAU, *B.* 19, 281). — Feine gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sehr unbeständig; verliert schon an der Luft HClO. Scheidet aus KJ Jod ab. Explodirt beim Erwärmen auf 70° oder beim Uebergiefsen mit Vitriolöl. Giebt die Nitrosoreaktion. Alkalien spalten Nitrosophenol ab. Beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser erfolgt Zersetzung nach der Gleichung: $C_6H_4ClNO_2 + 2H_2O = C_6H_4O_2$ (Chinon) $+ ClOH + NH_2.OH$.

Methylnitrosophenylcarbonat $C_8H_7NO_4 = CH_3O.CO.O.C_6H_4(NO)$. *Bildung.* Aus Nitrosophenolnatrium, Chlorameisensäuremethylester und trockenem Aether (oder $CHCl_3$) (WALKER, *B.* 17, 400). — Gelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in Aether.

Aethylnitrosophenylcarbonat $C_9H_9NO_4 = C_2H_5O.CO.O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Nitrosophenolnatrium, Chlorameisensäureäthylester und Aether (WALKER). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 109°. Sehr löslich in heifsem Alkohol und $CHCl_3$, weniger in Aether.

Nitrophenole $C_6H_5NO_3 = C_6H_4(NO_2).OH$. 1. o-Nitrophenol (flüchtiges). *Bildung.* Entsteht, neben p-Nitrophenol, beim Behandeln von Phenol mit verdünnter Salpetersäure (HOFMANN, *A.* 103, 347; FRITZSCHE, *A.* 110, 150) und beim Eintragen von NO_2 in, mit CS_2 übergossenes, trockenes Phenolnatrium (SCHALL, *B.* 16, 1901). Beim Erhitzen von o-Chlornitrobenzol mit Sodalösung auf 130° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 231), ebenso aus o-Bromnitrobenzol (ZINCKE, WALKER, *B.* 5, 116) oder beim Kochen von o-Dinitrobenzol mit verdünnter Natronlauge (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 1828). o- und p-Nitrophenol entstehen beim Aufkochen einer verdünnten Lösung von Diazobenzolsulfat mit (1 Mol.) Salpetersäure (NÖLTING, WILD, *B.* 18, 1338). — *Darstellung.* Man trägt in ein abgekühltes Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,34) und 4 Thln. Wasser allmählich 1 Thl. Phenol ein, rührt um und trennt nach einiger Zeit das schwere, schwarze Oel von der wässerigen Flüssigkeit. Das Oel wird mit Wasser gewaschen und dann mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Im Destillat befindet sich das o-Nitrophenol, während das p-Nitrophenol im Rückstande bleibt und demselben durch kochendes Wasser entzogen wird (SCHMITT, COOK in KEKULÉ's *Lehrb. d. organ. Chemie*, 3, 40). — Man trägt in ein, auf 0° abgekühltes, Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) und 6 Thln. H_2O allmählich 1 Thl. Phenol ein und destillirt das ausgeschiedene Oel, sowie die mit $NaHCO_3$ neutralisirte, wässerige Flüssigkeit mit Wasser (NEUMAMN, *B.* 18, 3320). — Man erwärmt 4—5 Stunden lang ein Gemisch von 25 g Phenol, 25 g Salpetersäure, 80 g Wasser und 160 g Vitriolöl auf 150°. Die oberste Schicht wird abgehoben und rektificirt. Ausbeute: 22 % o-Nitrophenol und nur 0,5 % p-Nitrophenol (NATANSON, *B.* 13, 416; vgl. dagegen: FITTIG, *B.* 13, 711). — Man leitet salpetrige Säure (aus Stärke und HNO_3) in eine durch Eis gekühlte Lösung von 200 g

Phenol in 1 l Aether. Es fällt salpetersaures Diazophenol aus, während o- und p-Nitrophenol gelöst bleiben (WESELSKY, *B.* 8, 98). — Schwefelgelbe Nadeln oder Prismen. Aromatisch riechend. Schmelzp.: 44,27° (MILLS *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Siedep.: 214°. Spec. Gew. = 1,447 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563); im flüssigen Zustande bei t° = 1,2945 — 0,001385 (t — 45,2) — 0,000 0295 (t — 45,2) (R. SCHIFF, *A.* 223, 263). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 353. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Bei der Einwirkung von PCl_5 entsteht nur sehr wenig o-Chlornitrobenzol. Uebermangansäure oxydirt zu Dinitrodiphenol $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_2$. Stärkere Säure als m- oder p-Nitrophenol.

$NH_4.C_6H_4NO_3$. Scharlachrothe Blätter. Verliert, schon an der Luft, das Ammoniak (MERZ, RIS, *B.* 19, 1752). — $Na.C_6H_4NO_3$. Scharlachrothe Blätter (aus 90 procentigem Alkohol) (FRITZSCHE). Aeufserst leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Natron. — $K.\bar{A} + H_2O$ (POST, MERTENS, *B.* 8, 1552). Orangefarbene Nadeln. Spec. Gew. = 1,682. 1 Thl. Salz löst sich in 6,34 Thln. Wasser von 6° und in 4,76 Thln. Wasser von 15°. FRITZSCHE fand in dem aus 90 procentigem Alkohol krystallisirten Salz nur $^1/_2 H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ und $+ 4H_2O$ (FR.). — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (FR.). — $Ba.\bar{A}_2$. Scharlachrothe Tafeln. Spec. Gew. = 2,3301. 1 Thl. Salz löst sich in 108,45 Thln. Wasser von 6° und in 70,403 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Pb(C_6H_4NO_2.O)_2.Pb(OH)_2$. Spec. Gew. = 2,712, 1 Thl. löst sich in 4060,803 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Ag.\bar{A}$. Tieforangerother Niederschlag. Spec. Gew. = 2,661. 1 Thl. löst sich in 725,55 Thln. Wasser von 15° (P., M.).

Methyläther $C_7H_7NO_3 = CH_3O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren p-Aether, beim Nitriren von Anisol. Aus Nitrophenolsilber und Methyljodid (BRUNCK, *Z.* 1867, 204). — *Darstellung.* Man kocht ein Gemenge von 139 g o-Nitrophenol, 57 g KOH und 142 g Methyljodid (mit dem doppelten Volumen Holzgeist verdünnt) unter 200 mm Ueberdruck (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 237). — Man erhitzt o-Nitrophenolnatrium mit methylschwefelsaurem Natrium und Holzgeist auf 200° (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] 33, 153). — Gelbliches Oel. Erstarrt bei 0° und schmilzt bei 9°. Siedep.: 265° (BR.); 276,5° bei 734 mm (MÜHLHÄUSER). Spec. Gew. = 1,249 bei 26° (BR.); 1,268 bei 20° (POST, MERTENS). Giebt, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200°, o-Nitranilin (SALKOWSKI, *A.* 174, 278).

Aethyläther $C_8H_9NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz des o-Nitrophenols mit Aethylbromid und Alkohol bei 140—160° (GROLL, *J. pr.* [2] 12, 207). — Tiefgelbes Oel. Siedep.: 258° (G.); 267—268° bei 757 mm (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 343).

Bromäthylnitrophenyläther $C_8H_8BrNO_3 = CH_2Br.CH_2.O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Bei 10—12tägigem Kochen von (10 Thln.) o-Nitrophenolnatrium mit (12 Thln.) Aethylenbromid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 246). Man filtrirt vom ungelösten NaBr und Aethylennitrophenyläther ab, verdampft das Filtrat und kocht den öligen Rückstand mit Soda. Der jetzt erstarrende Bromäthyläther wird abgepresst, in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Einen etwa noch beigemengten, bei 117° schmelzenden Körper, entfernt man durch Schlemmen mit Alkohol, in welchem der Bromäthyläther rascher zu Boden sinkt. — Grofse hellgelbe, dicke Prismen. Schmelzp.: 43,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen.

Amidoäthylnitrophenyläther $C_8H_{10}N_2O_3 = NH_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Entsteht, neben Imidoäthylnitrophenyläther, beim Erhitzen von Bromäthylnitrophenyläther mit überschüssigem, alkoholichem Ammoniak auf 100—120° (WEDDIGE). Man verdampft den Alkohol und behandelt den Rückstand mit koncentrirter Salzsäure, wobei der Imidoäther zurückbleibt. Das Filtrat fällt man mit NH_3 und krystallisirt den Niederschlag erst aus Aether und dann aus siedendem Benzol um. — Zinnoberrothe, kleine Blättchen (aus Wasser) oder Tafeln (aus Aether, Benzol). Schmelzp.: 72—73°. Schwer löslich selbst in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und in siedendem Benzol. Schwache Base. Die Salze werden schon durch Wasser zerlegt.

Imidoäthylnitrophenyläther $C_{16}H_{17}N_3O_6 = NH(CH_2.CH_2O.C_6H_4.NO_2)_2$. *Bildung.* Siehe Amidoäthylnitrophenyläther; bei der Darstellung dieses Körpers wird zunächst der salzsaure Imidoäthyläther ausgefällt (WEDDIGE). — Der freie Aether bildet in Alkohol leicht lösliche, gelbe Krystalle. — $C_{16}H_{17}N_3O_6.HCl$. Kleine gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 191—192°.

Isobutyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = C_4H_9O.C_6H_4(NO_2)$. Gelbes Oel. Siedet fast unzersetzt bei 275—280°; spec. Gew. = 1,1361 bei 20° (RIESS, *B.* 3, 780).

Aethylenäther $C_{14}H_{12}N_2O_6 = C_2H_4[O.C_6H_4(NO_2)]_2$. *Bildung.* Aus o-Nitrophenolnatrium und $C_2H_4.Br_2$ (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 21, 127). — Kleine, gelblichweifse, dicke

Prismen. Schmelzp.: 163° (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 201). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Benzol.

Aethylenphenyläther $C_{14}H_{13}NO_4 = C_6H_5O.C_2H_4.OC_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Bromäthylphenyläther $CH_2Br.CH_2O.C_6H_5$ und o-Nitrophenolkalium oder aus Bromäthyl-o-Nitrophenyläther $CH_2Br.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$ und Phenolkalium (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 245). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol.

o-Ameisenäther $C_{19}H_{13}N_3O_9 = CH(O.C_6H_4.NO_2)_3$. *Darstellung.* Aus o-Nitrophenolkalium, $CHCl_3$ und Alkohol bei 150° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 26, 445). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Nicht destillirbar..

Tri-o-Nitrotriphenylphosphat $C_{18}H_{12}N_3PO_{10} = PO_4(C_6H_4.NO_2)_3$. *Bildung.* Aus o-Nitrophenol und PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 230). — Dünne Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 126°. Unlöslich in Wasser, Soda, Aether und kaltem Alkohol.

Acetat $C_8H_7NO_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Aus o-Nitrophenolnatrium und Acetylchlorid (BÖTTCHER, *B.* 16, 1934). — Lange Nadeln oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 40—41°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 253°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Aethylnitrophenylcarbonat $C_9H_9NO_5 = C_2H_5O.CO_2.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus o-Nitrophenol, KOH, Alkohol und Chlorameisensäureäthylester (BENDER, *B.* 19, 2268). — Gelbes Oel. Siedet unter starker Zersetzung bei 275—285°.

o-Nitrophenoxylessigsäure $C_8H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2)O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Nitrophenolnatrium und chloressigsaurem Natrium (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 283). — *Darstellung.* Man löst (1 Mol.) o-Nitrophenol, (1 Mol.) Chloressigsäure und (genau 2 Mol.) NaOH in möglichst wenig Wasser und erhitzt die Lösung, am Kühler, 10—11 Stunden lang auf dem Wasserbade. Man lässt erkalten, fällt die filtrirte Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus salzsäurehaltigem Wasser um (THATE, *J. pr.* [2] 29, 148). — Spiefsige Aggregate (aus Wasser). Schmelzp.: 156,5°. Schwer löslich in Wasser. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge nicht verändert. Wird von Natriumamalgam der Reihe nach zu Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Amidophenoxylessigsäure reducirt. Letztere Säure entsteht ausschliefslich bei der Reduktion mit Essigsäure und Eisenfeile, während man mit Sn + HCl daneben noch Chloramidophenoxylessigsäure erhält. — $Na.C_8H_6NO_5 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Schwach gelbe, sehr feine Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Smaragdgrüne, breite, sehr dünne Prismen.

2. m-Nitrophenol. *Bildung.* Aus m-Nitranilin und salpetriger Säure (BANTLIN, *B.* 11, 2100; vgl. *B.* 7, 179). — *Darstellung.* Man übergiefst je 10 g m-Nitranilin mit $1^1/_2$ Liter verd. H_2SO_4 (1 : 10) und fügt, unter guter Kühlung, so lange Kaliumnitritlösung hinzu, bis alles gelöst ist. Dann wird gekocht und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt (B.). Man verdunstet den Aether, kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) aus, lässt die Lösung auf 40—50° erkalten und filtrirt dann (HENRIQUES, *A.* 215, 323). — Dicke, schwefelgelbe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 96°. Siedep.: 194° bei 70 mm. Destillirt nicht unzersetzt bei gewöhnlichem Druck. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 353. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in verdünnten Säuren. Leicht löslich in heifsem $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn (LOBRY, *B.* 2, 216). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Liefert beim Nitriren 3 Dinitrophenole. — $K.C_6H_4(NO_2)O + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Spec. Gew. = 1,691 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 8,29 Thln. Wasser von 6° und in 6,15 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Spec. Gew. = 2,343 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 57,57 Thln. Wasser von 6° und in 46,62 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $(C_6H_4NO_2.O)Pb(OH)$. Orangerother, flockiger Niederschlag. Spec. Gew. = 2,694 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 7406,17 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — Das Silbersalz ist ein braunrother Niederschlag.

Verbindung mit m-Nitrotrimethylanilin. $C_{15}H_{17}N_3O_5 + 3H_2O = C_6H_4(NO_2)O.N(CH_3)_3.C_6H_4(NO_2) + 3H_2O$. Grofse, orangerothe Tafeln. Schmelzp.: 62° (STÄDEL, BAUER, *B.* 19, 1946). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Methyläther $C_7H_7NO_3 = CH_3O.C_6H_4(NO_2)$. Platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 38°; Siedep.: 258° (i. D.) (BANTLIN). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 200°, kleine Mengen von m-Nitrophenol, aber kein Nitranilin (SALKOWSKI, *B.* 12, 156).

Aethyläther $C_8H_9NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4(NO_2)$. Schmelzp.: 34°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 264°; bei 169° unter einem Druck von 70 mm (BANTLIN). Siedep.: 284°; 190° bei 100 mm (PH. WAGNER, *J. pr.* [2] 32, 71).

Bromäthyläther $C_8H_8BrNO_3 = CH_2Br.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) m-Nitrophenolnatrium und Aethylenbromid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 255). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 39°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Aethylenäther $C_{14}H_{12}N_2O_6 = C_2H_4[O.C_6H_4(NO_2)]_2$. Gleicht der isomeren o-Verbindung. Schmelzp.: 139° (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 201).

3. p-Nitrophenol. *Bildung.* Beim Nitriren von Phenol, neben o-Nitrophenol. Bildet sich vorzugsweise bei niederer Temperatur; je mehr das Gemisch von Phenol und verdünnter Salpetersäure sich erhitzt, desto mehr entsteht o-Nitrophenol (GOLDSTEIN, *Ж.*, 10, 353). p-Nitrophenol entsteht ferner beim Erhitzen von p-Chlornitrobenzol mit Sodalösung auf 130° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.*, 1870, 231), ebenso aus p-$C_6H_4Br(NO_2)$ (RICHTER). Beim Kochen von p-Nitranilin mit koncentrirter Natronlauge (WAGNER, B. 7, 77). — *Darstellung.* Siehe o-Nitrophenol. Zur Reinigung löst man das rohe p-Nitrophenol in heifsem Wasser, filtrirt die Lösung, wenn sie lauwarm ist, erhitzt dann zum Kochen und setzt Sodalösung hinzu, so lange noch Aufbrausen erfolgt. Beim Eindampfen krystallisirt saures Natriumnitrophenylat (SALKOWSKI, *A.* 174, 280). Man reinigt das p-Nitrophenol durch Umkrystallisiren aus koncentrirter, heifser Salzsäure (KOLLREPP, *A.* 234, 2). — Farblose Nadeln oder monokline Säulen. (Dimorph LEHMANN, *J.* 1877, 549). Schmelzp.: 114° (WAGNER, *B.* 7, 77); 111,41° (MILLS, Phil. Mag. [5] 14, 27). Siedet fast unzersetzt. Spec. Gew. = 1,468 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563); im flüssigen Zustande bei t° = 1,2809 — 0,00095 (t — 114) (R. SCHIFF, *A.* 223, 263). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 353. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von o-Nitrophenol). In Wasser nicht unbeträchtlich löslich, sehr leicht in Alkohol. Beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ treibt es rascher CO_2 aus als o-Nitrophenol, und dieses wieder rascher als m-Nitrophenol. Liefert mit HCl und $KClO_3$ erst o-Chlornitrophenol, dann Dichlornitrophenol und mit noch mehr $KClO_3$: Chloranil (KOLLREPP, *A.* 234, 12).

Salze: FRITZSCHE, *A.* 110, 155; POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552. — Salze: des $N(CH_3)_4.OH$ s. Bd. I, 902 (LOSSEN, *A.* 181, 374); — $N(C_2H_5)_4.OH$ S. 905 (L., *A.* 181, 374). — $N(CH_3)(C_2H_5)_3.OH$ S. 906 (L., *A.* 181, 374). — $N(CH_3)_2(C_2H_5)_3.OH$ S. 906 (L., *A.* 181, 374). — $Na.C_6H_4(NO_2)O + 4H_2O$. Gelbe Tafeln; geht beim Liegen an der Luft in $Na.\bar{A} + 2H_2O$ über. Das Salz ist unlöslich in Natronlauge (Abscheidung von p-Nitrophenol aus Lösungen). Versetzt man das Salz mit Essigsäure, so erhält man orangegelbe Prismen des Salzes $Na.C_6H_4(NO_2)O + C_6H_5(NO_2)O + 2H_2O$ (FR.). SALKOWSKI beobachtete die Bildung des sauren Salzes auch beim Neutralisiren des p-Nitrophenols mit Soda. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Goldgelb. Spec. Gew. = 1,652 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 21,55 Thln. Wasser von 6°; in 13,33 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $K.C_6H_4(NO_2)O + C_6H_5(NO_2)O + 2H_2O$ (FR.). — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (FR.). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$ und $+ 8H_2O$ (FR.). — $Sr.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (FR.). — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Braungelbe Tafeln oder monokline Prismen. Spec. Gew. = 2,322 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 97,03 Thln. Wasser von 6°; in 75,73 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Ba.(C_6H_4.NO_2.O)_2 + 2C_6H_5(NO_2)O + 4H_2O$ (FR.). — $(C_6H_4.NO_2.O)Pb(OH) + 2H_2O$. Spec. Gew. = 2,682 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 5719,06 Thln Wasser von 15° (P., M.). — $2Pb(C_6H_4NO_2.O)_2 + C_6H_5(NO_2)O$ (FR.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$ (FR.); hält $2H_2O$ (P., M.). 1 Thl. löst sich in 303,73 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Ag.\bar{A} + C_6H_5(NO_2)O + H_2O$ (FR.).

Methyläther $C_7H_7NO_3 = CH_3O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus p-Chlornitrobenzol, KOH und Holzgeist (WILLGERODT, *B.* 14, 2632), neben p-Dichlorazoxybenzol und p-Nitrophenol. Man verfährt wie bei der Darstellung des Aethyläthers, d. h. kocht 3—4 Tage lang ein Gemisch von 100 ccm Holzgeist, 50 ccm Wasser, 5 g p-$C_6H_4Cl.NO_2$ und 1,7 g KOH (WILLGERODT, *B.* 15, 1004). Aus p-Nitrophenol, KHO, CH_3J und Holzgeist, im Rohr, bei 100° (SKRAUP, *M.* 6, 761). — Grofse rhombische Säulen. Schmelzp.: 51° (POST, MEHRTENS). Schmelzp.: 54° (WILLGERODT, FERKO, *J. pr.* [2] 33, 153). Siedep.: 258—260° (BRUNCK, *Z.* 1867, 205). Spec. Gew. = 1,233 bei 20° (P., M.). Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 200° p-Nitranilin.

Aethyläther $C_8H_9NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenetol mit rauchender Salpetersäure (HALLOCK, *Am.* 1, 271). — *Darstellung.* Man kocht 36 Stunden lang ein Gemisch von 100 ccm Alkohol (96%), 50 ccm H_2O, 10 g p-Chlornitrobenzol und 3,5 g KOH, fällt mit Wasser und destillirt den Niederschlag mit Wasser. Zunächst geht $C_6H_4Cl(NO_2)$ und dann Nitrophenoläthyläther über. Zurück bleiben Dichlorazoxylbenzol und (in der alkalischen Flüssigkeit gelöst) p-Nitrophenol (WILLGERODT, *B.* 15, 1002). — Prismen. Schmelzp.: 57—58° (FRITZSCHE, *A.* 110, 166); 60° (WILLGERODT, FERKO). Siedep.: 283° bei 758 mm (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 331).

Bromäthyläther $C_8H_8BrNO_3 = CH_2Br.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenolnatrium und Aethylenbromid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 254). — Lange Nadeln oder

dreiseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63—64°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, in Aether und Benzol.

Amidoäthyläther $C_8H_{10}N_2O_3 = NH_2.C_2H_4.OC_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln des Bromäthyläthers $C_2H_4Br.OC_6H_4(NO_2)$ mit alkoholischem Ammoniak (WEDDIGE). — Gelbe, glänzende Schuppen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 108—109°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Isobutyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = C_4H_9O.C_6H_4(NO_2)$. Dunkelbraunes Oel. Siedet unter starker Zersetzung bei 285—290°; spec. Gew. = 1,1046 bei 20° (RIESS, *B.* 3, 780).

Aethylenäther $C_{14}H_{12}N_2O_6 = C_2H_4[C_6H_4(NO_2)O]_2$. *Bildung.* Aus Aethylenbromid und p-Nitrophenolnatrium (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 21, 127). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 142—143°.

o-Ameisenäther $C_{19}H_{13}N_3O_9 = CH(O.C_6H_4.NO_2)_3$. *Darstellung.* Aus p-Nitrophenolkalium, $CHCl_3$ und Alkohol bei 150° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 26, 446). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 232°.

Phenyläther $(C_6H_4.NO_2)_2O$ (?) — siehe S. 424.

p-Nitrophenylphosphorsäure $C_6H_6NPO_6 = (OH)_2.PO.OC_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Phenylphosphorsäure in gut gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (RAPP, *A.* 224, 159). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, verdampft auf dem Wasserbade, unter Zusatz von Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 112°. Unlöslich in kaltem Wasser und Eisessig, löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol und in heifsem Wasser. Wird durch koncentrirte Kalilauge in p-Nitrophenol und H_3PO_4 zerlegt. Liefert, beim Behandeln mit konc. HNO_3, in der Wärme, Pikrinsäure.

Dinitrodiphenylphosphorsäure $C_{12}H_9N_2PO_8 = OH.PO(O.C_6H_4.NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diphenylphosphorsäure in gut gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (RAPP, *A.* 224, 161). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133,5°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$, löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Zersetzt sich beim Abdampfen mit verd. HNO_3. Durch HCl oder Kali wird p-Nitrophenol abgespalten.

Aethylester $C_{14}H_{13}N_2PO_8 = C_2H_5O.PO(O.C_6H_4.NO_2)_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Tri-p-Nitrotriphenylphosphat $PO(O.C_6H_4.NO_2)_3$ mit Alkohol (RAPP, *A.* 224, 164). — Nadeln. Schmelzp.: 135°. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig.

Tri-p-Nitrotriphenylphosphat $C_{18}H_{12}N_3PO_{10} = (C_6H_4.NO_2)_3PO_4$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenol und PCl_5, neben wenig p-Chlornitrobenzol (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 230). Beim Eintragen von Triphenylphosphat in abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (RAPP, *A.* 224, 162) (Darstellung). Aus p-Nitrophenolkalium und $POCl_3$ (RAPP). — Kleine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (E., L.); 155° (R.). Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in Eisessig. Unlöslich in Sodalösung, kaltem Alkohol und Aether; sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Liefert, bei längerem Kochen mit Alkohol, den Aethylester der Dinitrodiphenylphosphorsäure.

p-Nitrophenoxylessigsäure $C_8H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2)O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenolnatrium und Natriumchloracetat (FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 290). — Blassgelbe Blättchen. Schmelzp.: 183°. In heifsem Alkohol viel schwerer löslich als p-Nitrophenol. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Citronengelbe Schuppen. — $Cu.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Kleine, blaue Nadeln.

Benzolsulfonsäurenitrophenylester $C_{12}H_9NSO_5 = C_6H_5.SO_3.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzolsulfonsäurephenylester in ein Gemisch aus gleichen Theilen HNO_3 (spec. Gew. = 1,35) und H_2SO_4; aus p-Nitrophenol, Benzolsulfonsäurechlorid und $ZnCl_2$ (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 70). — Krystalle. Schmelzp.: 82°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Dinitrophenole $C_6H_4N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)_2.OH$. 1. Benachbartes o-Dinitrophenol (ε-)(OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3). *Bildung* und *Darstellung* siehe p-Dinitrophenol (BANTLIN, *B.* 11, 2104). — Gelbe Nädelchen (aus Wasser), dicke Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Giebt beim Nitriren γ-Trinitrophenol und Styphninsäure. — $K.A + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. In Alkohol schwerer löslich als das Salz des (a-)o- und des (s-)m-Dinitrophenols. — Das Baryumsalz ist in Alkohol und Wasser schwerer löslich als das Salz des (a-)o- und des (s-)m-Dinitrophenols und krystallisirt in braunen, wasserfreien Nadeln.

Methyläther $C_7H_6N_2O_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Farblose, dicke Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118° (B., *B.* 11, 2105). Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190°, den Amidonitrophenylmethyläther (Schmelzp.: 76°) (OCH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3), der durch Aethylnitrit in m-Nitrophenylmethyläther übergeht.

2. Unsymmetrisches o-(mp-)Dinitrophenol (δ-)(OH : NO_2 : NO_2 = 1:3:4). *Bildung*

und *Darstellung* siehe p-Dinitrophenol (BANTLIN, *B.* 11, 2104). — Farblose, lange, seideglänzende Nadeln, die nach kurzer Zeit zu einem sandigen Pulver zerfallen. Schmelzp.: 134°. Schmilzt unter Wasser bei 50—60° und bleibt dann lange flüssig. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt beim Nitriren β- und δ-(?)Trinitrophenol und Styphninsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rothe, sehr leicht lösliche Nadeln.

Methyläther $C_7H_6N_2O_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 70° (B., *B.* 11, 2105). Mit Wasserdampf weniger leicht flüchtig als der Methyläther des (s-)m-Dinitrophenols. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 190°, Amidonitrophenylmethyläther (Schmelzp.: 129°) ($OCH_3 : NH_2 : NO_2$ = 1 : 3 : 4), der durch Aethylnitrit in p-Nitranisol $C_6H_4(NO_2)O.CH_3$ übergeht.

3. Benachbartes m-Dinitrophenol (β-)($OH : NO_2 : NO_2$ = 1 : 2 : 6). *Bildung.* Beim Nitriren von (β-) (v-)m-Nitrosalicylsäure ($CO_2H : OH : NO_2$ = 1:2:3), neben Dinitrosalicylsäure (ADLERSKRON, SCHAUMANN, *B.* 12, 1346). Bei der Oxydation von m-Dinitrobenzol mit rothem Blutlaugensalz und Natronlauge (HEPP, *A.* 215, 354). Entsteht, neben (a-)m-Dinitrophenol, beim Erwärmen von o-Nitrophenol mit etwas mehr als ebensoviel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) (HÜBNER, SCHNEIDER, *A.* 167, 100). Das Produkt der Einwirkung wird auf 0° abgekühlt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und dann mit Wasser destillirt, so lange noch o-Nitrophenol übergeht. Den Rückstand bindet man an Baryt und kocht die Baryumsalze mit 90procentigem Alkohol aus. (a-)m-Dinitrophenolbaryum ist darin ziemlich leicht löslich, das (v-)m-Salz nur spurenweise. Die Mutterlauge der Ba-Salze zerlegt man mit K_2CO_3 und erhält zunächst reines (a-)m-Kaliumsalz. — Das Filtrat hiervon erwärmt man auf 40—50° und erhält dann durch $BaCl_2$ einen Niederschlag von (v-)m-Baryumsalz (SALKOWSKI, *A.* 174, 271). — Hellgelbe, kurze, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 63—64°; 61,78° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Löst sich in kaltem Wasser, etwas mehr als (a-)m-Dinitrophenol, aber in kochendem Wasser ist (a-)m-Dinitrophenol löslicher. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aether und siedendem Alkohol. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Verflüchtigt sich schwerer mit Wasserdämpfen als (a-)m-Dinitrophenol. Wird durch überschüssige Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt. Die Salze krystallisiren mit einem bestimmten Wassergehalt, während die Salze des (a-)m-Dinitrophenols sich in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verbinden. — Schwächere Säure als α-Dinitrophenol (POST, MEHRTENS).

$Na.C_6H_3(NO_2)_2O + 3H_2O$. Hochrothe, feine, lange Nadeln. — $K.\bar{A}$. Platte, rothe Nadeln. Löslich in 59,8 Thln. Wasser von 6°. Spec. Gew. = 1,757° bei 20°. 1 Thl. löst sich in 61,14 Thln. Wasser von 6°; in 47,19 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Platte, goldgelbe Nadeln. Löslich in 555 Thln. Wasser von 7°; fast unlöslich in kochendem Alkohol (von 90 %). Spec. Gew. = 2,406 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 604,88 Thln. Wasser von 6°; in 558,83 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Pb.\bar{A}_2.PbO$. Spec. Gew. = 2,807 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 2705,81 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Ag.\bar{A}$. Spec. Gew. = 2,733 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 309,29 Thln. Wasser von 6°; in 288,62 Thln. von 15° (P., M.). Dunkelrothe, breite Nadeln (KUMPF, *A.* 224, 16). Löst man das Salz in viel heißem Wasser, so krystallisirt es beim Erkalten, mit $1H_2O$, in hellrothen Nadeln (K.).

Methyläther $C_7H_6N_2O_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 116°. Löslich in 110 Thln. Alkohol von 95 Volumprocenten bei 21° (SALKOWSKI, *A.* 174, 273). Schmelzp.: 118°; spec. Gew. = 1,319 bei 20° (POST, MEHRTENS). Giebt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 130° (v-)m-Dinitranilin (SALKOWSKI).

Aethyläther $C_8H_8N_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 57—58° (SALKOWSKI).

4. Unsymmetrisches op-(m-)Dinitrophenol (α, gewöhnliches) ($OH : NO_2 : NO_2$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Nitriren von Phenol (LAURENT, *A.* 43, 213), und zwar sowohl aus p- als aus o-Nitrophenol (KÖRNER, *Z.* 1868, 322). Aus Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ durch Reduktion derselben zu Dinitroamidophenol und Behandeln des Letzteren mit Aethylnitrit (GRIESS, *A.* 113, 210). Beim Kochen von a-Chlor-m-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 50°) mit Soda (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 232). Bei der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Anissäure entsteht Dinitrophenylmethyläther (s. d.). Bei anhaltendem Kochen von m-Nitrobenzolsulfonsäure mit Salpetersäure entsteht etwas Dinitrophenol (SACHSSE, *A.* 188, 145). Bei längerem Kochen von (a-)m-Dinitranilin (Schmelzp.: 175°) mit Kalilauge (WILLGERODT, *B.* 9, 979). Entsteht, in kleiner Menge, neben (v-)m-Dinitrophenol, beim Behandeln von m-Dinitrobenzol mit rothem Blutlaugensalz und Natronlauge (HEPP, *A.* 215, 355). — *Darstellung.* 50 g Phenol werden mit 500 g Wasser vermischt und dazu 275 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) gegeben. Man befördert durch Erwärmen den Eintritt der Reaktion und filtrirt, nach dem Erkalten, das Dinitrophenol ab. Es wird aus Wasser umkrystallisirt (KOLBE, *A.* 147, 67). Man kann

auch das rohe Dinitrophenol an Kali binden und das Kaliumsalz durch verdünnte Salzsäure zerlegen. Man erwärmt p-Nitrophenol mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) (KÖRNER, *Kekulé's Lehrb. d. org. Chem.* 3, 42).

Gelblich weiſse, rechtwinklige, gestreifte Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113—114°; 111,58° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 354. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt sublimiren. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heiſsem. Leicht löslich in warmem Aether, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in 21 Thln. siedendem Wasser; in 197 Thln. Wasser von 18°; in 7261 Thln. Wasser von 0° (GRUNER, *Z.* 1868, 212). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen leichter als (v-)m-Dinitrophenol. Giebt mit PCl_5 a-Chlor-m-Dinitrobenzol. Wird von Schwefelammonium zu Nitroamidophenol und von HJ zu Diamidophenol reducirt. Cyankalium erzeugt Metapurpursäure. Mit HCl und $KClO_3$ entsteht Chloranil. Bei der Ersetzung des HO-Restes durch NH_2 entsteht (a-)m-Dinitranilin.

Salze: HÜBNER, SCHNEIDER, *A.* 167, 92. — Das Ammoniaksalz bildet gelbe Nadeln, die sich wenig in Wasser und noch weniger in Alkohol lösen (LAURENT). — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Dunkelgelbe Prismen. Spec. Gew. = 1,778 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 70,31 Thln. von 6°; in 41,54 Thln. von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1554); in 59,2 Thln. von 7° (HÜBNER, SCHNEIDER). Krystallisirt mit $^1/_2 H_2O$ in hellgelben, sechsseitigen, prismatischen Nadeln (H., SCH.). — $Mg.\bar{A}_2 + 12H_2O$ und $+ 9H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Lange, goldgelbe Nadeln. Krystallisirt auch mit $6H_2O$ in feinen, hellgelben Nadeln und mit $5H_2O$ in orangerothen Prismen. Löst sich in 320 Thln. Wasser von 7°, leicht in heiſsem Wasser und in siedendem, 90procentigem Alkohol (H., SCH.). POST und MEHRTENS erhielten ein Salz mit $4H_2O$ in monoklinen Krystallen vom spec. Gew. = 2,439 bei 20°, von dem 1 Thl. sich in 320,5 Thln. Wasser von 6° und in 200,9 Thln. Wasser von 15° löste. — $C_6H_3(NO_2)_2O.Pb(OH) + 2H_2O$. Lange, goldgelbe Spieſse. Spec. Gew. = 2,817 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 1260,24 Thln. Wasser von 15° (P., M.). — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (GRUNER). — $Ni.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (G.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$ (G.). Spec. Gew. = 2,755 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 270,03 Thln. Wasser von 15° (P., M.).

Verbindung mit Naphtalin $C_{10}H_8$ s. S. 136.

Methyläther (Dinitroanisol) $C_7H_6N_2O_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf Anisol oder auf Anissäure (CAHOURS, *A.* 69, 236). — *Darstellung.* Man löst a-Chlor-m-Dinitrobenzol in Holzgeist und fügt die äquivalente Menge KNO_2, in Holzgeist gelöst, hinzu (WILLGERODT, *B.* 12, 763). — Lange, blassgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 88° (POST, MEHRTENS). Spec. Gew. = 1,341 bei 30°. Löst sich in 64,2 Thln. Alkohol (von 95 Volumprocenten) bei 21° (SALKOWSKI). Geht, beim Erhitzen mit Ammoniak (spec. Gew. = 0,93) auf 200°, in m-Dinitranilin über. Zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Holzgeist und Dinitrophenolkalium.

Aethyläther $C_8H_8N_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Aethylphenyläther und rauchender Salpetersäure (CAHOURS, *A.* 74, 315). Aus a-Chlor-m-Dinitrobenzol und alkoholischem Kali (MAIKOPAR, B. 6, 564). — *Darstellung.* Man löst 10 Thle. a-Chlor-m-Dinitrobenzol in Alkohol und fügt eine Lösung von 28 Thln. KHO in Alkohol (von etwa 40 %) hinzu (WILLGERODT, *B.* 12, 764; vgl. AUSTEN, *B.* 8, 666). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 86—87°. 1 Thl. löst sich in 64 Thln. Alkohol (von 90 %) bei 21° (SALKOWSKI, REHS, *B.* 7, 371).

Normalpropyläther $C_9H_{10}N_2O_5 = C_3H_7O.C_6H_3(NO_2)_2$ (WILLGERODT). Oelig.

Isoamyläther $C_{11}H_{14}N_2O_5 = C_5H_{11}O.C_6H_3(NO_2)_2$. Flüssig (W.).

Allyläther $C_9H_8N_2O_5 = C_3H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 46—47° (W.).

Glycerinäther $C_9H_{10}N_2O_7 = (OH)_2C_3H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol, Glycerin und (1 Mol.) Kalilauge (W.). — Krystalle. Schmilzt gegen 83°.

Phenyläther $C_{12}H_8N_2O_5 = C_6H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus Chlor-m-Dinitrobenzol, gelöst in CS_2, und Phenolkalium (W.; vgl. MAIKOPAR, *B.* 6, 564). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 71°.

Nitrophenyläther $C_{12}H_7N_3O_7 = C_6H_3(NO_2)_2O.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Nitrophenyläther. *Bildung.* Aus o-Nitrophenolkalium und (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol bei 150—160° (WILLGERODT, HÜETLIN, *B.* 17, 1765). — Prismen. Schmelzp.: 119°. Wird durch Kalilauge langsam verseift.

b. p-Nitrophenyläther. *Bildung.* Aus p-Nitrophenolkalium und (a-)Chlor-m-Dinitrobenzol (WILLGERODT, HÜETLIN, *B.* 17, 1765). — Dünne, sechsseitige Täfelchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn.

Dinitrophenyläther $C_{12}H_6N_4O_9 = [C_6H_3(NO_2)_2]_2O$. *Darstellung.* Aus a-Chlor-m-Dinitrobenzol und (a-)m-Dinitrophenolkalium (WILLGERODT, *B.* 13, 887). — Kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 195°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Eisessig, Benzol und $CHCl_3$. Geht, beim Kochen mit Kalilauge, in Dinitrophenol über.

Tetranitrodiphenylcarbonat $C_{13}H_6N_4O_{11} = [C_6H_3(NO_2)_2]_2CO_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von Diphenylcarbonat in ein Gemisch rauchender Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 407). — Hellgelbe Warzen. Schmelzp.: 125,5°. Fast unlöslich in absolutem Aether, sehr leicht in Benzol. Zerfällt, bei langem Kochen mit Wasser, in CO_2 und Dinitrophenol. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 120 bis 150° entsteht Aethyldinitrophenyläther.

Metapurpursäure $C_7H_5N_3O_4$. *Bildung.* Trägt man in eine, auf 70° erwärmte, Lösung von 2 Thln. Cyankalium allmählich eine koncentrirte wässerige oder verdünnte alkoholische Lösung von 1 Thl. Dinitrophenol ein, so scheidet sich metapurpursaures Kalium aus (PFAUNDLER, OPPENHEIM, *Z.* 1865, 470). $C_6H_4(NO_2)_2O + 2CNH + H_2O = C_7H_5N_3O_4 + CO_2 + NH_3$ (SOMMARUGA, *A.* 157, 335). — Das Kaliumsalz $K.C_7H_4N_3O_4$ (bei 100°) bildet undeutliche, braunrothe Krystalle mit grünem Metallglanze. Es löst sich sehr leicht in Wasser und giebt mit $SrCl_2$, $BaCl_2$, $CuSO_4$ braune Niederschläge. — Das Silbersalz ist ein dunkelrother, grün glänzender Niederschlag.

5. p-Dinitrophenol (γ-)($OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 6$). *Bildung.* Entsteht, neben (a-)o- und (v-)o-Dinitrophenol, beim Erwärmen von m-Nitrophenol mit gleich viel Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) (BANTLIN, *B.* 8, 21). Nach dem Erkalten wird das Produkt abgegossen, mit kaltem Wasser gewaschen und an Baryt gebunden. Die trockenen Baryumsalze werden mit Alkohol (von 95%) ausgekocht, wobei das Salz des (v-)o-Dinitrophenols ungelöst bleibt (BANTLIN, *A.* 215, 324). Die in Lösung gegangenen Salze des p- und (a-)o-Dinitrophenols trennt man durch Wasser. Oder man stellt die freien Säuren dar und destillirt mit Wasser, wobei p-Dinitrophenol überdestillirt (BANTLIN, *B.* 11, 2102). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 104°. In Wasser und kaltem Alkohol schwer, in heifsem Alkohol und in Aether leicht löslich. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Giebt beim Nitriren: β- und γ-Trinitrophenol und Styphninsäure (Trinitroresorcin) $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. — $K.C_6H_3(NO_2)_2O + 2H_2O$. Dicke, hellrothe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ und $+ 2H_2O$.

Methyläther $C_7H_6N_2O_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2)_2$. Flache, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 96°; siedet unzersetzt über 360° (BANTLIN, *B.* 11, 2105). Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170°, in p-Dinitranilin über, das mit Aethylnitrit p-Dinitrobenzol liefert (HENRIQUES, *A.* 215, 339).

Aethyläther $C_8H_8N_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Trinitroazoxyphenetol, beim Eintragen von p-Azophenetol $[C_6H_4(OC_2H_5)N]_2$ in rauchende Salpetersäure (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 335). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol); lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 85°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Trinitrophenole $C_6H_3N_3O_7 = C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Die Konstitution der Trinitrophenole ergiebt sich aus der Konstitution der Mono- und Dinitrophenole, aus denen die Trinitrophenole entstehen, und daraus, dafs einige Trinitrophenole, durch Oxydation, in ein Trinitroderivat des Resorcins übergehen.

1. Gewöhnliches, symmetrisches Trinitrophenol (Pikrinsäure) ($OH:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Wurde zuerst beobachtet bei der Einwirkung von HNO_3 auf Indigo (WOULFE [1771]; HAUSSMANN, *Journ. de phys. et de chimie* [1788]; WELTER, *A. ch.* [1] 29, 301 [1799]; FOURCROY, VAUQUELIN, *Gehlen's Journ. f. Chem. u. Physik* 2, 231; CHEVREUL, *A. ch.* [1] 72, 113; LIEBIG, *Schweiger's Journ. f. Chem. u. Physik* 49, 373; 51, 374; *P.* 13, 191; 14, 466; *A. ch.* [2] 37, 286; *A.* 9, 82; DUMAS, *A.* 9, 80; 39, 350). Bei der Einwirkung von überschüssiger Salpetersäure auf Phenol, p- und o-Nitrophenol (aber nicht auf m-Nitrophenol) und verschiedene andere Substitutionsprodukte und Sulfonsäuren des Phenols (LAURENT, *A.* 43, 219). Bei anhaltendem Kochen von Salicin (PIRIA, *A.* 56, 63), Cumarin (DELANDE, *A.* 45, 337), Aloë (SCHUNCK, *A.* 39, 6; 65, 234); Seide (WELTER), dem Harze der Xanthorrhoea hastilis (STENHOUSE, *A.* 57, 88; 66, 243) mit Salpetersäure. Beim Behandeln von s-Trinitrobenzol mit rothem Blutlaugensalz und Soda (HEPP, *A.* 215, 352). — *Darstellung.* Aus Phenol und Salpetersäure. Wegen der überaus heftigen Einwirkung starker Säure auf Phenol arbeitet man zunächst mit schwacher Salpetersäure und giebt erst zuletzt stärkere Säure hinzu oder besser: man löst Phenol in konc. H_2SO_4 und behandelt die Phenolsulfonsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35). Man verbraucht dann auf 1 Mol. Phenol nur 4—5 Mol. Salpetersäure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 52). — Xanthorrhoea-Harz giebt, beim Behandeln mit mäfsig starker Salpetersäure, die Hälfte seines Gewichtes an Pikrinsäure (vgl. LEA, *J.* 1858, 415; WITTSTEIN, *J.* 1875, 427). — Zur Reinigung kleiner Mengen Pikrinsäure führt man dieselbe in das schwer lösliche Kaliumsalz über. Gröfsere Mengen neutralisirt man mit Sodalösung und trägt in die heifse filtrirte Lösung Soda ein, wodurch das Natriumsalz ausgefällt wird. Man zerlegt dieses durch verdünnte Schwefelsäure (LEA, *J.* 1861 635).

Hellgelbe Blätter (aus Wasser); citronengelbe, rhombische Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 122,5° (KÖRNER, *J.* 1867, 616); 121,08° (MILLS, *Phil. Mag.* [5] 14, 27). Spec. Gew. = 1,813 (RÜDORFF, *B.* 12, 251); = 1,763 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Molekularbrechungsvermögen = 84,41 (ber. = 74,4) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 354. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, verpufft bei raschem Erhitzen. Schmeckt sehr bitter. 100 Thle. Wasser lösen bei 5° 0,626 Thle.; bei 15° 1,161 Thle.; bei 20° 1,225 Thle.; bei 26° 1,380 Thle.; bei 77° 3,89 Thle. Säure (MARCHAND, *J.* 1847/48, 539). Leicht löslich in Alkohol, Aether. Benzol löst bei gewöhnlicher Temperatur 8—10 % Pikrinsäure (FRITZSCHE). Beim Kochen von Pikrinsäure mit Chlorkalklösung entstehen Chlorpikrin $C(NO_2)Cl_3$ und Chloranil. PCl_5 erzeugt Chlortrinitrobenzol. Durch Reduktionsmittel (Schwefelammonium u. s. w.) wird Amidodinitrophenol gebildet; Zinnchlorür oder HJ liefern Triamidophenol. Mit Cyankalium entsteht Isopurpursäure. Zersetzt sich beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge unter Abscheidung von NH_3. Färbt Wolle und Seide echt gelb. Giftig. Reagirt sauer. Pikrinsäure verbindet sich mit Basen (Alkaloïden), Kohlenwasserstoffen (der aromatischen Reihe). Die pikrinsauren Salze, nicht aber die freie Säure, explodiren durch den Schlag (Anwendung der Pikrate in der Sprengtechnik und zu bengalischen Flammen).

Nachweis der Pikrinsäure. Man erkennt die (mit Wasserdämpfen nicht flüchtige) Pikrinsäure an ihrem bitteren Geschmack, an der geringen Löslichkeit ihres Kaliumsalzes, an ihrer Fähigkeit, Seide und Wolle gelb zu färben, und an der Rothfärbung ihrer wässerigen Lösung durch KCN. Reaktionen, Verhalten und Nachweis von Pikrinsäure: CHRISTEL, *Fr.* 23, 91.

Die quantitative Bestimmung der Pikrinsäure kann durch Fällen mit Akridin ausgeführt werden (ANSCHÜTZ, *B.* 17, 439).

Bildungswärme der Pikrate des NH_3, K, Na: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 4, 99; SARRAU, VIEILLE, *C. r.* 93, 270; des Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb, Cu: TSCHELZOW, *A. ch.* [6] 8, 233.

Salze: MARCHAND, *A.* 48, 336; 52, 345; MÜLLER, *Z.* 1865, 189; C. LEA, *J.* 1858, 415; 1861, 636. — $NH_4.C_6H_2(NO_2)_3O$. Hellgelbe Blätter (rhombische Krystalle). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. [Anwendung zu Zündmassen; Schiefspulver: 54 Thle. pikrinsaures Ammoniak, 46 Thle. KNO_3; — bengalisches Feuer: 25 g pikrinsaures Ammoniak, 8 g Schwefel, 67 g $Ba(NO_3)_2$ (BRUGÈRE, *Z.* 1869, 667).] Das trockene Salz absorbirt unter 0° 1 Mol. NH_3, aber nichts bei 26° (REYCHLER, *B.* 17, 2265). — $NH_3O.\bar{A}$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 233). — $Li.\bar{A}$. Spec. Gew. = 1,724 bis 1,740 bei 20° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1068). — Das Natriumsalz löst sich in 10—14 Thln. Wasser von 15° (LIEBIG). Löslich in 80 Thln. kaltem Alkohol von 98—99 % (HAGER, *Fr.* 21, 408). — $K.\bar{A}$. Gelbe, glänzende Nadeln; zeigen unter Wasser ein lebhaftes Farbenspiel. Krystallsystem: rhombisch (SCHABUS, *J.* 1850, 392). Spec. Gew. = 1,852 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 340,46 Thln. Wasser von 6°; in 228,17 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). Löslich in 1138 Thln. Alkohol (90 %) bei 0°; in 735,6 Thln. bei 20° (FRISCH, *J.* 1867, 622). Löslich in 2500 Thln. kaltem Alkohol von 98—99 % (HAGER). Explodirt beim Erhitzen und durch den Schlag. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 22° in 10 Thln. H_2O; Lösungswärme desselben = 7,362 Cal. (TSCH.). — $Mg.\bar{A}_2 + 3Na.\bar{A} + 9H_2O$ (MÜLLER). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). Hält $6H_2O$ (?) (TSCHELZOW). 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 2 Thln. H_2O bei 20° (TSCH.); Lösungswärme = 1,080 Cal. — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). Krystallisirt triklin (?) (RATH, *J.* 1860, 411). Hält $6H_2O$ (?) (TSCHELZOW). 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 20° in 70 Thln. H_2O; Lösungswärme desselben = 0,392 Cal. (TSCH.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). Hält $4H_2O$; spec. Gew. = 2,518 bei 20°; 1 Thl. löst sich in 176,55 Thln. Wasser von 6°; in 119,38 Thln. Wasser von 15° (POST, MEHRTENS). Hält $6H_2O$ (?) (TSCHELZOW). 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 17° in 85 Thln.; Lösungswärme desselben = 2,370 Cal. (TSCH.). — $Zn.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Hält, im Vakuum getrocknet, $5H_2O$ (MARCHAND). 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 8 Thln. kalten Wassers; Lösungswärme desselben = 5,762 Cal. (TSCH.). — $Zn.\bar{A}_2 + 3NH_3$ (LEA, *J.* 1861, 636). — $Zn.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Cd.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (MÜLLER). — $Cd.\bar{A}_2 + 3NH_3$ (LEA). — $Cd.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Hg_2.\bar{A}_2$ (LIEBIG). $Al.\bar{A}_2(OH) + 8H_2O$ (MÜLLER). — $Sm(C_6H_2N_3O_7)_3 + 8H_2O$. Gelbe Nadeln; spec. Gew. = 1,954 (CLÈVE, *Privatmitth.*). — $Tl.\bar{A}$ (KUHLMANN, *A.* 126, 78; *J.* 1864, 254). Entzündet sich durch den Schlag (BÖTTGER, *J.* 1866, 860). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (E. KOPP, *A. ch.* [3] 13, 233). Spec. Gew. = 2,831 bei 20°. 1 Thl. löst sich in 170,35 Thln. Wasser bei 6° und 113,17 Thln. bei 15° (POST, MEHRTENS). Hält $2H_2O$ (TSCH.); 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 92 Thln. kalten Wassers; Lösungswärme = —3,530 Cal. (TSCH.). — Basische Salze: $Pb.\bar{A}(OH)$; — $Pb.\bar{A}_2 + 2PbO$; — $Pb.\bar{A}_2 + 4PbO$ (MARCHAND). — $Pb(C_2H_3O_2)[C_6H_2(NO_2)_3O] + 4H_2O$. — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MÜLLER). — $Fe.\bar{A}_2 + 5H_2O$

(MÜLLER). — $Fe.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$. — $(OH)Fe.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (M.). — $Co.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND). — $Co.\bar{A}_2 + 4NH_3$ (LEA, *J.* 1861, 636). — $Co.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Ni.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (MARCHAND). — $Ni.\bar{A}_2 + 6Na.\bar{A} + 12H_2O$ (MÜLLER). — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (MARCHAND); $+ 10H_2O$ (MÜLLER). Hält $8H_2O$; Lösungswärme des wasserfreien Salzes = 1,636 Cal. (TSCH.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4NH_3$ (LEA). — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (MARCHAND). Hält $1H_2O$; spec. Gew. = 2,816 bei 20°; 1 Thl. löst sich in 170,09 Thln. Wasser bei 6°, und in 113,09 Thln. bei 15° (POST, MEHRTENS). — $Ag.\bar{A} + 2NH_3$ (LEA). Gelb, krystallinisch; wenig löslich in Wasser (REYCHLER, *B.* 17, 2264).

Pikrate organischer Basen. Aethylaminpikrat $C_2H_5(NH_2).C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (SMOLKA, *M.* 6, 917). 1 Thl. Salz löst sich bei 16° in 66,7 Thln. Wasser und in 30,7 Thln. Alkohol (von 95%). — Neuridinsalz $C_5H_{14}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Federartig vereinigte Nadeln. Aeufserst schwer löslich in H_2O (BRIEGER, *J. Th.* 1885, 102). — Pikrinsaures Methylguanidin $C_2H_7N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 192° (BRIEGER, *Ptomaïne* III, 33). Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrinsaures Kreatinin $C_4H_7N_3O.C_6H_3N_3O_7$. Lange, hellgelbe, seideglänzende, sehr dünne Nadeln (JAFFÉ, *H.* 10, 398). Schmilzt gegen 240° (BRIEGER, *Ptomaïne* III, 41). Sehr schwer löslich in Wasser. — Kreatinin-Doppelsalz $C_4H_7N_3O.C_6H_3N_3O_7 + K.C_6H_2N_3O_7$. Wird aus menschlichem Harn (oder Hundeharn), durch Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung, gefällt. Citronengelbe Nadeln oder dünne Prismen. 100 Thle. H_2O lösen bei 19—20° 0,1806 Thle. Salz. 100 ccm verdünnter Alkohol (1 Thl. Alkohol, 5 Thle. H_2O) lösen bei 15° 0,113 g Salz. Leicht löslich in heifsem Wasser (JAFFÉ). — Harnstoffpikrat $CH_4N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 142° unter Zersetzung (SM., *M.* 6, 920). 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 54 Thln. Wasser und bei 18° in 16,385 Thln. Alkohol (von 95%). — Asparaginpikrat $C_4H_8N_2O_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Prismen mit grünem und violettem Schiller (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. 1 Thl. löst sich bei 14,5° in in 81,8 Thln. Wasser und bei 16,5° in 44,48 Thln. Alkohol (von 95%) (SMOLKA, *M.* 6, 917). — Anilinpikrat $C_6H_7N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 165° (SM., *M.* 6, 921). 1 Thl. löst sich bei 17,5° in 222,1 Thl. Wasser und bei 15° in 11,9 Thln. Alkohol (von 95%). — p-Toluidinpikrat $C_7H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Lange, hellgelbe, flache Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 169° (SM., *M.* 6, 923). 1 Thl. löst sich bei 18,5° in 185 Thln. Wasser und bei 18° in 4,29 Thln. Alkohol (von 95%). — α-Naphtylaminpikrat $C_{10}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Grüngelbe, stark glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 161° (SM., *M.* 6, 923). 1 Thl. löst sich bei 20° in 1114,5 Thln. Wasser und bei 20° in 24,82 Thln. Alkohol (von 95%).

Pikrinsäure und aromatische Kohlenwasserstoffe. Pikrinsäure verbindet sich mit Kohlenwasserstoffen zu krystallisirten Verbindungen, denen durch NH_3 leicht die Pikrinsäure entzogen werden kann (FRITZSCHE, *A.* 109, 247). Dieses Verhalten kann zur Trennung der Kohlenwasserstoffe benutzt werden. Man wendet dazu eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure an (BERTHELOT, *Bl.* 7, 30). Die Verbindungen der Pikrinsäure mit Kohlenwasserstoffen sind bei den Kohlenwasserstoffen beschrieben, also: Verbindung mit Naphtalin $C_{10}H_8$ s. S. 136.

Pikrinsaures Benzol $C_6H_6.C_6H_3(NO_2)_3O$. *Bildung.* Beim Lösen von Pikrinsäure in siedendem Benzol. — Hellgelbe, rhombische Krystalle. Schmelzp.: 85—90° (FRITZSCHE). Verliert an der Luft sofort Benzol. Löst sich unzersetzt in Alkohol und Aether, kann aber daraus nicht umkrystallisirt werden. Wasser zersetzt die Verbindung unter Abscheidung von Benzol.

Methyläther (Trinitroanisol) $C_7H_5N_3O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anissäure oder Anisol mit Salpeterschwefelsäure (CAHOURS, *A.* 69, 238). Aus pikrinsaurem Silber und Methyljodid. — Gelbe, monokline (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 514) Tafeln. Schmelzp.: 64°; spec. Gew. = 1,408 bei 20° (POST, MEHRTENS, *B.* 8, 1552). Zerfällt, beim Kochen mit starker Kalilauge, in Alkohol und Kaliumpikrat. Geht beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak in Trinitranilin über (SALKOWSKI, *A.* 174, 259).

Aethyläther $C_8H_7N_3O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus Silberpikrat und C_2H_5J (STENHOUSE, MÜLLER, *A.* 141, 80). — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von Chlortrinitrobenzol, in absolutem Alkohol, mit (2 Atomen) Natrium (AUSTEN, *B.* 8, 666) oder mit festem Aetzkali (WILLGERODT, *B.* 12, 1277). — Lange, fast farblose Nadeln. Schmelzp.: 78,5°. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Trinitranilin (SALKOWSKI).

Jodäthyläther $C_8H_6JN_3O_7 = CH_2J.CH_2O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Silberpikrat mit einer Chloroformlösung von Aethylenjodid $C_2H_4.J_2$ (ANDREWS, *B.* 13, 244). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69,5°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Aether, leicht in Chloroform.

Phenyläther $C_{12}H_7N_3O_7 = C_6H_5O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Man versetzt eine alko-

holische Lösung von Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ mit einer Lösung von Phenolkalium in wässerigem Alkohol (WILLGERODT, *B.* 12, 1278).

Nitrophenyläther $C_{12}H_6N_4O_9 = C_6H_2(NO_2)_3O.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Nitrophenyläther. *Bildung.* Beim Kochen von o-Nitrophenolkalium mit einer alkoholischen Lösung von Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ (WILLGERODT, HÜETLIN, *B.* 17, 1766). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Wird durch Kochen mit Kalilauge leicht verseift.

b. p-Nitrophenyläther. *Bildung.* Aus p-Nitrophenolkalium und Pikrylchlorid (WILLGERODT, *B.* 17, 1766). — Dünne, kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Aceton, schwieriger in Aether und Ligroïn.

Trinitrophenylacetat $C_8H_5N_3O_8 = C_2H_3O_2.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Pikrinsäure mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid (TOMMASI, DAVID, *A.* 169, 167). — Dunkelgelbe Krystalle (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 75—76°. Entwickelt bei 120° Essigsäure. Leicht löslich in warmem Alkohol und in Aether. Zersetzt sich mit Wasser langsam, durch Alkalien rasch, in Pikrinsäure und Essigsäure.

Isopurpursäure (Pikrocyaminsäure) $C_8H_5N_5O_6 = C_6H_2(NO_2)_2.(N[CN]_2).OH. + H_2O$. *Bildung.* Die freie Säure existirt nicht. Man erhält das Kaliumsalz, wenn man eine 60° warme Lösung von 2 Thln. KCN in 4 Thln. H_2O in die heifse Lösung von 1 Thl. Pikrinsäure in 9 Thln. H_2O allmählich einträgt (HLASIWETZ, *A.* 110, 289; BAEYER, *J.* 1859, 458).

Salze: HLASIWETZ. — $NH_4.C_8H_4N_5O_6$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und NH_4Cl. — Aehnelt äufserlich ganz dem Murexid (purpursaures Ammoniak). Braunrothe Krystalle mit grünem Glanze. In kaltem Wasser sehr wenig löslich. Die Lösung ist intensiv purpurfarben. — $K.C_8H_4N_5O_6$ (BAEYER giebt die Formel $K.C_8H_2N_5O_5$). Braunrothe, grünglänzende Schuppen. (Rhombische Krystalle.) Explodirt bei 215° und beim Uebergiefsen mit koncentrirter Schwefelsäure. In kaltem Wasser wenig löslich. Wird aus der wässerigen Lösung, durch koncentrirte Potaschelösung, ausgefällt. Die kleinste Menge Salz färbt Wasser roth. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (bei 100°). Grünglänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Braunrother Niederschlag, der bald dunkel-violettbraun wird. — $Ag.\bar{A}$. Brauner Niederschlag, löslich in viel siedendem Wasser.

2. (β-)Trinitrophenol ($OH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Beim Nitriren von p- oder (a-)o-Dinitrophenol (HENRIQUES, *A.* 215, 331). — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. p-Dinitrophenol in 3 Thle. rauchender (von salpetrigen Dämpfen durch Einleiten von CO_2 befreite) Salpetersäure ein, lässt 1½—2 Tage stehen, neutralisirt dann mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser destillirt, um p-Dinitrophenol zu entfernen. Den Rückstand bindet man an Baryt und kocht die gebildeten Baryumsalze mit absolutem Alkohol, welcher die Salze der Styphninsäure und des Tetranitrodioxybenzols ungelöst lässt. Die in Lösung gegangenen Baryumsalze trennt man durch Umkrystallisiren aus Wasser (H.). — Man trägt 1 Thl. (a-)o-Dinitrophenol in 3 Thle. rauchende (s. o.) Salpetersäure ein, fällt nach 6—7 Stunden mit Wasser und bindet den Niederschlag an Baryt. Durch absoluten Alkohol wird aus dem Gemenge der Salze nur das Baryumsalz des β-Trinitrophenols ausgezogen. Ungelöst bleibt styphninsaures Baryum. — Atlasglänzende Nädelchen oder Schüppchen. Schmelzp.: 96°. Aeufserst löslich in Alkohol, Aether und Benzol; schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Liefert, beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure, Styphninsäure. Verbindet sich mit Naphtalin, aber nicht mit Phenanthren. Schmeckt sehr bitter. — $K.\bar{A}$. Hellrothe, stark glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Rothbraune Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung mit Naphtalin $C_{10}H_8$ s. S. 136.

3. γ-Trinitrophenol ($OH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:3:6$). *Bildung.* Beim Nitriren von p- oder (v-)o-Dinitrophenol (HENRIQUES, *A.* 215, 332). — *Darstellung.* Siehe β-Trinitrophenol. Man trägt, unter Abkühlen, 1 Thl. (v-)o-Dinitrophenol in 3 Thle. rauchende (s. oben) Salpetersäure ein, lässt 2—3 Stunden stehen, giefst dann in Wasser und bindet die gefällten Säuren an Baryt. Das Gemenge der erhaltenen Baryumsalze kocht man mit Alkohol, wobei die Salze der Styphninsäure und des (v-)o-Dinitrophenols ungelöst bleiben. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 117—118°. Löslichkeit wie bei β-Trinitrophenol. Geht beim Kochen mit rauchender Salpetersäure sehr leicht in Styphninsäure über. — $K.\bar{A}$. Hochrothe Nadeln; äufserst löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Hellbraune bis goldgelbe Schuppen. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Verbindung mit Naphtalin $C_{10}H_8$ s. S. 137.

4. δ-Trinitrophenol ($OH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1:2:3:4$) (?). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben β-Trinitrophenol, beim Nitriren von (a-)o-Dinitrophenol (HENRIQUES, *A.* 215, 329). — Liefert mit NH_3 ein Dinitroamidophenol (Schmelzp.: 202°).

Chlornitrophenole $C_6H_4ClNO_3 = C_6H_3Cl(NO_2).OH$. 1. o-Chlor-o-Nitrophenol ($OH : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 6$). *Bildung.* Entsteht, neben o-Chlor-p-Nitrophenol, beim Behandeln von o-Chlorphenol mit kalter verdünnter Salpetersäure (FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 309). — Gelbe Nadeln. Riecht safranartig. Schmelzp.: 70°. Sehr flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Chloroform. — K.Ā. Rothe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Rothbraune, kurze Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kupferbraune, kurze Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, nicht viel löslicher in heifsem. — Ag.Ā. Carminrothe Blättchen.

2. Unsymmetrisches m-Chlor-oNitrophenol ($OH : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6$). *Bildung.* Beim Kochen von Chlor-o-Dinitrobenzol mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,13) am Kühler (LAUBENHEIMER, *B.* 9, 768). Beim Eintragen von m-Chlorphenol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42), Fällen mit Wasser und Destilliren des Niederschlages mit Wasserdampf (UHLEMANN, *B.* 11, 1161). — *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure in eine wässerige Lösung von salpetersaurem m-Chloranilin und destillirt hierauf (UHLEMANN). — Citronengelbe, feine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 38,9°, Kühlt man die geschmolzene Substanz durch Wasser ab, so schmilzt sie bei 32,7°; nach einigen Tagen zeigt die Probe aber wieder den Schmelzpunkt 38,9° (L.). — NaĀ. Scharlachrothe, flache Prismen. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine scharlachrothe Nädelchen. Schwer löslich in Wasser. — Ag.Ā.

Methyläther $C_7H_6ClNO_3 = CH_3O.C_6H_3Cl(NO_2)$. Lange, flache, schwach gelbgrün gefärbte Nadeln. Schmelzp.: 70,5° (UHLEMANN). Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180°, m-Chlor-o-Nitranilin (Schmelzp.: 124°).

3. p-Chlor-o-Nitrophenol ($OH : Cl : NO_2 = 1 : 4 : 2$). *Darstellung.* Man trägt p-Chlorphenol in ein Gemenge von 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 15 Thln. Wasser ein, lässt 4 Tage stehen, führt das abgeschiedene Chlornitrophenol in das Natriumsalz über, zerlegt Letzteres durch HCl und reinigt das freie Chlornitrophenol durch Destillation mit Wasser (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 190). Beim Chloriren von o-Nitrophenol (FAUST, SAAME). Beim Erwärmen von Nitro-p-Dichlorbenzol mit alkoholischem Kali, neben Dichloranilin u. s. w. (LAUBENHEIMER, *B.* 7, 1601). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), monokline Prismen (aus $CHCl_3$) (BODEWIG, *J.* 1879, 512; LA VALLE, *J.* 1880, 625). Schmelzp.: 86—87°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Wasser. Die Salze sind gelb oder roth, meist schwer löslich in kaltem Wasser. — $NH_4.\bar{A}$. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Rothe Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (FAUST, *A.* 173, 317). — Ag.Ā. Zinnoberrother Niederschlag.

Aethyläther $C_8H_8ClNO_3 = C_2H_5O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *Darstellung.* Ein Gemenge von Phenetol $C_2H_5O.C_6H_5$ und $KClO_3$ wird allmählich mit HCl übergossen, das Produkt, nach dem Waschen mit Wasser, destillirt und dann mit gewöhnlicher, koncentrirter Salpetersäure behandelt (HALLOCK, *Am.* 2, 258). — Blassgelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 61—62° (F., S.).

4. o-Chlor-p-Nitrophenol ($OH : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes p-Nitrophenol (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 591). Entsteht, neben o-Chlor-o-Nitrophenol, beim Behandeln von o-Chlorphenol mit verdünnter Salpetersäure (gleiche Theile HNO_3 [spec. Gew. = 1,36] und Wasser). Die beiden Chlornitrophenole werden durch die Barytsalze getrennt. Das Baryumsalz des o-Chlor-o-Nitrophenols ist in Wasser viel weniger löslich (FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 306). Entsteht auch aus (a-)o-Chlor-m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 110°), indem man es durch Schwefelammonium in Chloramidonitrophenol ($OH : Cl : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) überführt und dieses mit Aethylnitrit zerlegt (FAUST, *Z.* 1871, 339). — *Darstellung.* Man löst in einem dickwandigen Kolben 25 g p-Nitrophenol in 1 l warmer, koncentrirter Salzsäure, lässt erkalten und giefst, durch ein bis auf den Boden reichendes Trichterrohr, in den vorher luftleer gepumpten Kolben die Lösung von 7,344 g $KClO_3$ in 150 g H_2O (KOLLREPP, *A.* 234, 3). — Atlasglänzende, lange, weifse Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — $K.C_6H_3ClNO_3 + H_2O$. Braune, leicht lösliche Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln, in Wasser nicht ganz leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Dunkelgelbe, leicht in Wasser lösliche Nadeln. — Ag.Ā. Kupferbraune, blätterige Nadeln.

Methyläther $C_7H_6ClNO_3 = CH_3O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *Bildung.* Aus α-Amidonitrophenylmethyläther durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GRIESS, *J.* 1866, 459). — Kleine Nadeln.

Derselbe Körper (?) entsteht durch Auflösen von Methyl-o-Chlorphenyläther in rauchender Salpetersäure (FISCHLI, *B.* 11, 1463). — Nadeln (aus Alkohol); zu Drusen vereinigte Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 93—94°. Nicht sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

Aethyläther $C_8H_8ClNO_3 = C_2H_5O.C_6H_3Cl(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Aethyl-p-Nitrophenyläther mit $KClO_3$ und HCl (HALLOCK, *Am.* 3, 21). — Krystalle. Schmelzp.: 77°.

Chlordinitrophenole $C_6H_3ClN_2O_5 = C_6H_2Cl(NO_2)_2.OH$. 1. o-Chlor-op-(m-)Dinitrophenol ($OH : Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus o-Chlorphenol und gewöhnlicher Salpetersäure (GRIESS, *A.* 109, 286; ARMSTRONG, *Z.* 1871, 679; FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 312). Aus o-Nitrophenol durch Chloriren und darauf folgendes Nitriren (FAUST, SAAME. *A. Spl.* 7, 195); ebenso aus p-Nitrophenol (SEIFART, *A. Spl.* 7, 197). Beim Nitriren von o-Chlorphenolsulfonsäure (ARMSTRONG, PREVOST, *B.* 7, 405) oder von zweifach gechlorter p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 516). Aus Pikrinsäure und Chlorjod (PETERSEN, *B.* 6, 369) oder durch Reduciren der Pikrinsäure zu Amidodinitrophenol und Austauschen der NH_2-Gruppe gegen Chlor (FAUST, *Z.* 1871, 339). Durch Einleiten von Chlor in (a-)m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 114°) (FAUST, *Z.* 1871, 338). — Gelbliche Blättchen (aus Weingeist); irreguläre, sechsseitige Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 110—111° (F., S.); 96° (ZEHENTER, *M.* 6, 527). Wenig löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 10° 0,052 Thln. (ZEHENTER). Schmeckt sehr bitter. Das Pulver oder der Dampf der Säure reizt heftig zum Husten und Niesen (eine mehreren Chlornitrophenolen eigenthümliche Eigenschaft).

Salze: ARMSTRONG, *Z.* 1871, 517. — $NH_4.\bar{A}$. Hellgelbe Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Ist wasserfrei (GRIESS); hält $1 H_2O$ (FAUST, SAAME); hält $1^1/_2 H_2O$ (ARMSTRONG). — $Na.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. — $K.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 7 H_2O$ und $+ 10 H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 7 H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 9 H_2O$ (F., S.). Gelbe Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser. Hält $9^1/_2 H_2O$ (A.). Hält $10 H_2O$ (FAUST, MÜLLER); nach dem Trocknen, über Schwefelsäure im Vakuum, $1 H_2O$ und ist dann tief roth gefärbt (G.). — $Cu.\bar{A}_2 + 8 H_2O$. — $Ag.\bar{A} + H_2O$ (F., S.).

2. p-Chlor-oo-Dinitrophenol ($OH : NO_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Eintragen von p-Chlorphenol in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (DUBOIS, *Z.* 1867, 205) und ebenso aus p-Chlorphenolsulfonsäure (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 154). Beim Chloriren von (v-)m-Dinitrophenol (ARMSTRONG, *B.* 6, 649). Bei der Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure entsteht wenig Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80,5°) und wesentlich Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 111°) (PETERSEN, *B.* 6, 368). Beim Kochen von p-Dichlor-α-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 104°) mit Soda (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 234). Beim Kochen von Chlordinitranilin (Schmelzp.: 144,7°) mit Kalilauge (KÖRNER, *J.* 1875, 339). Beim Nitriren von (a-)m-Chlorsalicylsäure (SMITH, PEIRCE, *B.* 13, 35). — Hellgelbe Nadeln oder Blätter (aus Wasser); dunkelgelbe, grofse, monokline Krystalle (aus $CHCl_3$) (BODEWIG, *J.* 1879, 512). Schmelzp.: 80,5°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Weingeist, $CHCl_3$. Schmeckt bitter.

Salze: PETERSEN, BAEHR. Die Salze sind gelb oder roth, in Wasser und Alkohol schwer löslich. — $NH_4.\bar{A}$. — $Na.\bar{A} + 3 H_2O$. Scharlachrothe Drusen. — $K.\bar{A}$. Lange, röthliche Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine, hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 2 H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Lange, rothe Nadeln.

Verbindung mit Anilin $C_6H_3ClN_2O_5.NH_2(C_6H_5)$. Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 137° (SMITH, PEIRCE, *B.* 13, 35). Leicht löslich in warmem Wasser.

Methyläther $C_7H_5ClN_2O_5 = CH_3O.C_6H_2Cl(NO_2)_2$. Fast farblose Blättchen. Schmelzp.: 65,4° (KÖRNER, *J.* 1875, 339). Giebt mit Ammoniak, schon in der Kälte, Chlordinitranilin (Schmelzp.: 144,7°).

Aethyläther $C_8H_7ClN_2O_5 = C_2H_5O . C_6H_2Cl(NO_2)_2$. Blassgelbe, schiefrhombische Tafeln. Schmelzp.: 54—55° (PETERSEN, BAEHR).

Beim Nitriren von (a-)m-Chlorsalicylsäure erhielten SMITH und PEIRCE, aufser dem obigen, noch ein zweites Chlordinitrophenol, das bei 79—80° schmolz und dessen Kaliumsalz $1^1/_2 H_2O$ enthielt, in orangegelben Nadeln krystallisirte und in Wasser viel löslicher war als das Salz des p-Chlor-oo-Nitrophenols. Das Silbersalz krystallisirte in bronzefarbigen Nadeln.

3. Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 70°). *Bildung.* Beim Kochen von (β-)p-Dichlordinitrobenzol (Schmelzp.: 101°) mit Soda (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1[illegible] in kon- Lange Nadeln. — Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser. — B[illegible] aus Aether Gelbe Nadeln. [illegible] Aether,

4. Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 114°) (?). *Bildung.* Rohes Chlor[illegible] löslich. in Sulfonsäuren übergeführt und dann mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) behandel[illegible] — bildeten sich die Chlordinitrophenole mit dem Schmelzp.: 80,5° und 114° (PETERSE[illegible] BAEHR-PREDARI, *A.* 157, 161). — Hellgelbe, haarfeine Nadeln (aus Wasser); quadratische Tafeln (aus $CHCl_3$). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Ziegelrothe Warzen, ziemlich löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2 H_2O$.

FAUST (*A.* 173, 318) vermochte dies Chlordinitrophenol nicht darzustellen. PETERSEN (*A.* 176, 186) hält seine Angaben aufrecht.

Dichlornitrophenole $C_6H_3Cl_2NO_3 = C_6H_2Cl_2(NO_2).OH$. 1. op-Dichlor-o-Nitrophenol (OH : Cl : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Aus gewöhnlichem Dichlorphenol (Schmelzp.: 43°) und rauchender Salpetersäure (FISCHER, *A. Spl.* 7, 185) und aus der Sulfonsäure dieses Dichlorphenols mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 678). Beim Einleiten von Chlor in Chlornitrophenol (Schmelzp.: 90,5°) (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 195). Aus p-Phenolsulfonsäure, durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure und darauf folgendes Chloriren (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 2, 52). Durch Nitriren von zweifach-gechlorter Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 520). Aus o-Chlorphenol durch Nitriren und darauf folgendes Chloriren (ARMSTRONG, *B.* 7, 405). Beim Chloriren von Chlornitrophenolsulfonsäure, gebildet durch Nitriren von zweifach-gechlorter Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 520). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol); rhomboïdische Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 121—122°; spec. Gew. = 1,59. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Geht, beim Erwärmen mit starker Salpetersäure, in p-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80,5°) über (PETERSEN, *A.* 157, 164 und *B.* 6, 370).

Salze: FISCHER. — $NH_4.\bar{A}$. Tief orangerothe, sechsseitige Nadeln. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Chromrothe, platte Nadeln. Krystallisirt zuweilen auch mit $1H_2O$ (FAUST, *A.* 173, 317). — $Mg.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Orangerothe Nadelbüschel, schwer löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $\bar{A}.Pb(OH)$.

Aethyläther $C_8H_7Cl_2NO_3 = C_2H_5O.C_6H_2Cl_2(NO_2)$. Perlmutterglänzende, abgeplattete Prismen. Schmelzp.: 29° (FISCHER).

Acetat $C_8H_5Cl_2NO_4 = C_2H_3O_2.C_6H_2Cl_2(NO_2)$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz und Acetylchlorid (FISCHER). — Weiſse Nadelbüschel (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 77°. Wird von wässerigen Alkalien, beim Erhitzen, rasch zersetzt.

2. oo-Dichlor-p-Nitrophenol (OH : Cl : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes p-Nitrophenol (SEIFART, *A. Spl.* 7, 198). Beim Nitriren von zweifach-gechlorter p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 518). — *Darstellung.* Wie bei o-Chlor-p-Nitrophenol (KOLLREPP, *A.* 234, 8). — Fast farblose Nadeln (aus Wasser); rhombische Säulen oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 125°. Mit Wasserdämpfen sehr wenig flüchtig. Kaum löslich in Wasser; wenig löslich in Alkohol; löslich in Aether, $CHCl_3$, wenig in Benzol. Ersetzt man die NO_2-Gruppe durch Wasserstoff, so resultirt (v-)m-Dichlorphenol (Schmelzp.: 65°) (SEIFART). Zerfällt beim Erhitzen in Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$, Stickstoff und Stickoxyd (ARMSTRONG, BROWN, *B.* 7, 926). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) erzeugt o-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 110—111°) (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 521).

Salze: SEIFART. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Lange, gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Orangerothe Nadeln (KOLLREPP). — $Mg.\bar{A}_2 + 10H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellrothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem. Krystallisirt mit $8H_2O$ in gelben Nadeln (MÜLLER, *J.* 1873, 408; ARMSTRONG). — $Cd.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln (KOLLREPP). Leicht löslich in heiſsem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Gelbgrünliche Nadeln (K.). Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Aethyläther $C_8H_7Cl_2NO_3 = C_2H_5O.C_6H_2Cl_2NO_2$. Schmelzp.: 35° (SEIFART).

3. Dichlornitrophenol (Schmelzp.: 95°). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von rohem Dichlorphenol oder von Dichlorphenolsulfonsäure (aus Dichlorphenol und SO_3HCl) (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 679). — Kurze, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in Wasser. Das Kaliumsalz ist orangegelb.

Trichlornitrophenole $C_6H_2Cl_3NO_3 = C_6HCl_3(NO_2).OH$. 1. m-Nitroderivat (OH : Cl_3 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6 : 3). *Bildung.* Beim Verseifen des Nitrobenzoësäureesters (s. d.) dieses Trichlornitrophenols (DACCOMO, *B.* 18, 1164). Beim Behandeln der Ester (des Propionates u. a.) des s-Trichlorphenols mit Salpeterschwefelsäure entsteht zunächst ein Nitroderivat jener Ester und dann hieraus Dichlornitrochinon (GUARESCHI, DACCOMO, phenol [illegible]73). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 69°. Etwas löslich in Wasser; die phenol (K[illegible]l durch Eisenchlorid violettblau gefärbt. Sehr löslich in Alkohol, Aether, BROWN) [illegible] Benzol.
Beim [illegible]: DACCOMO, *B.* 18, 1166. — $NH_4.\bar{A}$. Kleine, goldgelbe Nadeln. $K.\bar{A} + H_2O$. D[illegible]ne Krystalldrusen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Gelbe Blättchen. Wenig löslich in Wasser, löslicher in Weingeist. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Kleine gelbe Nadeln.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf s-Trichlorphenol entsteht Dichlorchinon. Aus Trichlorphenyläthyläther kann aber, mit Salpeterschwefelsäure in der

Kälte, eine bei 53—54° schmelzende, krystallisirende Verbindung erhalten werden, wahrscheinlich der Aethyläther des obigen Trichlornitrophenols (FAUST, *A.* 149, 152). Wirkt Salpeterschwefelsäure in der Wärme auf Aethyltrichlorphenyläther ein, so erhält man

Aethyltrichlordinitrophenyläther $C_2H_5O.C_6(NO_2)_2Cl_3$. Derbe Prismen. Schmelzp.: 100° (FAUST).

2. p-Nitroderivat (CH : Cl_3 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5 : 4). *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlorphenol (Schmelzp.: 53°) mit koncentrirter Salpetersäure (LAMPERT, *J. pr.* [2] 33, 382). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 146°. Der Staub reizt heftig zum Niefsen.

Aethyläther $C_8H_6Cl_3NO_3 = C_6HCl_3(NO_2)O.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 68—69° (LAMPERT).

Bromnitrophenole $C_6H_4BrNO_3 = C_6H_3Br(NO_2).OH$. 1. (a-)m-Brom-o-Nitrophenol (OH : Br : NO_2 = 1 : 5 : 2). *Bildung.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von kochender Natronlauge auf Brom-o-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 59,4°) (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1160). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 44°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Alkohol, Aether und Ligroïn leicht löslich. — Na.$\bar{A}$. Leicht in Wasser lösliche, dunkelrothe Nadeln. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Orangegelbe, in Wasser schwer lösliche Nädelchen. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Dunkelrothe Nadeln; in Wasser schwer löslich. Ag.$\bar{A}$.

2. p-Brom-o-Nitrophenol (OH : Br : NO_2 = 1 : 4 : 6). *Bildung.* Aus o-Nitrophenol und Brom (BRUNCK, *Z.* 1867, 203; KÖRNER, *Z.* 1868, 323). Aus p-Bromphenol und Salpetersäure (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 170). Beim Kochen von Brom-o-Dinitrobenzol mit Natronlauge entsteht m-Brom-o-Nitrophenol, neben wenig p-Brom-o-Nitrophenol (LAUBENHEIMER, *B.* 11, 1159). — *Darstellung.* 1 Vol. p-Bromphenol, gelöst in 10 Vol. Eisessig, wird allmählich mit (1 Mol.) rauchender Salpetersäure (verdünnt mit 10 Vol. Eisessig), unter Abkühlung, versetzt (HÜBNER, BRENKEN). — Lange, schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol); monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 547). Schmelzp.: 88°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem. Leicht löslich in Aether. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Liefert mit Sn und HCl Bromamidophenol. — Na.$\bar{A}$. Tiefrothe, kleine Nadeln. Sehr löslich. — K.$\bar{A}$ + $2H_2O$. Blutrothe Nadeln, in Wasser ziemlich löslich. — Ba.$\bar{A}_2$. Rothe, kleine Nadeln oder rhombische Tafeln. In Wasser und Alkohol schwer löslich. — Ag.$\bar{A}$.

Methyläther $C_7H_6BrNO_3 = CH_3O.C_6H_3Br(NO_2)$. Breite, lange Säulen. Schmelzp.: 88° (STÄDEL, *A.* 217, 56; vgl. GRIESS, *J.* 1866, 459). Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol.

Aethyläther $C_8H_8BrNO_3 = C_2H_5O.C_6H_3Br(NO_2)$. *Bildung.* Aus Bromnitrophenolkalium und Aethyljodid bei 100° (STÄDEL, *A.* 217, 57). — *Darstellung.* Durch Behandeln von Phenethol $C_2H_5O.C_6H_5$ erst mit reinem Brom und dann mit koncentrirter Salpetersäure (HALLOCK, *Am.* 3, 20). — Nadeln. Schmelzp.: 47° (H.); 43° (ST.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. Brom-m-Nitrophenol. *Bildung.* Durch Versetzen von m-Nitrophenol mit Brom (PFAFF, *B.* 16, 612; LINDNER, *B.* 18, 612). — Hellgelbe Nadeln (aus Salzsäure). Schmelzp.: 110° (P.); 147° (L.). Sublimirbar. Fast unslöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser, CS_2 und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Wird von $SnCl_2$ sofort zu m-Amidophenol reducirt. — Na.$\bar{A}$. + H_2O. Gelbroth. Löslich in Wasser und Alkohol (P.). — K.$\bar{A}$ + $2H_2O$. Feurig rothe Krystalle. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Orangerothe Nadeln (L.). — Ag.$\bar{A}$. Rothes Pulver (L.).

Methyläther $C_7H_6BrNO_3 = C_6H_3Br(NO_2).OCH_3$. Nadeln (aus Alkohol) (PFAFF). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit $SnCl_2$ m-Anisidin $NH_2.C_6H_4O.CH_3$ (PFAFF, *B.* 16, 1139).

Aethyläther $C_8H_8BrNO_3 = C_6H_3Br(NO_2).OC_2H_5$. Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 57° (LINDNER, *B.* 18, 612).

4. o-Brom-p-Nitrophenol (OH : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Nitrophenol (BRUNCK, *Z.* 1867, 204; KÖRNER, *Z.* 1868, 323). Der Methyläther dieses Bromnitrophenols entsteht, in kleiner Menge, beim Lösen von m-Bromanissäure in koncentrirter Salpetersäure (BALBIANO, *G.* 14, 238). — Lange, weifse Nadeln (aus Aether oder wässerigem Weingeist). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in siedendem Wasser. — Das K- und Na-Salz sind in Wasser leicht löslich. — Ba.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. Orangegelbe, kleine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein unlösliches, gelbes Pulver. — Ag.$\bar{A}$.

Methyläther $C_7H_6BrNO_3 = CH_3O.C_6H_3Br(NO_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 106° (STAEDEL, *A.* 217, 66). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem.

Aethyläther $C_8H_8BrNO_3 = C_2H_5O.C_6H_3Br(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Nitrophenyläthyläther mit Brom (HALLOCK, *Am.* 3, 20). — Schmelzp.: 138° (H.); 98° (STÄDEL, *A.* 217, 67).

Bromdinitrophenole $C_6H_3BrN_2O_5 = C_6H_2Br(NO_2)_2.OH$. 1. o-Brom-op-Dinitrophenol ($OH : Br : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Bromiren von op-Dinitrophenol (LAURENT [1841], *Grh.* 3, 36). Beim Kochen von Bromdinitranilin (Schmelzp.: 144°) mit Kalilauge. Beim Nitriren von o-Bromphenol (KÖRNER, *J.* 1875, 337; vgl. *Z.* 1868, 324). Beim Nitriren der zweifach-gebromten p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* [2] 10, 857). Bei vorsichtigem Nitriren von gebromter Phenoldisulfonsäure (ARMSTRONG, *Soc.* [2] 10, 865). Beim Erwärmen von p-Brom-oo-Dinitrophenol mit Wasser und Brom auf 100° (ARMSTRONG, *J.* 1875, 427). Beim Erwärmen von Pikrinsäure mit Wasser und Brom (A., *B.* 6, 650). Aus Tribomphenol und HNO_3 (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 448). Beim Auflösen von m-Bromanissäure in rauchender Salpetersäure entsteht der Methyläther dieses Bromdinitrophenols (BALBIANO, *G.* 14, 235). — Schwefelgelbe, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 118,2° (KÖRNER). Ziemlich löslich in kochendem Alkohol, noch leichter in Aether.

Salze: LAURENT. — $NH_4.\bar{A}+2H_2O$. Rhombische Prismen. — $Na.\bar{A}+1^1/_2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (BALBIANO). — $K.\bar{A}+1^1/_2H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verliert an der Luft $^1/_2H_2O$ (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 172). — $Ca.\bar{A}_2+12H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser (H., BR.). Krystallisirt mit $7H_2O$ und mit $8H_2O$ (ARMSTRONG, BROWN). — $Ba.\bar{A}_2+3^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (H., BR.). Hält $4H_2O$ (LAURENT; BALBIANO). Hält 4 oder $5H_2O$ (ARMSTRONG, BROWN). — $Pb.\bar{A}_2+2H_2O$ (L.).

Methyläther $C_7H_5BrN_2O_5 = CH_3O.C_6H_2Br(NO_2)_2$. Gelbliche Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 47—48° (BALBIANO, *G.* 14, 235).

2. p-Brom-oo-Dinitrophenol ($OH : NO_2 : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Bromphenol, in essigsaurer Lösung, mit rauchender Salpetersäure (KÖRNER, *A.* 137, 203; *J.* 1875, 336). Aus o-Nitrophenol durch Bromiren und darauf folgendes Nitriren (ARMSTRONG, PREVOST, *B.* 7, 922). Beim Bromiren von (v-)m-Dinitrophenol (KÖRNER, *J.* 1875, 339). Beim Kochen von β-p-Dibromdinitrobenzol mit Kaliumnitritlösung (AUSTEN, *J.* 1878, 550). — Goldgelbe, lange Nadeln; monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 548). Schmelzp.: 85,6° (KÖRNER, *J.* 1875, 336); 71° (AUSTEN). Ziemlich löslich in siedendem Wasser. Geht, beim Erwärmen mit Wasser und Brom auf 100°, in das bei 118° schmelzende Bromdinitrophenol über. Wird durch rauchende Salpetersäure in Pikrinsäure verwandelt.

$K.\bar{A}$. Rothe, metallgrün glänzende Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (KÖRNER). Hält $1H_2O$ (ARMSTRONG, *B.* 6, 650). — $Ca.\bar{A}_2+8H_2O$. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem (ARMSTRONG). — $Ba.\bar{A}_2$. Safrangelbe Nadeln (AUSTEN). — $Ag.\bar{A}$. Rothe Nadeln (AUSTEN).

Aethyläther $C_8H_7BrN_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_2Br(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (SCHOONMAKER, VAN MATER, *Am.* 3, 185). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 66°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Wird von Natronlauge, schon in der Kälte, verseift.

3. m-Bromdinitrophenol (Schmelzp.: 91,5°). *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von m-Dibromdinitrobenzol (Schmelzp.: 117,4°) mit (2 Mol.) Kalilauge (1 : 6) im Wasserbade (KÖRNER, *J.* 1875, 340). — Kleine Blättchen oder lange Nadeln. Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in grofsen Prismen. Schmelzp.: 91,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und koncentrirter Salpetersäure. — Das Kaliumsalz krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr langen, hellgelben, wasserfreien Nadeln. Erkaltet die Lösung, so färben sich die Krystalle dunkler und decrepitiren dabei stark.

Methyläther $C_7H_5BrN_2O_5 = CH_3O.C_6H_2Br(NO_2)_2$. Kleine Prismen (aus Aether); sehr dünne, rhombische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109,4° (KÖRNER).

Dibromnitrophenole $C_6H_3Br_2NO_3 = C_6H_2Br_2(NO_2).OH$. 1. Dibrom-o-Nitrophenol ($OH : NO_2 : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Nitriren von (a-)m-Dibromphenol (KÖRNER, *B.* 137, 207), von zweifach-gebromter p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, BROWN) oder von zweifach-gebromter Phenoldisulfonsäure (ARMSTRONG, *Soc.* [2] 10, 865). Beim Bromiren von o-Nitrophenol (BRUNCK, *Z.* 1867, 203; KÖRNER, *Z.* 1868, 323). — *Darstellung.* Man fügt Bromwasser zu einer Lösung von o-Nitrophenol in ätzendem oder kohlensaurem Alkali, so lange noch eine Trübung entsteht. Der Niederschlag ist fast reines Dibromnitrophenol (GOLDSTEIN, *Ж.* 10, 354). — Grofse, goldgelbe, monokline Prismen (aus Alkohol) (ARZRUNI, *J.* 1877, 548). Schmelzp.: 117,5°. Leicht sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser ausnehmend schwer löslich. Beim Erhitzen von

2 Thln. Dibrom-o-Nitrophenol mit 1 Thl. Brom, im Rohr, auf 100° entsteht viel o-Bromdinitrophenol und daneben o-Bom-p-Nitrophenol, Dibrom-p-Nitrophenol und Bromanil (LING, *Soc.* 51, 149). — K.Ā. Scharlachrothe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. — Das Baryumsalz ist ein orangerother Niederschlag.

Methyläther $C_7H_5Br_2NO_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. Lange, schwach grünlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 76,7° (KÖRNER, *G.* 4, 372). In kaltem Alkohol wenig löslich. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 170°, in Dibrom-o-Nitranilin (Schmelzp.: 127,3°) über.

Aethyläther $C_8H_7Br_2NO_3 = C_2H_5O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (STÄDEL, *A.* 217, 57). — Krystalle. Schmelzp.: 46°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2. Dibrom-m-Nitrophenol. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von m-Nitrophenol mit 2 Mol. Brom und Erwärmen (LINDNER, *B.* 18, 613). — Gelbe Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 91°. — K.Ā + H_2O. Orangerothe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ + $6H_2O$. Rothe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Rothes Pulver. Schwer löslich in Wasser.

Aethyläther $C_8H_7Br_2NO_3 = C_2H_5O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 110° (LINDNER, *B.* 18, 613). Ziemlich löslich in warmem Alkohol.

3. oo-Dibrom-p-Nitrophenol ($OH : Br : NO_2 : Br = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Bromiren von p-Nitrophenol (BRUNCK, *Z.* 1867, 204). Beim Nitriren zweifach-gebromter p-Phenolsulfonsäure (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* [2] 10, 857). Beim Bromiren von p-Nitrophenolsulfonsäure (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 94). Aus Tribromphenol und (1 Mol.) Salpetersäure, die vorher mit Eisessig verdünnt ist (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 448). Beim Behandeln der beiden m-Nitrosalicylsäuren mit Brom (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* 17, 2731). — Krystalle. Schmelzp.: 141° (BRUNCK; KÖRNER, *Z.* 1868, 323). Zersetzt sich einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes. — K.Ā. Orangegelbe Nadeln. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ in hellgelben Blättchen (BR.). — Ba.$\bar{A}_2$ + $10H_2O$. Lange, hellgelbe Nadeln (BR.). Wird über Schwefelsäure roth und hält dann $3^1/_2H_2O$ (P., B.). — Ag.Ā (BR.).

Methyläther $C_7H_5Br_2NO_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. Nadeln. Schmelzp.: 122,6° (KÖRNER, *G.* 4, 390). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180°, in Dibrom-p-Nitranilin (Schmelzp.: 202,5°) über.

Aethyläther $C_8H_7Br_2NO_3 = C_2H_5O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz des Dibromnitrophenols und C_2H_5J (STÄDEL, *A.* 217, 67). — Grofse Nadeln oder quadratische Säulen. Schmelzp.: 108°.

Tribrom-m-Nitrophenol $C_6H_2Br_3NO_3 = C_6HBr_3(NO_2).OH = (OH : Br_3 : NO_2 = 1:2:4:6:3)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Nitrophenol mit (3 Mol.) Brom und Wasser, im Rohr, auf 100° (LINDNER, *B.* 18, 614). — Nadeln. Schmelzp.: 85° (L.); 89° (DACCOMO, *B.* 18, 1167). Wenig löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — NH_4.Ā. Goldgelbe, mikroskopische Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Weingeist (DACCOMO). — K.Ā + H_2O. Kleine, hellrothe Warzen (L.). Leicht löslich in Wasser (D.). — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Gelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (L.). Krystallisirt mit $8H_2O$ in orangegelben Drusen (D.). — Ag.Ā. Hellgelber Niederschlag.

Aethyläther $C_8H_6Br_3NO_3 = C_2H_5O.C_6HBr_3(NO_2)$. Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 79° (LINDNER, *B.* 18, 614). Sehr leicht löslich in Aether.

Propionat $C_9H_6Br_3NO_4 = C_3H_5O_2.C_6HBr_3(NO_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Propionsäure-s-Tribromphenylester mit Salpeterschwefelsäure (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* 18, 1175). — Perlmutterglänzende Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 70 bis 71°. Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$.

Jodnitrophenole $C_6H_4JNO_3 = C_6H_3J(NO_2).OH$. 1. α-Jod-o-Nitrophenol. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von o-Nitrophenol in Eisessig mit Jod und Quecksilberoxyd entstehen zwei Jodnitrophenole. Man bindet sie an Kali und löst die Kalisalze in Alkohol. Erst krystallisirt das α-Salz und dann das β-Salz (BUSCH, *B.* 7, 462). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 90—91°. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. — K.Ā. Rothe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2. β-Jod-o-Nitrophenol. *Bildung.* Siehe α-Jod-o-Nitrophenol (BUSCH). — Kurze, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. — K.Ā + H_2O. Kleine, rothe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. Jod-p-Nitrophenol ($OH : J : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Die Lösung von p-Nitrophenol in Eisessig wird mit (2 Atomen) Jod versetzt, das ebenfalls in Eisessig gelöst ist, und dann ($^1/_2$ Mol.) HgO zugegeben (BUSCH, *B.* 7, 462). — Kleine, derbe, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 154—155°. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $K.\bar{A} + {}^1/_2 H_2O$. Lange, gelbrothe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol.

Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure und darauf mit Salzsäure entsteht, nach KÖRNER (*Z.* 1868, 324), ein bei 93° schmelzendes Jodnitrophenol.

Joddinitrophenole $C_6H_3JN_2O_5 = C_6H_2J(NO_2)_2.OH$. 1. o-Jod-op-Dinitrophenol ($OH : J : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus op-Dinitrophenol, Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *Z.* 1868, 325). Aus op-Dinitrophenol mit Jod und Quecksilberoxyd, oder aus op-Dinitro-o-Amidophenol durch Austausch der Amidogruppe gegen Jod (ARMSTRONG, *B.* 6, 651). — Lange, haarfeine, citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106° (A.). — Das Kaliumsalz bildet rothe, monokline Tafeln.

2. p-Jod-oo-Dinitrophenol ($OH : NO_2 : J : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). Aus oo-Dinitrophenol mit Jod und Quecksilberoxyd (ARMTSRONG, *B.* 6, 650) oder mit Jod und Jodsäure in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1875, 340). — Lange, chromgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 112,9° (K.). Wenig löslich in Alkohol. — Das Kaliumsalz bildet lange Nadeln, die im durchfallenden Licht rubinroth erscheinen und einen metallisch-grünen Glanz zeigen. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in Aetzkalilösung.

Dijodnitrophenole $C_6H_3J_2NO_3 = C_6H_2J_2(NO_2).OH$. 1. op-Dijod-oNitrophenol ($OH : NO_2 : J : J = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus o-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1867, 617). — Feine, dunkelgelbe Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 98°. Wenig löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol und Aether. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A}$. Leicht lösliche, rothbraune Nadeln.

2. oo-Dijod-p-Nitrophenol ($OH : J : NO_2 : J = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus p-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *Z.* 1868, 324). Aus der o-Sulfonsäure des p-Nitrophenols mit Jod und Quecksilberoxyd, in alkoholischer Lösung (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 91). Aus Nitrosalicylsäure mit Jod und HgO (neben Jodnitrosalicylsäure) (WESELSKY, *A.* 174, 107). — Grofse, farblose Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 156,5° (K.). Zersetzt sich bei 175°. Leicht löslich in Alkohol, fast gar nicht in Wasser. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Gelbrothe Nadeln; sehr löslich in Wasser (P., B.). — $K.\bar{A}$ (bei 120°). Rothe, grünschillernde Krystalle (W.).

Eine mit Jod versetzte, kochende Lösung von (v-)m-(?)Nitrosalicylsäure scheidet, auf Zusatz von Kalilauge, unter heftiger Reaktion die Kalisalze zweier isomerer Dijodnitrophenole ab (PIRIA, *A.* 198, 268). — Die Natriumsalze halten $2H_2O$, die Kaliumsalze $1^3/_4 H_2O$ (?).

Bromjodnitrophenole $C_6H_3BrJNO_3 = C_6H_2BrJ(NO_2).OH$. 1. p-Brom-o-Jod-o-Nitrophenol ($OH : NO_2 : Br : J = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus p-Brom-o-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1867, 617). — Orangefarbene Prismen (aus Aether); monokline Tafeln (GROTH, *J.* 1877, 549). Schmelzp.: 104,2°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Salze sind schwer löslich. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $K.\bar{A}$. Braune, flache Prismen.

2. o-Brom-o-Jod-p-Nitrophenol ($OH : Br : NO_2 : J = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus o-Brom-p-Nitrophenol mit Jod und Jodsäure, in alkalischer Lösung (KÖRNER, *J.* 1867, 617). — Farblose Prismen (aus Aether). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. — $K.\bar{A}$. Gelbe Nadeln.

Amidophenole. Die Nitrophenole gehen durch Reduktion, am besten mit Zinn und Salzsäure, in Amidophenole über. Dieselben Körper entstehen beim Erhitzen der Amidoderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ mit Baryt und aus zweiatomigen Phenolen (s. S. 430).

Das Phenol selbst besitzt nur sehr schwach saure Eigenschaften. Durch den Eintritt der NH_2-Gruppe sind dieselben völlig abgestumpft: die Amidophenole verbinden sich nicht mehr mit Basen, wohl aber mit Säuren. Der Wasserstoff der NH_2-Gruppe kann, gleichwie in anderen Aminen, leicht durch Säureradikale vertreten werden. Die Säurederivate des o-Amidophenols (und der o-Amidophenole überhaupt) sind wenig beständig und verlieren leicht $1H_2O$, indem sie in Anhydroderivate übergehen. $NH_2.C_6H_4.OH + CHO(OH) = NH(CHO).C_6H_4.OH + H_2O = C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle CH + 2H_2O$. Dieser Wasseraustritt erfolgt schon beim Kochen der Säurederivate des o-Amidophenols. Die gebildeten Anhydrobasen sind fest und verhalten sich wie schwache Basen. Beim Kochen mit starken Säuren zerfallen

sie in Amidophenole und die organischen Säuren. $C_6H_4\langle{N \atop O}\rangle CH + 2H_2O = C_6H_4(NH_2).OH + CH_2O_2$. Bei der Bildung der Anhydrobasen wird Wasser gebildet auf Kosten des Wasserstoffes der Hydroxyle im Phenol und in der Säure. Ist der Wasserstoff im Hydroxyl des Phenols durch ein Radikal (z. B. ein Alkyl) vertreten, so ist eine Abspaltung von Wasser unmöglich, und man hat es dann mit einem beständigen Säurederivat zu thun. Aus o-Amidophenoläthyläther $NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$ und Ameisensäure resultirt z. B. das sehr beständige, unzersetzt siedende Formylderivat $NH(CHO).C_6H_4.OC_2H_5$.

Die salzsauren Salze der o-Amidophenole werden durch Eisenchlorid roth gefärbt.

Reducirt man substituirte Nitrophenole, so erhält man substituirte Amidophenole: aus Chlornitrophenol entsteht Chloramidophenol u. s. w. Die substituirten Amidophenole nähern sich um so mehr den Säuren, je mehr negative Elemente oder Gruppen in denselben vorhanden sind. Chlor, Brom oder Jod steigern den negativen Charakter weniger als wie Nitrogruppen. Nitroamidophenol verbindet sich z. B. wieder mit Basen. Dinitrophenole gehen durch Schwefelammonium in Amidonitrophenole uud durch Zinn und Salzsäure in Diamidophenole über. Letztere sind zweisäurige Basen. Ebenso entsteht aus Trinitrophenol durch Schwefelammonium Amidodinitrophenol — eine einbasische Säure — und durch Zinn und Salzsäure Triamidophenol, eine dreisäurige Base.

Amidophenole und Chinone s. Chinon $C_6H_4O_2$.

Amidophenol $C_6H_7NO = C_6H_4(NH_2).OH$. 1. o-Amidophenol. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitrophenol mit Schwefelnatrium (HOFMANN, *A.* 103, 351) oder besser mit Zinn und Salzsäure (SCHMITT, COOK, *Kekulé's Lehrb.* 3, 62; vgl. FITTICA, *B.* 13, 1536). — Rhombische Schuppen. Färbt sich leicht braun. Schmelzp.: 170°. Sublimirbar. Löslich in 59 Thln. Wasser von 0°, in 23 Thln. Alkohol, viel leichter in Aether. Amidophenol und Acetessigäther s. S. 462. — $C_6H_4(NH_2)(OH).HCl$. Lange Nadeln. Löst sich bei 0° in 1,25 Thln. Wasser und in 2,36 Thln. Alkohol. — $(C_6H_7NO)_2.H_2SO_4$. Rhombische Prismen. — Acetat $C_6H_7NO.C_2H_4O_2$. Schmilzt bei 150°. Löst sich bei 0° in 65 Thln. Wasser und in 40 Thln. Alkohol.

Methyläther (o-Anisidin) $C_7H_9NO = CH_3O.C_6H_4(NH_2)$. Oel. Siedep.: 216°; spec. Gew. = 1,108 bei 26° (BRUNCK, *Z.* 1867, 205). Siedep.: 226,5° bei 734 mm (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 239). Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, einen chinonartigen, bei 138° schmelzenden Körper $C_6H_3O_2.OCH_3$ (?).

Salze: MÜHLHÄUSER. — $C_7H_9NO.HCl$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_7H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr unbeständig (HEROLD, *B.* 15, 1684). — $C_7H_9NO.HBr$. Krystalle. — $C_7H_9NO.HJ$. Lange Spieſse, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9NO.H_2SO_4$. Krystalle, löslich in Alkohol. — $(C_7H_9NO)_2.H_2SO_4$. Groſse Krystalle. — Chloressigsaures Salz $C_7H_9NO.C_2H_3ClO_2$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (VATER, *J. pr.* [2] 29, 288). — Dioxalat $C_7H_9NO.C_2H_2O_4$. Krystalle löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_7H_9NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine, goldgelbe Nädelchen; schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_8H_{11}NO = C_2H_5O.C_6H_4(NH_2)$. *Darstellung.* Man reducirt o-Nitrophenetol $C_6H_4(NO_2).OC_2H_5$ mit Zinn und Salzsäure, übersättigt das Produkt mit Natronlauge und destillirt im Dampfstrome (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 344). — Bleibt bei — 21° flüssig. Siedep.: 228° (GROLL, *J. pr.* [2] 12, 208); 229° bei 756 mm (F.). — Chloressigsaures Salz $C_8H_{11}NO.C_2H_3ClO_2$. Gleicht dem Salze des Methyläthers (VATER, *J. pr.* [2] 29, 288).

Amidoäthyläther $C_8H_{12}N_2O = NH_2.CH_2.CH_2.O.C_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Amidoäthyl-o-Nitrophenyläther $NH_2.C_2H_4O.C_6H_4(NO_2)$ mit Zinn und Salzsäure (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 248). — Das salzsaure Salz bildet lange, glänzende Nadeln. Beim Behandeln mit Eisenchlorid liefert es grünschillernde Krystalle, die sich mit rother Farbe im Wasser lösen.

Aethoxyl-o-Amidophenyläther $C_8H_{11}NO_2 = OH.CH_2.CH_2.O.C_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Behandeln von Benzoyläthylen-o-Nitrophenyläther $C_7H_5O_2.C_2H_4.OC_6H_4(NO_2)$ mit Zinn und Salzsäure (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 252). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol), die sich allmählich braunviolett färben. Schmelzp.: 89—90°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und heiſsem Benzol. Liefert mit Oxydationsmitteln einen röthlichblauen Farbstoff. Starke Base; die Salze sind alle leicht löslich in Wasser.

Aethylenäther $C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4(O.C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrophenoläthylenäther mit Sn und HCl (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 201). — Lebhaft glasglänzende, rhombische Täfelchen oder Blättchen. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heiſsem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Vitriolöl mit blauschwarzer Farbe. Giebt mit Eisenchlorid eine sepiabraune Färbung. — $C_{14}H_{16}N_2O_2.2HCl + 2H_2O$. Silbergraue, glänzende, flache Nadeln.

Methylamidophenol $C_7H_9NO = OH.C_6H_4.NH(CH_3)$. *Bildung.* Der **Aethyläther** (Methylanisidin) $C_8H_{11}NO = CH_3O.C_6H_4.NH(CH_3)$ entsteht beim Vermischen von o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ mit Methyljodid im Kältegemisch (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 247). — Flüssig. Siedep.: 218—220°. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, kurze Prismen; ziemlich schwer löslich in Wasser.

Dimethylamidophenol $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von salzsaurem Trimethylamidophenol (GRIESS, *B.* 13, 249). $OH.C_6H_4.N(CH_3)_3Cl = OH.C_6H_4.N(CH_3)_2 + CH_3.Cl$. — Kleine, rhombische Prismen. Schmelzp.: 45°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure, Kalilauge. Giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung. — Das salzsaure Salz ist ein Gummi.

Methyläther $C_9H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Trimethylamidophenol (GRIESS). $OH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$. Aus o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ und Methyljodid (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 248). — Flüssig. Siedep.: 210—212°; spec. Gew. = 1,016 bei 23°. Verhält sich vielfach wie Dimethylanilin. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbe, rhombische Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem.

Trimethylamidophenol $C_9H_{15}NO_2 = OH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *Darstellung.* Man vermischt eine kalte Lösung von 1 Thl. salzsaurem Amidophenol in Holzgeist mit 3 Thln. Methyljodid und hierauf mit koncentrirter Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaktion. Das Gemisch bleibt, unter öfterem Zusatz von Kali, stehen, bis keine saure Reaktion mehr eintritt. Dann destillirt man den Holzgeist ab und setzt zum Rückstande HJ. Das ausgeschiedene jodwasserstoffsaure Salz wird aus Wasser umkrystallisirt und mit Ag_2O zerlegt (GRIESS, *B.* 13, 246). — Prismen. Schmeckt sehr bitter. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Geht bei 105° in das Anhydrid $C_9H_{13}NO = C_6H_4\langle{}^{O}_{N(CH_3)_3}$ über. Wandelt sich bei der Destillation in den isomeren Dimethylamidophenolmethyläther um. Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit CO_2. — $C_9H_{14}NO.Cl + 2H_2O$. Zolllange Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in CH_3Cl und Dimethylamidophenol. — $(C_9H_{14}NO.Cl)_2.PtCl_4$. Gelbrothe Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_9H_{14}NO.J + H_2O$. Undeutliche Prismen; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Reagirt stark sauer. Neutralisirt man die Lösung mit NH_3, so krystallisirt das Salz $C_9H_{14}NOJ.C_9H_{13}NO$ in schwer löslichen Nadeln. — Nitroprussidsalz $(C_9H_{13}NO)_2.H_2[Fe(CN)_5]NO$. Blättchen oder Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyläther $C_{10}H_{17}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Das Jodid entsteht, wenn eine methylalkoholische Lösung von Trimethylamidophenol mit Methyljodid und etwas Kalilauge längere Zeit in der Kälte stehen bleibt, — oder beim Behandeln von Dimethylamidophenolmethyläther mit Methyljodid (GRIESS, *B.* 13, 649). Aus o-Anisidin und CH_3J (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 250). — Der freie Methyläther wird aus dem Jodid, durch Silberoxyd, abgeschieden. Es reagirt stark alkalisch und zieht begierig CO_2 an. Zerfällt beim Erhitzen in Holzgeist und Dimethylamidoanisol $N(CH_3)_2.C_6H_4.OCH_3$. — $(C_{10}H_{16}NOCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen oder Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{10}H_{16}NO.J$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht bei Siedehitze (GR.). Perlmutterglänzende, orthorhombische Tafeln (M.).

Aethylamidophenol $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Der Aethyläther $C_8H_{10}NO.C_2H_5$ (s. u.) zerfällt bei 4—5stündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° in Aethylchlorid und salzsaures Aethylamidophenol. Man übersättigt das Salz mit Natronlauge und nimmt das freie Aethylamidophenol in Aether auf (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 356). — Kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.: 167,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether und Chloroform, leichter in heifsem Benzol, schwerer in CS_2. Die Salze sind wenig beständig; sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{11}NO.HCl$. Nadeln oder schiefrhombische Säulen. — $(C_8H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, spitze Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{11}NO.HBr$.

Aethyläther $C_{10}H_{15}NO = C_2H_5O.C_6H_4.NH(C_2H_5)$. *Darstellung.* 100 g o-Amidophenetol $NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$ werden 4—5 Stunden lang mit 84 g Aethylbromid auf 60° erhitzt, das entstandene Salz mit Natron zerlegt und der freie Aethyläther mit Aether ausgezogen (FÖRSTER). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 234—236° bei 751 mm; spec. Gew. = 1,021 bei 18,3°. Bleibt bei —21° flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In jedem Verhältniss mischbar mit Aether, Benzol, CS_2. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Acetylchlorid wirkt heftig ein. — Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. Lange Prismen. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, schiefrhombische, gelbliche Prismen oder Täfelchen. Aeufserst leicht

löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{10}H_{15}NO.HBr$. Schiefrhombische Tafeln. Schwer löslich in rauchender Bromwasserstoffsäure. — $C_{10}H_{15}NO.HJ$. Blättchen oder Säulen. — Oxalat $(C_{10}H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$. Dicke Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Nitrosoäthylamidophenol $C_8H_{10}N_2O_2 = OH.C_6H_4.N(C_2H_5)(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem Aethylamidophenol in absoluten Alkohol (FÖRSTER). — Blättchen. Schmelzp.: 121,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Verbindet sich nicht mit Basen oder Säuren. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, wieder in Aethylamidophenol über (?).

Diäthylamidophenol $C_{10}H_{15}NO = OH.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt den Diäthylamidophenoläthyläther mit rauchender Salzsäure auf 130° (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 367). — Gewürzhaft riechendes Oel. Siedep.: 219—220°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Aether, $CHCl_3$, Alkohol, Benzol. Wird von Oxydationsmitteln äufserst leicht angegriffen. Liefert, beim Erhitzen mit Aethyljodid auf 110°, den Aethyläther (?). $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.OH + C_2H_5J = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.OC_2H_5.HJ$ (?). — Die Salze krystallisiren gut, sind aber sehr zersetzlich; sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbliche, vierseitige, schiefrhombische Säulen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{15}NO.HBr$. Rhombische Tafeln.

Aethyläther $C_{12}H_{19}NO = C_2H_5O.C_6H_4.N(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man erhitzt Amidophenetol mit Aethyljodid und absolutem Alkohol auf 120° und zerlegt das gebildete jodwasserstoffsaure Salz durch Alkalien (FÖRSTER). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 227—228° bei 754,3 mm. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, $CHCl_3$ . . . Acetylchlorid scheint nicht einzuwirken. Bildet mit Säuren dicke, leimartige, durchsichtige Massen, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Die Salze der Jod- oder Bromwasserstoffsäure zerfallen, bei der trockenen Destillation, in C_2H_5J (resp. C_2H_5Br) und Aethylamidophenol. — $C_{12}H_{19}NO.HBr$.

Formylamidophenoläthyläther $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.NH(CHO)$. *Bildung.* Aus Amidophenoläthyläther und Ameisensäureäthylester (GROLL, *J. pr.* [2] 12, 208). — Krystalle. Schmelzp.: 62°. Siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt bei 292°.

Methenylamidophenol $C_7H_5NO = C_6H_4\langle{N \atop O}\rangle CH$. *Bildung.* Bei längerem Kochen gleicher Theile Ameisensäure und o-Amidophenol (LADENBURG, *B.* 10, 1124). — Prismen. Schmelzp.: 30,5°; Siedep.: 182,5°. Dampfdichte = 112,5 (Theorie = 119). Giebt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, o-Amidophenol.

Acetylamidophenol $C_8H_9NO_2 = OH.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amidophenol mit Essigsäureanhydrid entsteht Aethenylamidophenol C_8H_7NO, das beim Erwärmen mit verdünnter H_2SO_4 in Acetylamidophenol übergeht (LADENBURG, *B.* 9, 1524). Leichter gewinnt man den Körper durch Behandeln von o-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig (MORSE, *B.* 11, 232). Auf diese Weise entsteht nur Amidophenol; Acetamidophenol erhält man durch Lösen von Amidophenol in warmem Essigsäureanhydrid und Fällen der Lösung mit Wasser (ZINCKE, HEBEBRAND, *A.* 226, 69). — Blättchen (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser. Löst sich in Kali. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 130°, oder mit alkoholischem Kali auf 120°, in Essigsäure und Amidophenol. P_2O_5 erzeugt Aethenylamidophenol.

Aethenylamidophenol $C_8H_7NO = C_6H_4\langle{N \atop O}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Aus o-Amidophenol und Essigsäureanhydrid (s. Acetylamidophenol) (LADENBURG). — Flüssig. Siedep.: 200—201°; spec. Gew. = 1,1365 bei 0°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit $CaCl_2$ (?). — Base. Die Salze sind sehr unbeständig; beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösungen scheiden sie Acetylamidophenol aus. — Das Sulfat ist in Wasser ungemein löslich. — $(C_8H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Acetanisid $C_9H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. Perlmutterglänzende Krystalle. Schmelzp.: 78°; Siedep.: 303—305° (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 242). Schmelzp.: 84° (HEROLD, *B.* 15, 1685). Sehr leicht löslich in Eisessig und in heifsem Wasser.

Aethylenäther $C_{18}H_{20}N_2O_4 = C_2H_4[O.C_6H_4(NH.C_2H_3O)]_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidophenoläthylenäther mit Eisessig (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 204). — Mikroskopische Nadeln (aus Anilin). Schmelzp.: 226°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in heifsem Anilin. Liefert bei der Destillation freien Amidophenoläthylenäther.

Oxyphenylurethan $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureester und Amidophenol, bei Gegenwart von Aether (GROENVIK, *Bl.* 25, 177). — Trikline, tafelförmige Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 85°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Aether. Ziemlich löslich in Alkalien. Zerfällt, beim Kochen

mit Baryt oder Kali, in CO_2, Alkohol und Amidophenol. Spaltet sich bei der Destillation in Alkohol und Oxycarbanil.

o-Oxycarbanil (Carbonylamidophenol, Anhydroamidophenylkohlensäure) $C_7H_5NO_2 = C_6H_4\langle{NH \atop O}\rangle CO$. *Bildung.* Bei der Destillation von Oxyphenylurethan (GROENVIK). $OH.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5 = C_2H_5.OH + C_7H_5NO_2$. Beim Erhitzen von Oxyphenylharnstoff (KALCKHOFF, *B.* 16, 1828). $C_7H_8N_2O_2 = C_7H_5NO_2 + NH_3$. Beim Destilliren von Aethyl-o-Amidophenylcarbonat (BENDER, *B.* 19, 2269, 2951). $C_2H_5O.CO_2.C_6H_4.NH_2 = C_7H_5NO_2 + C_2H_5.OH$. Beim Zusammenschmelzen von salzsaurem o-Amidophenol mit Harnstoff, bis zum Aufhören der Entwickelung von NH_3 (SANDMEYER, *B.* 19, 2656). Beim Uebergiefsen des Aethyläthers $C_7H_4NO_2.C_2H_5$ (s. u.) mit konc. HCl (SANDMEYER). Beim Digeriren von trockenem Amidophenol mit einer Lösung von $COCl_2$ in $CHCl_3$ oder in Benzol (CHETMICKI, *B.* 20, 177). Man destillirt des Lösungsmittel ab, kocht den Rückstand mit Wasser aus, kocht den wässerigen Auszug einige Minuten lang mit etwas $SnCl_2$ und entfernt dann das Zinn durch H_2S. — Krystallisirt aus heifser, verdünnter Salzsäure in glänzenden, platten Nadeln und Blättern, die, beim Stehen, zu kleinen Nädelchen zerfallen. Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Sehr leicht löslich in Alkalien. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 160° entsteht o-Amidophenol. Liefert mit PCl_5 Chloroxycarbanil $C_6H_3Cl\langle{NH \atop O}\rangle CO$. Mit Chlorkalklösung und HCl entsteht eine Verbindung $C_7H_3Cl_2NO_2$. Brom erzeugt ein **Bromderivat** $C_7H_4BrNO_2$, das bei 196° schmilzt und aus Wasser in Blättchen krystallisirt. Rohe Salpetersäure erzeugt ein **Nitroderivat** $C_6H_3(NO_2)\langle{NH \atop O}\rangle CO$, das, aus Wasser, in langen gelben Nadeln krystallisirt und bei 256° schmilzt. Liefert mit Phenylhydrazin ein **Derivat** $C_{13}H_{11}N_3O = C_6H_4\langle{NH \atop O}\rangle C:N_2H.C_6H_5$, das bei 280° schmilzt, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist und aus der Lösung in heifsem, absolutem Alkohol, durch Wasser, in gelben Nädelchen gefällt wird. — $Ag.C_7H_4NO_2$. Amorpher Niederschlag, erhalten aus einer ammoniakalischen Lösung des Oxycarbanil und $AgNO_3$.

Aethylderivat $C_9H_9NO_2 = C_6H_4\langle{N(C_2H_5) \atop O}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxycarbanil mit (1 Mol.) KOH, C_2H_5J und Alkohol (BENDER, *B.* 19, 2269, 2952). — Krystalle. Schmelzp.: 29°. Siedep.: 300°. Löst sich in konc. HCl, dabei ein sehr unbeständiges Hydrochlorid bildend. Wird von rauchender Salzsäure bei 180° zerlegt in CO_2 und Aethylamidophenol $NH(C_2H_5).C_6H_4.OH$.

Aethyläther $C_9H_9NO_2 = C_6H_4\langle{N \atop O}\rangle C.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 5 g Imidokohlensäurediäthyläther in 6 g salzsauren Amidophenols (SANDMEYER, *B.* 19, 2655). $OH.C_6H_4.NH_2.HCl + NH:C(OC_2H_5)_2 = C_7H_4NO_2.C_2H_5 + NH_4Cl + C_2H_5.OH$. Man destillirt das Produkt im Dampfstrome. — Flüssig. Siedep.: 225—230°. Unlöslich in Natronlauge. Wird von koncentrirter Salzsäure in C_2H_5Cl und Oxycarbanil zerlegt.

Acetylderivat $C_9H_7NO_3 = C_6H_4\langle{N(C_2H_3O) \atop O}\rangle CO$. *Darstellung.* Aus Oxycarbamidophenol und Essigsäureanhydrid (KALCKHOFF, *B.* 16, 1828). Beim Erhitzen von Aethylacetamidophenolcarbonat (s. u.) auf 240° (BENDER, *B.* 19, 2269). — Blättchen. Schmelzp.: 95° (K.); 97—98° (B.). Unlöslich in Wasser und Alkalien; löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

Dichlorderivat $C_7H_3Cl_2NO_2 = C_6H_3Cl\langle{NCl \atop O}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Oxycarbanil mit Chlorkalklösung, in Gegenwart von HCl (BENDER, *B.* 19, 2272). — Kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser. Sehr unbeständig; giebt leicht ein Chloratom ab. Durch HCl, NH_3, NaOH, Alkohol oder Anilin entsteht das Chlorderivat $C_6H_3Cl\langle{NH \atop O}\rangle CO$ (s. o.).

Aethylamidophenylcarbonat $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5O.CO_2.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Durch Behandeln einer Lösung von Aethyl-o-Nitrophenylcarbonat in absolutem Alkohol mit Sn und HCl (BENDER, *B.* 19, 2268). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 95°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, äufserst leicht in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Aethylacetamidophenolcarbonat $C_{11}H_{13}NO_4 = C_2H_5O.CO_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$. Schmelzp.: 77—78° (BENDER, *B.* 19, 2270). Zerfällt bei 240° in Alkohol und das Anhydroderivat $C_6H_4\langle{N(C_2H_3O) \atop O}\rangle CO$ (s. oben).

Oxyphenylharnstoff $C_7H_8N_2O_2 = OH.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *Darstellung.* Man erhitzt kurze Zeit 3 Thle. o-Amidophenolhydrochlorid mit 2 Thln. Kaliumcyanat und etwas Wasser, bis eine Probe beim Erkalten erstarrt. Dann wird das Produkt mit Wasser ausgekocht (KALCKHOFF, *B.* 16, 374). — Zugespitzte, kurze Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 154°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung verharzt sehr bald. Liefert in der Hitze Oxycarbanil.

Anisylharnstoff $C_8H_{10}N_2O_2 = CH_3O.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Anisidin und Kaliumcyanat (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 244). — Krystalle. Schmelzp.: 146,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol.

Dianisylharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_3 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CO$. *Bildung.* Durch Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von Anisidin (MÜHLHÄUSER). — Krystalle. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

Phenylenharnstoff (Amidocarbamidophenol) $C_7H_6N_2O = C_6H_4\langle{}^{O}_{N}\rangle C.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Oxyphenylthioharnstoff $OH.C_6H_4.NH.CS.NH_2$ mit gelbem Quecksilberoxyd (BENDIX, *B.* 11, 2264). — Grofse Tafeln. Schmelzp.: 129—130°. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether. Unlöslich in kalter Natronlauge. Verbindet sich mit Salzsäure und liefert ein Platindoppelsalz.

Anilidocarbamidophenol $C_{13}H_{10}N_2O = C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Kochen von Thiocarbamidophenol (s. u.) mit Anilin (KALCKHOFF, *B.* 16, 1826). $C_7H_5NSO + NH_2(C_6H_5) = C_{13}H_{10}N_2O + H_2S$. Man versetzt das Produkt mit verdünnter HCl und schüttelt die gebildete Verbindung mit Aether aus. Aus Oxyphenylthioharnstoff und Anilin (K.). — Lange Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 173°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schwache Base; löst sich in Säuren, wird aber den sauren Lösungen durch Aether entzogen. Bildet ein sehr schwer lösliches Platindoppelsalz $(C_{13}H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$.

Methylanilidocarbamidophenol $C_{14}H_{12}N_2O = C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C.N(CH_3)(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Thiocarbamidophenol und Anilin (KALCKHOFF). — Blau fluorescirender Syrup. Siedet unzersetzt weit über 360°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der Lösung in konc. HCl, durch Wasser, gefällt. $(C_{14}H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Braungelbe, durchsichtige Prismen.

Oxyphenylsenföl (Thiocarbamidophenol) $C_7H_5NSO = C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C.SH$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen von o-Amidophenol mit CS_2 (DÜNNER, *B.* 9, 465). Beim Erhitzen von Oxyphenylthioharnstoff (s. d.) (BENDIX). Beim Anfeuchten eines Gemisches aus salzsaurem Amidophenol und Kaliumxanthogenat mit verdünntem Alkohol (KALCKHOFF, *B.* 16, 1825). — Breite Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 193° (B.; K.); 196° (D.). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in siedendem, leicht löslich in Aether, Eisessig, wenig in Alkohol. Löst sich leicht in Ammoniak und krystallisirt daraus unverändert. Zerfällt mit Salzsäure bei 170° in CO_2, H_2O und Amidophenol. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat. Benzoylchlorid wirkt nach folgenden Gleichungen ein: 1. $C_7H_5NOS + 2C_7H_5OCl = NH(C_7H_5O).C_6H_4.OC_7H_5O + CSCl_2$. — 2. $C_7H_5NOS + C_7H_5OCl = C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C.C_6H_5 + COS + HCl$. Liefert beim Erhitzen mit Anilin Anilidocarbamidophenol. Wird von Ammoniak selbst bei 170° kaum angegriffen. — $Ag.C_7H_4NOS$. Amorph, sehr beständig (K.).

Acetat $C_9H_7NO_2S = C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle C.S.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Thiocarbamidophenol und Essigsäureanhydrid bei 100° (KALCKHOFF). — Grofse, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 120°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

o-Oxyphenylthioharnstoff $C_7H_8N_2SO = OH.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *Bildung.* Man löst salzsaures o-Amidophenol und gleich viel Rhodankalium in wenig Wasser und dickt das Gemenge vorsichtig über freiem Feuer ein. Bei zu starkem Erhitzen entsteht Oxyphenylsenföl (BENDIX, *B.* 11, 2263). — Krystalle. Schmilzt bei 161° unter Zersetzung. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien. Verbindet sich mit HCl. Geht, beim Kochen mit Alkohol und HgO, in Phenylharnstoff über. — $(C_7H_8N_2SO.HCl)_2.PtCl_4$.

Methyläther (Anisylthioharnstoff) $C_8H_{10}N_2OS = CH_3O.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen von salzsaurem Anisidin mit Rhodankalium (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 246). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°.

Aethyläther $C_9H_{12}N_2SO = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *Bildung.* Bei 2—3maligem Abdampfen von salzsaurem o-Amidophenetol mit (1 Mol.) Rhodanammonium (BERLINER-

BLAU, *J. pr.* [2] 30, 106). Man wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Wird durch alkalische Bleilösung leicht in Aethoxylphenylcyanamid übergeführt.

Dianisylthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_2S = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CS$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Anisidin mit Kali, Alkohol und CS_2 (MÜHLHÄUSER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Oxythiocarbanilid $C_{13}H_{12}N_2OS = OH.C_6H_4.NH.CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus salzsaurem o-Amidophenol, Phenylsenföl und Natron, in der Kälte (KALCKHOFF, *B.* 16, 1829). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 146°. Liefert beim Erhitzen für sich oder beim Behandeln mit HgO Anilidocarbamidophenol.

o-**Amidophenoxylessigsäure** $C_8H_9NO_3 = NH_2.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Scheint nicht im freien Zustande zu existiren. Ihr Anhydrid $C_8H_7NO_2 = CH_2\left\langle{OC_6H_4.NH \atop CO \quad\quad\; |}\right.$ entsteht beim Behandeln von Glykol-o-Nitrophenyläthersäure $C_6H_4(NO_2).O.CH_2.CO_2H$ mit salzsaurem Zinnchlorür (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 288) oder besser mit Eisenfeile und verdünnter Essigsäure (THATE, *J. pr.* [2] 29, 178). — Kurze, würfelartige Prismen (aus Alkohol); sichelförmig gekrümmte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 166—167° (THATE). Sublimirt leicht in Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich nicht in NH_3; löst sich in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Verändert sich nicht beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge. Liefert bei 2tägigem Kochen mit verdünnter HCl bei 197° schmelzende Krystalle $C_8H_6ClNO_2$ (THATE, *J. pr.* [2] 25, 266).

Salze: THATE, *J. pr.* [2] 29, 180. — $K.\bar{A}$ (bei 130°). Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 115°). Nadeln. Wenig löslich in Wasser.

Aethoxylphenylcyanamid $C_9H_{10}N_2O = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von o-Amidophenoläthyläther (BERLINERBLAU, *J. pr.* [2] 30, 99). Man verdunstet die ätherische Lösung, erwärmt den Rückstand mit etwas Salzsäure und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. Entsteht auch beim Behandeln von Aethoxylphenylthioharnstoff $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CS.NH_2$ mit Natronlauge und Bleioxydhydrat. — Krystalle. Schmelzp.: 94°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, in heifsen Alkalien und in Salzsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120°, in Amidophenol, CO_2, NH_3 und C_2H_5Cl. — $Na.C_9H_9N_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Aethoxylphenylcyanamid mit Natriumalkoholat (BERLINERBLAU, *J. pr.* [2] 30, 110). Atlasglänzende, mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird nicht durch CO_2 zerlegt. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, erhalten aus dem Natriumsalz und $AgNO_3$. Explodirt nicht beim Erhitzen.

Oxyphenylglycin $C_8H_9NO_3 + H_2O = OH.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei ½stündigem Kochen von (1 Mol.) Chloressigsäure mit (2 Mol.) o-Amidophenol und der 20fachen Menge Wasser (VATER, *J. pr.* [2] 29, 289). Man schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus und verdunstet dann zur Krystallisation. — Blättchen. Geht bei 100—105° in das Anhydrid $C_8H_7NO_2$ über. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr wenig in Aether. Wird durch Eisenchlorid blauroth gefärbt. Giebt mit $CuSO_4$ und Natron eine grüne Färbung. Liefert beim Kochen mit Quecksilberoxydnitrat einen weifsen Niederschlag.



Anhydrid $C_8H_7NO_2 = C_6H_4.NH.CH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxyphenylglycin auf 100—105° (VATER). — Würfel (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol. Geht bei 143° in C_8H_5NO über. Wandelt sich bei einstündigem Kochen mit Wasser in Oxyphenylglycin um.

Methyläther $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit (2 Mol.) Anisidin und Alkohol (VATER, *J. pr.* [2] 29, 292). Man verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten den Methyläther. — Länglich-rechteckige Blättchen. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 141,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Pb(C_9H_{10}NO_3)_2.2C_9H_{11}NO_3$. Gallertartiger Niederschlag. — $C_9H_{11}NO_3.HCl$. Krystalle. Wird durch viel Wasser zerlegt.

Aethyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Wie beim Methyläther (VATER). — Gleicht dem Methyläther. Schmelzp.: 120°.

Aethoxylphenyläthylglycin $C_{12}H_{17}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.N(C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von (1 Mol.) Monochloressigsäure mit (2 Mol.) Aethylamidophenetol $NH(C_2H_5).C_6H_4.OC_2H_5$ und Alkohol (VATER, *J. pr.* [2] 29, 292). Man

fällt die alkoholische Lösung mit Wasser. — Flüssig. Sehr schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. — $C_{12}H_{17}NO_3.HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Aethoxylphenyldiäthylglycinchlorid $C_{14}H_{22}NO_3Cl = C_2H_5O.C_6H_4.N[(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2H]Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Chloressigsäure mit (1 Mol.) o-Diäthylamidophenetol $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.OC_2H_5$ und Aether auf 100° (VATER, *J. pr.* [2] 29, 296). Von den gebildeten zwei Schichten wird die untere, ölige abgehoben, in Wasser gelöst, die Lösung durch Ausschütteln mit Aether von Beimengungen befreit und dann verdunstet.

Das **Chlorid** $C_{14}H_{22}NO_3Cl$ ist ölig. Natron scheidet daraus ein in Wasser unlösliches, mit Alkohol oder Aether mischbares Oel aus. — $(C_{14}H_{22}NO_3.Cl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Aethoxylphenylglycinäthylester $C_{12}H_{17}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 6stündigem Kochen gleicher Moleküle Chloressigsäureäthylester und o-Amidophenetol mit Alkohol (VATER, *J. pr.* [2] 29, 295). — Lange, wachsglänzende Nadeln. Bleibt leicht lange flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. — $C_{12}H_{17}NO_3.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Anhydroamidophenolacetessigester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_6H_4\langle{O \atop NH}\rangle C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei viertelstündigem Erhitzen äquivalenter Mengen o-Amidophenol und Acetessigsäureäthylester (HANTZSCH, *B.* 16, 1949). Das Produkt wird in dem gleichen Volumen Alkohol gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Beigemengtes Amidophenol entfernt man durch Auslesen. — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 107 bis 108°. Leicht löslich in Lösungsmitteln in der Wärme. Zerfällt beim Kochen mit Wasser und noch leichter durch verdünnte HCl in Amidophenol und Acetessigester. Liefert, beim Vermischen mit alkoholischem Kali und Methyljodid, Trimethylamidophenoljodid $OH.C_6H_4.N(CH_3)_3J$. — $K.C_{12}H_{14}NO_3 + C_{12}H_{15}NO_3$ (über H_2SO_4 getrocknet). Gelbweifser Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Esters mit alkoholischem Kali. Zersetzt sich bei 100°.

Farbstoff $C_{24}H_{10}N_3O_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von salzsaurem o-Amidophenol (G. FISCHER, *J. pr.* [2] 19, 318). — *Darstellung.* Man vermischt eine Lösung von 15 Thln. rothem Blutlaugensalz in 300 Thln. Wasser allmählich mit einer Lösung 10 Thln. salzsaurem o-Amidophenol in 300 Thln. Wasser, erhitzt zum Kochen, wäscht den entstehenden Niederschlag mit heifsem Wasser und unterwirft ihn dann der Sublimation. — Rothe Nadeln. Sublimirt, ohne vorher zu schmelzen; der Dampf ist gelbgrün. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Aether (Unterschied von o-Amidophenol). Färbt sich mit koncentrirter Schwefelsäure indigoblau. Löst sich in Säuren mit blauer oder tiefvioletter Farbe; es entstehen dabei Salze, die aber schon durch Wasser zerlegt werden.

2. m-Amidophenol. *Bildung.* Aus m-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (BANTLIN, *B.* 11, 2101). — Das salzsaure Salz bildet in Wasser sehr leicht lösliche Körner. Das freie m-Amidophenol ist sehr leicht zersetzlich. Versetzt man sein schwefelsaures Salz mit Kaliumnitritlösung und kocht, so entsteht Resorcin $m\text{-}C_6H_4(OH)_2$.

Methyläther $C_7H_9NO = NH_2.C_6H_4.OCH_3$. Flüssig. Siedep.: 251° (kor.) (PFAFF, *B.* 16, 614, 1139). — $C_7H_9NO.HCl$. Krystalle.

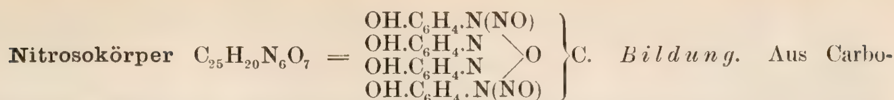
Aethyläther $C_8H_{11}NO = NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus m-Nitrophenoläthyläther mit Sn und HCl (PH. WAGNER, *J. pr.* [2] 32, 73). — Flüssig. Siedep.: 180—205° bei 100 mm. — $C_8H_{11}NO.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_8H_{11}NO.HCl.SnCl_2$. Glänzende Blättchen. — $(C_8H_{11}NO)_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Breite Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Aethylenäther $C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4(O.C_6H_4.NH_2)_2$. *Darstellung.* Man reducirt m-Nitrophenoläthylenäther mit Sn und HCl (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 209). — Röthliche, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, ziemlich leicht in siedendem Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Wird durch Eisenchlorid braunschwarz gefärbt.

Dimethylamidophenyläthyläther $C_{10}H_{15}NO = C_2H_5O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus m-Amidophenyläthyläther, CH_3J, Holzgeist und Kalilauge (WAGNER, *J. pr.* [2] 32, 77; BAUR, STÄDEL, *B.* 16, 33). — Flüssig. Siedep.: 247°.

Nitrosoderivat $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_3(NO).N(CH_3)_2$. Das Hydrochlorid bildet goldgelbe Blätter (BAUR, STÄDEL).

Acetamidophenyläthyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus m-Amidophenyläthyläther und Essigsäureanhydrid (WAGNER, *J. pr.* [2] 32, 75). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 96,7°.


Nitrosokörper $C_{25}H_{20}N_6O_7$ = $\left.\begin{array}{l} OH.C_6H_4.N(NO) \\ OH.C_6H_4.N \\ OH.C_6H_4.N \\ OH.C_6H_4.N(NO) \end{array}\right\}$ >O }C. *Bildung.* Aus Carbo-m-Amidotetraimidobenzol $(NH_2.C_6H_4.NH)_4$ mit salpetriger Säure (HÜBNER, *B.* 10, 1719). — Dunkler Niederschlag.

Phenylamidophenol (Oxydiphenylamin) $C_{12}H_{11}NO = NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 270—280° von 1 Mol. Resorcin mit 4 Mol. Anilin und 2 Mol. $CaCl_2$ (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2345; CALM, *B.* 16, 2787). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 81,5—82°. Siedep.: 340°. Löslich in viel heifsem Wasser. Leicht löslich in Weingeist, Aether und Aceton, weniger in Ligroïn. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenylamin. Löst sich in verdünnter Natronlauge und in verdünnten Mineralsäuren; wird aus der sauren Lösung durch Natriumacetat gefällt. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Glänzende, Blätter. — $C_{12}H_{11}NO.HCl$. Kleine, leicht zersetzliche Nadeln. — $(C_{12}H_{11}NO)_2.H_2SO_4$. Glänzende Nadeln, die von Wasser und Alkohol zersetzt werden.

Tolylamidophenol (Oxyphenyltolylamin) $C_{13}H_{13}NO = NH(C_6H_4.CH_3).C_6H_4.OH$. a. o-Tolylamidoderivat. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Resorcin, (2 Mol.) o-Toluidin und $CaCl_2$ bei 260—280° (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 70). Man fraktionnirt das Produkt im Wasserstoffstrome. — Bräunliches Oel. Siedep.: 370—375° (kor.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Akridin $C_{13}H_9N$.

Formylderivat $C_{14}H_{13}NO_2 = N(CHO,C_7H_7).C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Tolylamidophenol mit Ameisensäure (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 71). — Kurze Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig.

b. p-Tolylamidoderivat. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 260° von 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. p-Toluidin und 2 Thln. $CaCl_2$ (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 209). Man fraktionnirt das gebildete Produkt. — Kleine, glänzende Nadeln oder dicke Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 91°; Siedep.: 350° (kor.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, schwer in Ligroïn und in kochendem Wasser. Die Lösung in Vitriolöl wird durch eine Spur HNO_2 blau bis graublau gefärbt. Leicht löslich in Alkalien. Wird durch Glühen mit Zinkstaub zu Phenyl-p-Toluidin reducirt. — $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Aeufserst unbeständig. Wird durch H_2O völlig zersetzt.

Nitrosoderivat $C_{13}H_{12}N_2O_2 = N(NO,C_7H_7).C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von p-Tolylamidophenol mit (1 Mol.) $NaNO_2$ und dann mit HCl (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 216). — Lange, gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 105°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, reichlich in siedendem Ligroïn.

Diäthylderivat $C_{17}H_{21}NO = N(C_2H_5,C_7H_7).C_6H_4.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Tolylamidophenol, C_2H_5J und KOH (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 217). — Flüssig.

Formylderivat $C_{14}H_{13}NO_2 = N(CHO,C_7H_7).C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Tolylamidophenol mit Ameisensäure (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 214). — Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Aether, Aceton und in warmem Benzol, sehr wenig in Ligroïn.

3. p-Amidophenol. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitrophenol mit Essigsäure und Eisenfeile (FRITZSCHE, *A.* 110, 166) oder besser mit Zinn und Salzsäure (SCHMITT, COOKE, *Kekulé's Lehrb.* 3, 62). Bei der Destillation von (a-)m-Amidosalicylsäure mit Bimssteinpulver (SCHMITT, *J.* 1864, 423). Bei längerem Kochen von 1 Thl. Diazobenzolimid mit 5 Thln. Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) (GRIESS, *B.* 19, 314). $C_6H_5N_3 + H_2O = NH_2.C_6H_4.OH + N_2$. — Blättchen, färbt sich leicht. Die farblose Lösung von p-Amidophenol in ätzenden oder kohlensauren Alkalien färbt sich an der Luft rasch violett. Schmilzt unter Zersetzung bei 184° (LOSSEN, *A.* 175, 296). Löst sich in 90 Thln. Wasser von 0°, und in 22 Thln. absolutem Alkohol bei 0° (SCHMITT, COOKE). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Bei der Oxydation mit Chromsäurelösung entsteht Chinon (KÖRNER, *J.* 1867, 615). Versetzt man eine Lösung von p-Amidophenol in verdünnter H_2SO_4 mit PbO_2, so geht das Amidophenol fast quantitativ in Chinon über (SCHMITT, *J. pr.* [2] 19, 317). Liefert, beim Behandeln mit H_2S und Eisenchlorid, Thionolin $C_{12}H_8N_2SO$. Giefst man eine Lösung von salzsaurem p-Amidophenol in Chlorkalklösung, so entsteht eine violette Färbung, die beim Umschütteln in Grün übergeht (charakteristische Reaktion) (LOSSEN). Hierbei entsteht Chinonchlorimid $C_6H_4(NCl).O$. Wirkt Chlorkalklösung auf p-Amidophenol in Gegenwart von sehr koncentrirter Salzsäure, so entstehen Di- und Trichloramidophenol und dann Tri- und Tetrachlorchinon. Chlor erzeugt, unter diesen Umständen, Trichloramidophenol (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 435). p-Amidophenol bildet mit Brom sehr viel Chinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 173).

$C_6H_4(NH_2)(OH).HCl$. Prismen. Löst sich bei 0° in 1,4 Thln. Wasser und in 10 Thln. absolutem Alkohol (SCHMITT, COOKE, *J. pr.* [2] 19, 317). — Das essigsaure Salz schmilzt bei 183° und löst sich bei 0° in 9 Thln. Wasser und in 12 Thln. absolutem Alkohol (SCH., C.).

Methyläther (p-Anisidin) $C_7H_9NO = CH_3O.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenolmethyläther (p-Nitranisol) mit Schwefelammonium (CAHOURS, *A.* 74, 300) oder mit Zinn und Salzsäure (BRUNCK, *Z.* 1867, 205). Bei der Destillation von anishydroxamsaurem Baryum (LOSSEN, *A.* 175, 324). $N(CO.C_6H_4.OCH_3)H_2O = CO_2 + NH_2.C_6H_4.OCH_3$. — Große, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 55,5—56,5° (LOSSEN); 52° (BRUNCK). Siedep.: 245—246° (i. D.) (SALKOWSKI, *B.* 7, 1009). — $C_7H_9NO.HCl$. Blättchen (BRUNCK); lange Nadeln (LOSSEN). Färbt sich mit Eisenchlorid violett. — $(C_7H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgoldgelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser (L.).

Aethyläther $C_8H_{11}NO = C_2H_5O.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrophenetol mit Sn und HCl, aber nicht mit $(NH_4)_2S$ (HALLOCK, *Am.* 1, 272). — Flüssig. Siedep.: 253°. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch $FeCl_3$ oder durch Chlorkalk geröthet (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 884). — $C_8H_{11}NO.HCl$. Perlmutterglänzende, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H.). Schmelzp.: 234° (L., K.). Sublimirt in langen Spiefsen.

Aethylenäther $C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4(O.C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von p-Nitrophenoläthylenäther mit Sn und HCl (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 206). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—172°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Benzol, schwer in Aether und $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung und mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz in verdünnter HCl eine blauviolette Färbung, welche durch mehr HCl in blau übergeht.

Dimethylamidophenolmethyläther $C_9H_{13}NO = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von p-Trimethylamidophenol (GRIESS, *B.* 13, 250). $OH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_2 + H_2O$. — Glänzende, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 48°.

Trimethylamidophenol $C_9H_{15}NO_2 = OH.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Aus p-Amidophenol, Methyljodid und koncentrirter Kalilauge in der Kälte (GRIESS, *B.* 13, 250). — Prismen oder Täfelchen. Wandelt sich bei der Destillation in den isomeren Dimethylamidophenolmethyläther um.

Methyläther $C_{10}H_{17}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.N(CH_3)_3.OH$. *Bildung.* Das Jodid entsteht bei längerem Stehen, in der Kälte, von Trimethylamidophenol mit Methyljodid und Kali oder durch Behandeln von Dimethylamidophenolmethyläther mit Methyljodid (GRIESS, *B.* 13, 649). Das Jodid wird durch Ag_2O zerlegt. — Stark kaustisch. Zerfällt bei der Destillation in Holzgeist und Dimethylamidophenolmethyläther. — $(C_{10}H_{16}NOCl)_2.PtCl_4$. Kleine gelbe, sechsseitige Prismen. — $C_{10}H_{16}NOJ$. Tafeln oder Blättchen.

p-Phenylamidophenol (p-Oxydiphenylamin) $C_{12}H_{11}NO = NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$. *Bildung.* Bei 8—10stündigem Erhitzen von 1 Mol. Hydrochinon mit 4 Mol. Anilin und 2 Mol. $CaCl_2$ auf 250—260° (CALM, *B.* 16, 2799). — *Darstellung.* Man destillirt das Produkt mit überhitztem Wasserdampf und fängt das später übergehende Phenylamidophenol auf. Man löst dasselbe in verdünnter Salzsäure, fällt, durch wenig Soda, Beimengungen und dann durch Natriumacetat das Phenylamidophenol. Dasselbe wird fraktionnirt und dann aus Benzol umkrystallisirt (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2431). — Blättchen. Schmelzp.: 70°; Siedep.: 330°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in warmem Benzol, in verdünnten Alkalien und verdünnten Mineralsäuren. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenylamin. Beim Schmelzen mit Schwefel entsteht Oxythiodiphenylamin $C_{12}H_9NSO$. — $C_{12}H_{11}NO.HCl$. Feine Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt (C.). — $C_{12}H_{11}NO.HBr$. Nadeln. Wird durch Wasser rasch zersetzt (PH., C.).

Nitrosoderivat $C_{12}H_{10}N_2O_2 = N(NO)(C_6H_5).C_6H_4.OH$. *Bildung.* Man löst 1 Mol. Phenylamidophenol in 1 Mol. Salzsäure und giebt, unter Eiskühlung, die Lösung (1 : 200) von 1 Mol. $NaNO_2$ hinzu (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2433). — Gelbe Blättchen (aus verdünnter Salzsäure). Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 95°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und sehr leicht in Aceton.

Dimethylderivat $C_{14}H_{15}NO = N(CH_3)(C_6H_5).C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Aus p-Phenylamidophenol, 2 Mol. KOH, 2 Mol. CH_3J und etwas Holzgeist bei 120—130° (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2433). — Gelbliches Oel. Siedep.: 313°. Riecht nach Geranium und Veilchen. Unlöslich in Natronlauge.

Diäthylderivat $C_{16}H_{19}NO = N(C_2H_5)(C_6H_5).C_6H_4.OC_2H_5$. *Bildung.* Wie das Dimethylderivat (PH., C., *B.* 17, 2434). — Flüssig. Siedep.: 318—320°.

Isobutyläther $C_{16}H_{19}NO = NH(C_6H_5).C_6H_4.OC_4H_9$. *Bildung.* Aus p-Phenylamidophenol, zwei Molekülen KHO und zwei Molekülen Isobutyljodid, entsteht bei 150°

doch nur ein Monoisobutylderivat (PH., C., *B.* 17, 2435). — Blättchen. Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, unlöslich in Natronlauge.

Formylderivat $C_{13}H_{11}NO_2 = C_{12}H_{10}NO(CHO)$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Kochen von Phenylamidophenol mit überschüssiger Ameisensäure und etwas Natriumformiat (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2435). Man neutralisirt mit Soda und krystallisirt den gefällten Niederschlag aus Benzol um. — Nadeln. Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Diacetylderivat $C_{16}H_{15}NO_3 = N(C_2H_3O)(C_6H_5).C_6H_4.OC_2H_3O$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen von 1 Mol. Phenylamidophenol mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid und 1 Mol. Natriumacetat auf 130—140° (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2436). — Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol, Aether und Eisessig.

Dibromphenolamidophenol (Leukodibromchinonphenolimid) $C_{12}H_9Br_2NO_2 = OH.C_6H_4.NH.C_6H_2Br_2.OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von SO_2 in eine warme, wässerige Lösung des Natriumsalzes des Dibromchinonphenolimids $C_6H_2Br_2\langle^{N.C_6H_4.OH}_{\dot{O}}$ (MÖHLAU, *B.* 16, 2848). — Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 170°. Leicht löslich in Lösungsmitteln, ausser in Wasser.

Tolylamidophenol (Oxyphenyltolylamin) $C_{13}H_{13}NO = NH(C_6H_4.CH_3).C_6H_4.OH$.
1. o-Tolylamidoderivat. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 240—250° eines Gemisches aus gleichen Theilen Hydrochinon, o-Toluidin und $CaCl_2$ (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 57). Man fraktionnirt das Produkt im Wasserstoffstrome. — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 90°; Siedep.: 366—368° (kor.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in verdünnter Kalilauge, sehr wenig in Ligroïn. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Akridin $C_{13}H_9N$. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 240°, in o-Toluidin und Hydrochinon. — $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser rasch zersetzt.

Dimethylderivat $C_{15}H_{17}NO = N(CH_3,C_7H_7).C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Aus o-Tolylamidophenol, KOH, CH_3J und etwas Holzgeist (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 59). — Zähes Oel. Siedet im Wasserstoffstrome bei 335—336° (kor.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Formylderivat $C_{14}H_{13}NO_2 = N(CHO,C_7H_7).C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Tolylamidophenol mit Ameisensäure und etwas Natriumformiat (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 60). — Prismatische Nädelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 136,5°. Leicht löslich in Alkohol, mäfsig in Benzol.

Diacetylderivat $C_{17}H_{17}NO_3 = N(C_2H_3O,C_7H_7).C_6H_4.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus o-Tolylamidophenol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 61). — Dicke Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

2. p-Tolylamidoderivat. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 260° von 1 Thl. Hydrochinon mit 2 Thln. p-Toluidin und 2 Thln. $CaCl_2$ (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 224). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Wasserstoffstrome. — Blättchen. Schmelzp.: 122°; Siedep.: 350—360°. Wenig löslich in Eisessig, leicht in Alkohol und Benzol. Wird durch Glühen mit Zinkstaub in Phenyl-p-Toluidin übergeführt. Liefert beim Erhitzen mit Anilin und $ZnCl_2.CaCl_2$ auf 220°: p-Ditolyl-p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH.C_6H_4.CH_3)_2$ und Diphenyl-p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH.C_6H_5)_2$. Ebenso entstehen mit o-Toluidin und $ZnCl_2$: Di-o-Tolyl- und Di-p-Tolyl-p-Phenylendiamin $C_6H_4(NH.C_7H_7)_2$. — $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Pulver. Wird durch Wasser leicht und völlig zersetzt.

Nitrosoderivat $C_{13}H_{12}N_2O_2 = N(NO,C_7H_7).C_6H_4.OH$. Braune Nadeln. Sehr unbeständig. Schmilzt unter Zersetzung bei 130° (H., Z.).

Diäthylderivat $C_{17}H_{21}NO = N(C_2H_5,C_7H_7).C_6H_4.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Tolylamidophenol, C_2H_5J und KOH (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 229). — Kugelige Aggregate. Siedep.: 340°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diacetylderivat $C_{17}H_{17}NO_3 = N(C_2H_3O,C_7H_7).C_6H_4.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus p-Tolylamidophenol und Essigsäureanhydrid (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 227). — Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Phenyläther $(C_6H_4.NH_2)_2O$ (?) s. S. 424.

Acetylamidophenol $C_8H_9NO_2 = OH.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenol mit Zinn und Eisessig (MORSE, *B.* 11, 232). — Grofse (monokline?) Prismen. Schmelzp.: 179°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heifsem und in Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit HCl, in Essigsäure und p-Amidophenol.

Diacetylamidophenol $C_{10}H_{11}NO_3 = C_2H_3O_2.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Amidophenol mit Essigsäureanhydrid (LADENBURG, *B.* 9, 1528). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 150—151°.

Die entsprechende **Dibenzoylverbindung** $C_{20}H_{15}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4NH(C_7H_5O)$ schmilzt bei 231° (LADENBURG).

p-Oxyphenylurethan $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. Aus p-Amidophenol und Chlorameisensäureester (GROENVIK, *Bl.* 25, 179). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkalien. Krystallisirt unverändert aus Ammoniak. Entwickelt beim Kochen mit Aetzkali Alkohol.

Aethyläther $C_{11}H_{15}NO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlorameisensäureäthylester und (2 Mol.) p-Amidophenetol $NH_2.C_6H_4.OC_2H_5$ (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 257). Man löst das Produkt in warmem Alkohol und fällt durch Wasser den Aethyläther aus. — Rosafarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 94° zu einer weinrothen Flüssigkeit. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in CO_2, Alkohol und Phenetol. Zersetzt sich theilweise beim Kochen in CO_2 und p-Aethoxylcarbanil.

Methoxylcarbanil (Anisidinisocyanat) $C_8H_7NO_2 = CH_3O.C_6H_4.N.CO$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Anisbenzhydroxamsäure (PIESCHEL, *A.* 175, 312). $N(CH_3O.C_6H_4.CO)(C_7H_5O)HO = CO.N.C_6H_4.OCH_3 + C_7H_6O_2$.

Aethoxylcarbanil $C_9H_9NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.N.CO$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Aethoxylphenylurethan (KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 260). $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5 = C_2H_5O.C_6H_4.N.CO + C_2H_5.OH$. — Krystalle. Schmelzp.: 219°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Aether und Benzol. Sehr beständig; wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Verbindet sich nicht mit Alkohol bei 140°.

Oxyphenylharnstoff $C_7H_8N_2O_2 = OH.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem p-Amidophenol und Kaliumcyanat (KALCKHOFF, *B.* 16, 376). — Kleine Tafeln, (aus Wasser). Schmilzt bei 168° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien.

p-Aethoxylphenylharnstoff $C_9H_{12}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem p-Amidophenetol und KCNO (BERLINERBLAU, *J. pr.* [2] 30, 103). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in heifsem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und in heifser, koncentrirter Salzsäure. Schmeckt sehr süfs. Wird von P_2O_5 nicht angegriffen. Bei längerem Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung fällt ein ziegelrother Niederschlag eines Nitroderivates $C_9H_{11}(NO_2)N_2O_2$ aus, das in kaltem Alkohol schwer löslich ist.

Anisidinharnstoff $C_{15}H_{16}N_2O_3 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CO$. *Bildung.* Beim Kochen von anisbenzhydroxamsaurem Kalium mit Wasser (LOSSEN, *A.* 175, 295). $2N(CO.C_6H_4.OCH_3)(C_7H_5O)KO + H_2O = 2K.C_7H_5O_2 + CO(NH.C_6H_4.OCH_3)_2 + CO_2$. Beim Behandeln von Anisidinisocyanat mit Sodalösung (PIESCHEL, *A.* 175, 312). — Lange Prismen oder Nadeln. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 232—234°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Wird von konc. HCl bei 180—200° glatt zerlegt in CO_2, CH_3Cl und p-Amidophenol.

Anisidinsenföl $C_8H_7NSO = CH_3O.C_6H_4.N.CS$. Flüssig. Siedep.: 270° (SALKOWSKI, *B.* 7, 1012).

Acetoxyphenylsenföl $C_9H_7NSO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_4.N.CS$. *Bildung.* Beim Kochen von Dioxyphenylthioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (KALCKHOFF, *B.* 16, 1831). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Geruchlos. Schmelzp.: 36°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Verbindet sich mit Basen; mit NH_3 entsteht aber Oxyphenylthioharnstoff. Zersetzt sich zum grössten Theile beim Kochen mit Wasser, wird aber von siedendem Alkohol nicht angegriffen.

Oxyphenylthioharnstoff $C_7H_8N_2SO = OH.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Abdampfen einer Lösung von Amidophenolhydrochlorid mit Rhodankalium (KALCKHOFF, *B.* 16, 375). — Glasglänzende Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 214°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Wasser oder Alkohol. Leicht löslich in Alkalien und koncentrirten Säuren.

Aethyläther $C_9H_{12}N_2SO = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CS.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem p-Amidophenetol und (1 Mol.) Rhodanammonium (BERLINERBLAU, *J. pr.* [2] 30, 108). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). In Wasser etwas leichter löslich als die isomere o-Verbindung. Löslich in Alkalien. Schmeckt süfs. Wird von alkalischer Bleilösung leicht in Aethoxylphenylcyanamid umgewandelt.

Oxythiocarbanilid $C_{13}H_{12}N_2SO = OH.C_6H_4.NH.CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Vermischen und Erwärmen der alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle Amidophenolhydrochlorid, Phenylsenföl und NaOH (KALCKHOFF, *B.* 16, 376). — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol und Alkalien, schwerer in Aether und Benzol, kaum in Wasser und verdünnten Säuren.

Acetat $C_{15}H_{14}N_2SO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_4.NH.CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Acetoxyphenylsenföl und Anilin (KALCKHOFF, *B.* 16, 1831). — Schmelzp.: 137°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

m-Nitrophenyl-p-Oxyphenylthioharnstoff $C_{13}H_{11}N_3SO_3 = OH.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus m-Nitrophenylsenföl und p-Amidophenol (STEUDEMANN, *B.* 16, 2335). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, kaum in Aether. Unlöslich in Wasser und Benzol.

Acetoxyphenyl-m-Brom-p-Tolylthioharnstoff $C_{16}H_{15}BrN_2SO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_3Br(CH_3)$. *Bildung.* Aus Acetoxyphenylsenföl und m-Brom-p-Toluidin (KALCKHOFF, *B.* 16, 1832). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Eisessig.

Dioxyphenylthioharnstoff $C_{13}H_{12}N_2SO_2 = CS[NH.C_6H_4(OH)]_2$. *Bildung.* Aus p-Amidophenol und CS_2 (KALCKHOFF, *B.* 16, 1830). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 222° unter lebhaftem Aufschäumen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Säuren, leicht in heifsem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und in Alkalien. Wird durch HgO sehr leicht entschwefelt, offenbar unter Bildung von Dioxyphenylharnstoff. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Acetoxyphenylsenföl.

Anisidinthioharnstoff $C_{15}H_{16}N_2SO_2 = (CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CS$. Blättchen. Schmelzp.: 185° (H. SALKOWSKI, *B.* 7, 1012). In Alkohol schwer löslich.

p-Aethoxylphenylcyanamid $C_9H_{10}N_2O = C_2H_5O.C_6H_4.NH.CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von p-Amidophenoläthyläther (BERLINERBLAU, *J. pr.* [2] 30, 102). Beim Behandeln einer Lösung von Aethoxylphenylthioharnstoff in Natron mit $Pb(OH)_2$ (BERLINERBLAU). — Krystalle. Schmelzp.: 78°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag.C_9H_9N_2O$. Niederschlag.

p-Amidophenylglykolsäure $C_8H_9NO_3 = NH_2.C_6H_4O.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus p-Nitrophenylglykolsäure und salzsaurem Zinnchlorür (P. FRITZSCHE, *J. pr.* [2] 20, 293). — Sehr unbeständig; in Wasser unlöslich.

p-Oxyphenylglycin $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und p-Amidophenol wie bei o-Oxyphenylglycin (VATER, *J. pr.* [2] 29, 291). — Kugelige Aggregate oder glimmerähnliche Blättchen (aus Wasser). Verliert bei 200° kein Wasser. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Mit $CuSO_4$ und Natron entsteht eine grüne Färbung. — $Na.C_8H_8NO_3$. Längliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Methyläther $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Chloressigsäure und p-Anisidin (VATER, *J. pr.* [2] 29, 294). — Kugelige Aggregate. Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol.

Oxyfurfuranilin $C_{11}H_9NO_2 = OH.C_6H_4.N.C_5H_4O$. *Bildung.* Eine verdünnte wässerige Lösung von p-Amidophenol mit Furfurol versetzt, scheidet nach einigen Stunden Oxyfurfuranilin ab (H. SCHIFF, *A.* 201, 358). — Kleine, hellgelbe Prismen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Weingeist. Schmilzt unter Zersetzung bei 180—182°. Base. — Das salzsaure Salz erhält man durch Verdunsten der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salmiaklösung bei 50—60° als cantharidenglänzende, krystallinische Masse. Es löst sich wenig in Wasser, aber nicht in Alkohol.

Diamidophenole $C_6H_8N_2O = OH.C_6H_3(NH_2)_2$. op- oder α-Diamidophenol ($OH : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus α-Dinitrophenol mit Jodphosphor und Wasser (GAUHE, *A.* 147, 66) oder mit Zinn und Salzsäure (HEMILIAN, *B.* 8, 768). — *Darstellung.* Man reducirt (1 Thl.) α-Dinitrophenol mit (4 Thln.) Zinn und (12 Thln.) Salzsäure und fällt durch koncentrirte Salzsäure das salzsaure Salz aus (STUCKENBERG, *A.* 205, 66). — Das freie Diamidophenol ist äufserst leicht zersetzbar und daher noch nicht rein dargestellt. Die Salze krystallisiren gut, bräunen sich aber in wässeriger Lösung rasch. Die wässerige Lösung der Salze wird durch Eisenchlorid oder $K_2Cr_2O_7$ tief dunkelroth gefärbt.

Salze: GAUHE. — $C_6H_8N_2O.2HCl$. Nadeln. — $C_6H_8N_2O.2HJ$. — $C_6H_8N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln.

Amidotrimethylamidophenol $C_9H_{14}N_2O = C_6H_3(NH_2)\langle{}^{O}_{N(CH_3)_3}$ [$O : N(CH_3)_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4$]. *Bildung.* Durch Behandeln von Nitrotrimethylamidophenol (S. 474) mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 13, 648). — $C_9H_{14}N_2O.2HCl + 4H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. — $C_9H_{14}N_2O.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine Prismen, schwer löslich in Wasser.

2. oo-(v-)m- oder β-Diamidophenol ($NH_2:OH:NH_2 = 6:1:2$). *Bildung.* Aus β-Dinitro-

phenol mit Zinn und Salzsäure (STUCKENBERG, *A.* 205, 79). — Das freie Diamidophenol ist höchst unbeständig. Die Salze werden an der Sonne roth. Ihre wässerigen Lösungen scheiden rasch braune Flocken ab. Oxydirende Substanzen erzeugen blutrothe Lösungen. Silberlösung wird von den Salzen reducirt. — $C_6H_8N_2O.2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und daraus durch koncentrirte Salzsäure fällbar. Schwer löslich in Alkohol. — $C_6H_8N_2O.H_2SO_4$. Hellgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

3. (a-)o- oder mp-Diamidophenol ($OH:NH_2:NH_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen von m-Amido-p-Aethoxylphenylurethan $C_2H_5O.C_6H_3(NH_2).NH.CO_2.C_2H_5$ mit rauchender Salzsäure auf 130° (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 268). — Sehr unbeständig. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch Chlorkalk oder Eisenchlorid blutroth gefärbt. — $C_6H_8N_2O.2HCl$. Längliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Wird aus der wässerigen Lösung nicht gefällt durch HCl.

m-Amido-p-Aethoxylphenylurethan $C_{11}H_{16}N_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(NH_2).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Nitroäthoxylphenylurethan $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).NH.CO_2.C_2H_5$ mit Sn und HCl (KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 263). Das erhaltene Hydrochlorid zerlegt man durch Soda. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 88°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Reducirt Silberlösung schon in der Kälte. Das Hydrochlorid wird durch Eisenchlorid oder Chlorkalk blutroth gefärbt. Giebt mit salpetriger Säure das Diazoderivat $C_2H_5O.C_6H_3(N_2).N.CO_2.C_2H_5$. — $C_{11}H_{16}N_2O_3.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 155—156°.

Triamidophenole $C_6H_9N_3O = OH.C_6H_2(NH_2)_3$. 1. s-Triamidophenol ($OH:NH_2:NH_2:NH_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Bei der Reduktion von Pikrinsäure mit Jodphosphor und Wasser (LAUTEMANN, *A.* 125, 1) oder mit Zinn und Salzsäure (HEINTZEL, *Z.* 1867, 338; vgl. BEILSTEIN, *A.* 130, 244). — Das freie Triamidophenol ist höchst unbeständig. Versetzt man die Lösung der Salze mit Kali, so tritt sofort Bräunung ein. Die Salze oxydiren sich äufserst leicht: Silberlösung wird von ihnen reducirt. Eine verdünnte Lösung der Salze färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv blau, durch Bildung von Amidodiimidophenol. Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von salzsaurem Triamidophenol entsteht zunächst Bromdichromazin und dann Perbromaceton C_3Br_6O. — Mengt man 1 Thl. Pikrinsäure mit 4 Thln. Zinn und 15 Thln. roher Salzsäure, so tritt eine sehr heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung und beim Erkalten das Salz $C_6H_2(NH_2)_3.OH.3HCl + SnCl_2$ in Blättchen auskrystallisirt. Es ist ziemlich beständig und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es mit $1^1/_2H_2O$. Bleibt es längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure stehen, so geht es in ein orangerothes Pulver $C_6H_2(NH_2)_3(OH).2HCl.SnCl_2$ über. — Durch Schwefelwasserstoff wird aus dem Zinndoppelsalz das salzsaure Salz $C_6H_2(NH_2)_3(OH).3HCl$ abgeschieden. Es krystallisirt und wird aus der wässerigen Lösung durch konc. HCl niedergeschlagen (H.). Besser ist es, die wässerige Lösung des Zinndoppelsalzes mit Zink zu fällen und die entzinnte Flüssigkeit mit dem 3—4fachen Vol. rauchender Salzsäure zu versetzen, wobei das Salz $C_6H_9N_3O.3HCl$ sich ausscheidet (BAMBERGER, *B.* 16, 2400). — $C_6H_9N_3O.3HJ$. Zerfliefsliche Krystalle. Kann nicht ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisirt werden. — $(C_6H_9N_3O)_2.3H_2SO_4$. *Darstellung.* Man versetzt die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit verd. H_2SO_4 und Alkohol (H.). — Käsiger Niederschlag, geht in feuchtem Zustande allmählich in rhomboëdrische Krystalle über. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $C_6H_9N_3O.2H_2SO_4$. *Darstellung.* Man fällt die Lösung des Jodürs in absolutem Alkohol mit verd. H_2SO_4 (L.). — Lässt man eine, mit verd. H_2SO_4 versetzte, wässerige Lösung des Jodürs im Exsiccator verdunsten, so krystallisirt das Salz $C_6H_9N_3O.HJ.H_2SO_4 + 2H_2O$ (L.). — $C_6H_9N_3O.HJ.H_3PO_4 + 2H_2O$ (L.). — $(C_6H_9N_3O)_2.H_4Fe(CN)_6$ (H.).

Triacetylderivat $C_{12}H_{15}N_3O_4 = OH.C_6H_2(NH.C_2H_3O)_3$. *Darstellung.* Man kocht salzsaures Triamidophenol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, entfernt das überschüssige Anhydrid durch Abdampfen mit Alkohol, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus viel siedendem Wasser um (BAMBERGER, *B.* 16, 2401). — Blättchen. Wird gegen 250° dunkelbraun und schmilzt unter Zersetzung bei 263°. Sehr wenig löslich in Aceton und Benzol, leichter in heifsem Alkohol und Wasser, am leichtesten in Eisessig. Leicht löslich in NH_3, Natronlauge und starken Säuren. Wird durch Salzsäure leicht verseift. Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid, koncentrirter Salpetersäure oder Chromsäuregemisch Diacetyldiamidochinon $C_6H_2O_2(NH.C_2H_3O)_2$.

Amidodiimidophenol $C_6H_7N_3O = OH.C_6H_2(NH_2)\left\langle\begin{matrix}NH\\ \dot{N}H\end{matrix}\right.$ = Diamidochinonimid $(NH_2)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}NH\\ \dot{O}\end{matrix}\right.$ (HEPP, *A.* 215, 351). *Bildung.* Versetzt man eine koncentrirte wässerige Lösung von salzsaurem Triamidophenol mit Eisenchloridlösung, so fallen braune,

blauglänzende Nadeln $C_6H_7N_3O.HCl$ aus (HEINTZEL, *Z.* 1867, 342). — Heifses Wasser zersetzt die Krystalle. Alkalien bewirken eine tiefere Zerlegung. Mit Zinn und Salzsäure erhält man eine farblose Lösung einer neuen Base.

Amidoimidooxyphenol $C_6H_6N_2O_2 = OH.C_6H_2(NH_2)\langle{}^{NH}_{O}$ oder Diamidochinon $(NH_2)_2.C_6H_2.O_2$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von salzsaurem Amidodiimidophenol mit verdünnter HCl färbt sich die Lösung zuletzt gelbroth und scheidet, beim Erkalten, kleine farblose Nadeln $C_6H_6N_2O_2.HCl$ ab (HEINTZEL). Wendet man verd. H_2SO_4 an, so erhält man Blättchen des Salzes $(C_6H_6N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. (H. giebt dem Amidoimidooxyphenol die unwahrscheinliche Formel $C_6H_7N_2O_2$.)

Bromdichromazin $C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf salzsaures Triamidophenol (WEIDEL, GRUBER, *B.* 10, 1137). $3C_6H_3(NH_2)_3O + 4H_2O + 20Br = C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 6NH_4Br + 2HBr$. — *Darstellung.* Man löst 100 g salzsaures Triamidophenol in 5 l Wasser von 16° und setzt tropfenweise 85—90 ccm Brom hinzu, bis die Flüssigkeit braungelb geworden ist. Man filtrirt und lässt das Filtrat in der Kälte stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Chloroform ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. Das wässerige Filtrat von den Krystallen giebt an Aether noch etwas Bromdichromazin ab.

Lange, gelbe, rhombische Tafeln oder Prismen mit schwachem, violettem Dichroïsmus. Unlöslich in Wasser, Benzol, $CHCl_3$, CS_2; schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol, reichlich in heifsem. Färbt sich beim Erhitzen graugrün, dann braun und zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen. Indifferent. Löst sich unzersetzt in koncentrirter Schwefelsäure. Löst sich leicht in ätzenden oder kohlensauren Alkalien mit hellbraungelber Farbe; die Lösung zersetzt sich rasch beim Erwärmen unter NH_3-Entwicklung. Acetylchlorid ist ohne Wirkung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Oxalsäure. — Die alkoholische Lösung des Bromdichromazins wird durch alkoholische Silber- oder Quecksilberoxydlösung gelb gefällt; die Niederschläge sind äufserst zersetzlich. Der Quecksilberniederschlag $(C_{18}H_7Br_{11}N_3O_7)_2Hg + 6Hg(C_2H_3O_2)_2$ (mit Quecksilberacetat bereitet) ist hellgelb, krystallinisch. Er verpufft beim Erhitzen über 100°; Schwefelsäure macht daraus Essigsäure frei.

Von Bromwasser wird Bromdichromazin langsam in der Kälte angegriffen, rasch beim Erhitzen auf 100°. Es zerfällt hierbei quantitativ in Perbromaceton, NH_3, HBr und CO_2. $C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 34Br + 14H_2O = 3C_3Br_6O + 3NH_4Br + 9CO_2 + 24HBr$.

Bromdichroïnsäure $C_{18}H_7Br_{11}O_{11}$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Bromdichromazin mit einem Gemisch aus gleichen Theilen koncentrirter Schwefelsäure und Wasser (WEIDEL, GRUBER). $C_{18}H_8Br_{11}N_3O_7 + 4H_2O = C_{18}H_7Br_{11}O_{11} + 3NH_3$ — Rhombische Tafeln (aus einer Mischung gleicher Theile absoluten Aethers und CS_2 oder Benzol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und CS_2, unlöslich in Chloroform. Zersetzt sich schon unter 100°. Acetylchlorid ist ohne Wirkung auf Bromdichroïnsäure. Behandelt man Letztere mit Natriumamalgam, so entsteht ein Syrup, der beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ liefert. Reagirt stark sauer. Dreibasische Säure. — Die Salze der Alkalien färben sich an der Luft rasch braun. — Das Blei- und Silbersalz sind krystallinische Niederschläge, die sich rasch, unter Abscheidung von Brommetall, zerlegen. — $Ca_3(C_{18}H_4Br_{11}O_{11})_2$. Mikroskopische Nadeln. Färbt sich an der Luft braungelb. — $Ba_3(C_{18}H_4Br_{11}O_{11})_2$. Hellgelb, krystallinisch, sehr hygroskopisch.

2. a-Triamidophenol (OH : NH_2 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4 : ?). **Diamido-p-Aethoxylphenylurethan** $C_{11}H_{17}N_3O_3 = C_2H_5O.C_6H_2(NH_2)_2.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Dinitroäthoxylphenylurethan $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CO_2.C_2H_5$ mit Sn und HCl (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 277). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{17}N_3O_3.HCl$. Glänzende, sechseckige Blättchen. Schmilzt bei 238° zu einer schwarzbraunen Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und in rauchender Salzsäure.

Tetraamidophenol $C_6H_{10}N_4O = (NH_2)_4.C_6H.OH$. **Aethyläther** $C_8H_{14}N_4O = (NH_2)_4.C_6H.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitroamidophenoläthyläther mit Sn und HCl (KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 285). — Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes wird durch Zusatz von Chlorkalk oder Eisenchlorid nacheinander dunkelgrün, roth, braun und gelb gefärbt und wird zuletzt farblos.

$C_8H_{14}N_4O.2HCl$ (bei 100°). Blättchen oder lange, flache Prismen. Wird bei 360° schwarz, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

Triamido-p-Aethoxylphenylurethan $C_{11}H_{18}N_4O_3 = C_2H_5O.C_6H(NH_2)_3.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trinitroäthoxylphenylurethan $C_2H_5O.C_6H(NO_2)_3.NH.CO_2.C_2H_5$ mit Sn und HCl (KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 281). — Kleine Nadeln, die sich rasch an der Luft oxydiren. — $C_{11}H_{18}N_4O_3.HCl$. Grofse, glänzende Nadeln (aus wäs-

serigem Alkohol). Schmilzt gegen 233° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Chloramidophenole $C_6H_6ClNO = OH.C_6H_3Cl.NH_2$. 1. p-Chlor-o-Amidophenol ($OH : NH_2 : Cl = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus p-Chlor-o-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (FAUST, SAAME, *A. Spl.* 7, 193). — Das salzsaure Salz $C_6H_6ClNO.HCl$ krystallisirt aus Wasser in Blättchen, die sich leicht in heifsem Wasser lösen.

Methyläther (Chloranisidin) $C_7H_8ClNO = CH_3O.C_6H_3Cl.NH_2$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von o-Anisidin durch Behandeln von o-Nitrophenolmethyläther mit Sn und HCl (HEROLD, *B.* 15, 1685). — Feine Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Siedep.: 260°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_7H_8ClNO.HCl$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Aether, leichter in Alkohol. - $(C_7H_8ClNO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether. — Pikrat $C_7H_8ClNO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Grünlichgelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Acetylderivat $C_9H_{10}ClNO_2 = CH_3O.C_6H_3Cl.NH(C_2H_3O)$. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 150°; Siedep.: 326° (HEROLD).

Chloranisidinharnstoff $C_{15}H_{14}Cl_2N_2SO_2 = (CH_3O.C_6H_3Cl.NH)_2.CS$. *Darstellung.* Durch Kochen von Chloranisidin mit CS_2 und Alkohol (HEROLD). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 152,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Chlor-o-Amidophenoxylessigsäure $C_8H_8ClNO_3 = NH_2 . C_6H_3ClO . CH_2 . CO_2H$. *Bildung.* Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein und in das Anhydrid überzugehen. Dieses Anhydrid $C_8H_6ClNO_2 = C_6H_3Cl\left<\begin{matrix}NH.CO \\ \quad / \\ O.CH_2\end{matrix}\right.$ erhält man beim Behandeln von o-Nitrophenoxylessigsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (THATE, *J. pr.* [2] 29, 183). Das ausgeschiedene Anhydrid wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

$K.C_8H_7ClNO_3$ (bei 115°). Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallpulver. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Mikrokrystallinischer Niederschlag.

Das **Anhydrid** $C_8H_6ClNO_2$ krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln. Schmelzp.: 196—197°. Sublimirt bei 130°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in starkem Alkohol. Löst sich in Alkalien, dabei Salze der Säure $C_8H_8ClNO_3$ liefernd.

2. o-Chlor-p-Amidophenol ($OH : Cl : NH_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus o-Chlor-p-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (FAUST, *Z.* 1871, 339; KOLLREPP, *A.* 234, 6). — Nadeln. Schmelzp.: 153°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Chlorkalklösung (und HCl) zu Chlorchinonchlorimid $C_6H_3Cl(NCl)O$ oxydirt.

Salze: KOLLREPP. — $C_6H_6ClNO.HCl$. In Wasser leicht lösliche Blättchen. — $(C_6H_6ClNO)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Glänzende Schüppchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_6H_6ClNO)_2.C_2H_2O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Tartrat $C_6H_6ClNO.C_4H_6O_6$. Kleine, monokline Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Dichloramidophenole $C_6H_5Cl_2NO = OH.C_6H_2Cl_2.NH_2$. 1. m-Dichlor-o-Amidophenol ($OH : NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus m-Dichlor-o-Nitrophenol (Schmelzp.: 121°) mit Zinn und Salzsäure (F. FISCHER, *A. Spl.* 7, 189). — Schuppen. Zersetzt sich rasch. Das salzsaure Salz scheidet, auf Zusatz von $AgNO_3$, Chlorsilber und einen Silberspiegel ab. — $C_6H_5Cl_2NO.HCl$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung durch konc. HCl ausgefällt. — $(C_6H_5Cl_2NO)_2.H_2SO_4$.

2. m-Dichlor-p-Amidophenol ($OH : NH_2 : Cl : Cl = 1 : 4 : 2 : 6$). *Bildung.* Aus Dichlor-p-Nitrophenol (Schmelzp.: 125°) mit Zinn und Salzsäure (SEIFART, *A. Spl.* 7, 202; KOLLREPP, *A.* 234, 12). — Blättchen (S.); lange Nadeln (aus Wasser) (K.). Schmelzp.: 165—166°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, schwer in Benzol. Wird leicht zu Dichlorchinon oxydirt. Mit HCl und Chlorkalklösung entsteht Dichlorchinonchlorimid $C_6H_2Cl_2(NCl)O$. Giebt mit Aethylnitrit (v-)m-Dichlorphenol (Schmelzp.: 65°). — $C_6H_5Cl_2NO.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Sublimirbar. Schmilzt nicht unter 230° (S.). — $C_6H_5Cl_2NO.HBr$. Hexagonale Tafen (K.). Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_5Cl_2NO.HNO_3$. Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 110° (K.). — $(C_6H_5Cl_2NO)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$. Sehr lange Nadeln. Wenig löslich in heifsem Alkohol, kaum in kaltem Wasser. — Oxalat $(C_6H_5Cl_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Lange Nadeln (K.).

3. Dichlor-p-Amidophenol (identisch mit dem vorigen?). *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von p-Nitrosophenol (JÄGER, *B.* 8, 895).

$C_6H_4(NO)OH + 2HCl = C_6H_2Cl_2(NH_2).OH + H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 175°. Sublimirbar, aber nicht destillirbar. Löslich in Alkalien und Säuren.

Methyläther $C_7H_7Cl_2NO = CH_3O.C_6H_2Cl_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine auf 0° abgekühlte Lösung von p-Nitrosophenol in Holzgeist (JÄGER). — Sehr lange, feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 71,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Säuren, aber nicht in Alkalien.

Aethyläther $C_8H_9Cl_2NO = C_2H_5O.C_6H_2Cl_2.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 46°; Siedep.: 275° (JÄGER). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Verbindet sich mit Säuren.

Trichloramidophenol $C_6H_4Cl_3NO = OH.C_6HCl_3.NH_2$. 1. m-Amidoderivat ($OH : Cl_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6 : 3$). *Bildung.* Beim Behandeln von s-Trichlornitrophenol mit Zinn und Salzsäure (DACCOMO, *B.* 18, 1166). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 95°. Schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit Aethylnitrit s-Trichlorphenol.

2. p-Amidoderivat. *Bildung.* Beim Chloriren von p-Amidophenol (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 437). Aus Chinonchlorimid $C_6H_4(NCl)O$ und koncentrirter Salzsäure, in der Kälte (HIRSCH, *B.* 11, 1981; 13, 1907). — *Darstellung.* Man übergiefst salzsaures p-Amidophenol mit rauchender Salzsäure und leitet, unter beständigem Schütteln, Chlor ein, bis eine Probe des Niederschlages sich ohne Trübung in Wasser löst, und diese Lösung mit Chlorkalk grofse, gelbe Flocken von Trichlorchinonchlorimid rasch abscheidet, ohne dass hierbei eine Emulsion entsteht. Wird das Reaktionsprodukt zu dickbreiig, so vermischt man es mit rauchender Salzsäure. Die Masse wird dann im Wasserbade möglichst verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die vom Trichlorchinon abfiltrirte Lösung durch Soda gefällt (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 426). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 159° zu einer bräunlichen Flüssigkeit (S., A.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol und Aether. Geht durch Aethylnitrit in Trichlorphenol (Schmelzp.: 54—55°) über. Liefert mit Salzsäure und Chlorkalklösung Trichlorchinonchlorimid $C_6HCl_3(NCl)O$ (s. Chinon). Verbindet sich mit HCl und H_2SO_4; das salzsaure Salz verliert aber beim Kochen mit Wasser alle Säure. Aus dem Sulfat sublimirt, beim Erhitzen, freies Trichloramidophenol ab.

Salze: HIRSCH. — $C_6H_4Cl_3NO.HCl$. Blättchen. Geben an Wasser einen Theil ihrer Säure ab. Leicht löslich in verdünnter HCl. — $(C_6H_4Cl_3NO)_2.H_2SO_4$. Kleine Nadeln.

Trichlordimethylanilenamidophenol $C_{14}H_{13}Cl_3N_2O = OH.C_6HCl_3.NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Trichlordimethylanilin-Amidophenolsulfonsäure, beim Einleiten von SO_2 durch ein Gemenge von 1 Thl. Trichlorchinondimethylanilenimid und 50 Thln. Wasser, unter Erwärmen (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 439). $C_6HCl_3\langle{}^{O}_{N.C_6H_4.N(CH_3)_2}$ $+ H_2 = C_{14}H_{13}Cl_3N_2O$. Der gebildete Niederschlag wird, unter Erwärmen, in wässerigem Ammoniak gelöst. Beim Kochen der Lösung fällt zunächst Trichlordimethylanilenamidophenol aus. — Farblose Prismen. Schmelzp.: 138—139°. Färbt sich beim Schmelzen blau und zersetzt sich wenige Grade über dem Schmelzpunkt. Fast unlöslich selbst in heifsem Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und heifsem Alkohol. Verbindet sich mit Basen; die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft sehr rasch tief blau, indem Trichlordimethylanilenimid gebildet wird. Alle Oxydationsmittel bewirken die gleiche Reaktion. Das Ammoniaksalz verliert beim Aufkochen alles Ammoniak. Verbindet sich mit Säuren. — $C_{14}H_{13}Cl_3N_2O.HCl$. Scheidet sich beim Auflösen von $C_{14}H_{13}Cl_3N_2O$ in kochender, verdünnter Salzsäure in glänzenden, rhombischen Tafeln oder in Blättchen aus. Aeufserst löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, unlöslich in Aether. — Das Sulfat krystallisirt in Nadeln, die sich in heifsem Wasser und noch leichter in Alkohol lösen.

Bromamidophenole $C_6H_6BrNO = OH.C_6H_3Br.NH_2$. 1. p-Brom-o-Amidophenol ($OH : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Brom-o-Nitrophenol mit Sn und HCl (SCHÜTT, *J. pr.* [2] 32, 61). — Feine Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 128°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. — $(C_6H_6BrNO)_2.H_2SO_4$. Glänzende Blättchen.

Methyläther (Bromanisidin) $CH_3O.C_6H_3Br.NH_2$. *Bildung.* Entsteht aus p-Brom-o-Nitrophenolmethyläther mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, *A.* 217, 59). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 97—98°. Leicht löslich in Benzol, Aether und heifsem Alkohol. — $C_7H_8BrNO.HCl$. Nadeln. Leicht und unzersetzt löslich in Alkohol. Wird von Wasser in HCl und Bromanisidin zerlegt. — $(C_7H_8BrNO)_2.H_2SO_4$. Silberglänzende Nadeln. Löst sich unter Zersetzung in heifsem Wasser; leichter löslich in heifsem Alkohol. — Oxalat $(C_7H_8BrNO)_2.C_2H_2O_4$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Aethyläther (Bromphenetedin) $C_8H_{10}BrNO = C_2H_5O.C_6H_3Br.NH_2$. *Bildung.*

Aus Bromnitrophenoläthyläther mit Sn und HCl (STÄDEL). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_8H_{10}BrNO.HCl$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. Wird von Wasser zersetzt. — $(C_8H_{10}BrNO)_2.H_2SO_4$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — Oxalat $(C_8H_{10}BrNO)_2.C_2H_2O_4$. Kleine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_8H_8BrNO_2 = OH.C_6H_3Br.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Bromamidophenol und Essigsäureanhydrid (SCHÜTT, *J. pr.* [2] 32, 63). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 177—179°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkalien.

2. Brom-m-Amidophenol. **Aethyläther** $C_8H_{10}BrNO = C_2H_5O.C_6H_3Br.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethyläther des Brom-m-Nitrophenols mit Sn und HCl (LINDNER, *B.* 18, 612). — Oel. Unlöslich in Wasser. — $C_8H_{10}BrNO.HCl.SnCl_2$.

3. o-Brom-p-Amidophenol (OH : Br : NH_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Brom-p-Nitrophenol mit Sn und HCl (HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 65). — Kurze Nadeln oder dicke Säulen (aus verdünntem Weingeist). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 158°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Methyläther $C_7H_8BrNO = CH_3O.C_6H_3Br.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Methyläther des o-Brom-p-Nitrophenols mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, *A.* 217, 68). — Flüssig; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_7H_8BrNO.HCl$. Blättchen. — $(C_7H_8BrNO)_2.H_2SO_4$. Blättchen. — $(C_7H_8BrNO)_2.C_2H_2O_4$. Blättchen.

Aethyläther $C_8H_{10}BrNO = C_2H_5O.C_6H_3Br.NH_2$. *Darstellung.* Aus o-Brom-p-Nitrophenoläthyläther mit Sn und HCl (STÄDEL, *A.* 217, 69). — Oel. — $C_8H_{10}BrNO.HCl$. Kleine Nadeln. Löslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt. — $(C_8H_{10}BrNO)_2.H_2SO_4$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Alkohol. — Oxalat $(C_8H_{10}BrNO)_2.C_2H_2O_4$. Kleine glänzende Nadeln.

Acetylderivat $C_8H_8BrNO_2 = OH.C_6H_3Br.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Bromamidophenol und Essigsäureanhydrid (HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 67). — Glänzende, dicke Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und in Alkalien.

Dibromamidophenole $C_6H_5Br_2NO = OH.C_6H_2Br_2.NH_2$. 1. o-Amido-op-Dibromphenol (OH : NH_2 : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrom-o-Nitrophenol mit Sn und HCl (HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 69). — Lange, feine, hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 91—92°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Der **Methyläther** (Dibromanisidin) $C_6H_4Br_2NO.CH_3$ entsteht aus Dibrom-o-Nitrophenolmethyläther mit Zinn und Salzsäure (STÄDEL, *A.* 217, 63). — Er bildet ein, in der Kälte, nicht erstarrendes Oel. Ziemlich leicht und unzersetzt löslich in Alkohol. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.H_2SO_4$. Feine, silberglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 177°. Unzersetzt löslich in Alkohol. — Oxalat $(C_7H_7Br_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Nadeln oder Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 147—148°. Wird von Wasser zerlegt.

Aethyläther $C_8H_9Br_2NO = C_2H_5O.C_6H_2Br_2.NH_2$. *Darstellung.* Aus Dibrom-o-Nitrophenoläthyläther mit Sn und HCl (STÄDEL, *A.* 217, 65). — Glänzende, quadratische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_8H_9Br_2NO.HCl$. Glänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt. — $(C_8H_9Br_2NO)_2.H_2SO_4$. Kleine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — Oxalat $(C_8H_9Br_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Kleine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_8H_7Br_2NO_2 = OH.C_6H_2Br_2.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Dibromamidophenol und Essigsäureanhydrid (HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 69). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 186°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in Alkalien.

2. Dibrom-o-Amidophenol (OH : NH_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5) (?). **Aethyläther** $C_8H_9Br_2NO = C_2H_5O.C_6H_2Br_2.NH_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine essigsaure Lösung von o-Amidophenetol $C_2H_5O.C_6H_4.NH_2$ (MÖHLAU, OEHMICHEN, *J. pr.* [2] 24, 479). — Büschelförmig gruppirte, glänzende Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 52,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löst sich in rauchender Salzsäure unter Bildung eines Salzes.

3. Dibrom-m-Amidophenol. **Aethyläther** $C_8H_9Br_2NO = C_6H_2Br_2(NH_2).OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Aethyläther des Dibrom-m-Nitrophenols mit Sn und HCl (LINDNER, *B.* 18, 613). — Flüssig. — $C_8H_9Br_2NO.HCl.SnCl_2$. Blätter.

4. oo-Dibrom-p-Amidophenol (OH : Br : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Diazodibromphenol $C_6H_2Br_2\left\langle{N \atop O}\right\rangle N$ mit Zinn und Salzsäure (BÖHMER, *J. pr.* [2] 24, 469). Bei der Reduction von Dibrom-p-Nitrophenol (MÖHLAU, *B.* 15, 2493; 16, 2845). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 178° (B.); 180° (M.); 190°

(LELLMANN, GROTHMANN, *B.* 17, 2731). Bläut sich an der Luft. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Aether. leicht in Alkohol. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure, Isodiazodibromphenol. Liefert mit Chlorkalklösung Dibromchinonchlorimid $C_6H_2Br_2(NCl)O$. — $C_6H_5Br_2NO.HCl$. Monokline(?) Tafeln. Schwer löslich in reinem Wasser, leicht in säurehaltigem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether (B.). — $(C_6H_5Br_2NO.HCl)_2$. $SnCl_2$. Grofse, glänzende, flache Säulen. Nicht leicht löslich in Wasser (HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 68).

Methyläther $C_7H_7Br_2NO = CH_3O.C_6H_2Br_2.NH_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Dibrom-p-Nitrophenolmethyläther (STÄDEL, *A.* 217, 70). — Feste Masse; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

Salze: STÄDEL. — $C_7H_7Br_2NO.HCl$. Nadeln. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln. — $(C_7H_7Br_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Glänzende, flache Nadeln. Bräunt sich bei 190° und schmilzt unter Zersetzung bei 195°.

Aethyläther (Dibromphenetidin) $C_8H_9Br_2NO = C_2H_5O.C_6H_2Br_2(NH_2)$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dibrom-p-Nitrophenoläthyläther mit Sn und HCl (STÄDEL, *A.* 217, 71). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_8H_9Br_2NO.HCl$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — $(C_8H_9Br_2NO)_2.H_2SO_4$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. — Oxalat $(C_8H_9Br_2NO)_2.C_2H_2O_4$. Kleine, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat $C_8H_7Br_2NO_2 + H_2O = OH.C_6H_2Br_2.NH(C_2H_3O) + H_2O$. *Bildung.* Aus Dibromamidophenol und Essigsäureanhydrid (HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 68). — Kleine, glänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Leicht löslich in Alkalien.

Tribromamidophenole $C_6H_4Br_3NO = OH.C_6HBr_3.NH_2$. 1. o-Amidoderivat (OH : NH_2 : Br : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5 : 6) (?). **Aethyläther** $C_8H_8Br_3NO = C_2H_5O.C_6HBr_3.NH_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von (17,5 Thln.) Brom in eine kochende Lösung von (5 Thln.) o-Amidophenetol in (50 Thln.) Eisessig (MÖHLAU, OEHMICHEN, *J. pr.* [2] 24, 480). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 77°. Zersetzt sich beim Destilliren. In koncentrirter Salzsäure äufserst schwer löslich.

2. m-Amidoderivat (OH : Br_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6 : 3). *Bildung.* Beim Behandeln von Tribrom-m-Nitrophenol mit Zinn und Salzsäure (DACCOMO, *B.* 18, 1168). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 115°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Liefert mit Aethylnitrit s-Tribromphenol.

Aethyläther $C_8H_8Br_3NO = C_2H_5O.C_6HBr_3.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethyläther des Tribrom-m-Nitrophenols mit Sn und HCl (LINDNER, *B.* 18, 614). — Flüssig. — $C_8H_8Br_3NO.HCl$. — $C_8H_8Br_3NO.HCl.SnCl_2$. Nadeln. — $(C_8H_8Br_3NO)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Dijod-p-Amidophenol $C_6H_5J_2NO = C_6H_2J_2(NH_2).OH$. *Bildung.* Aus Dijod-p-Nitrophenol mit salzsaurem Zinnchlorür (R. SEIFERT, *J. pr.* [2] 28, 437). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Jodverlust bei 221,5°.

Nitroamidophenole $C_6H_6N_2O_3 = OH.C_6H_3(NO_2).NH_2$. 1. β- oder o-Nitro-o-Amidophenol (NO_2 : OH : NH_2 = 6 : 1 : 2). *Bildung.* Aus β-Dinitrophenol und Schwefelammonium (STUCKENBERG, *A.* 205, 85). — Rothe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$, Benzol. — $(C_6H_6N_2O_3)_2.H_2SO_4$. Feine, farblose Blättchen. In Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol.

2. Benachbartes m-Nitro-o-Amidophenol (OH : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Der **Methyläther** $CH_3O.C_6H_3(NO_2).NH_2$ entsteht aus (v-)o-Dinitrophenolmethyläther (Schmelzp.: 118°) und alkoholischem Ammoniak bei 190° (BANTLIN, *B.* 11, 2106). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 76°. Giebt mit Aethylnitrit m-Nitranisol $CH_3O.C_6H_4(NO_2)$.

3. α- oder p-Nitro-o-Amidophenol (OH : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Dinitrophenol mit Schwefelammonium (LAURENT, GERHARDT, *A.* 75, 68). — *Darstellung:* STUCKENBERG, *A.* 205, 72. — Krystallisirt mit 1 H_2O in orangefarbigen Prismen. Schmilzt, wasserhaltig, bei 80—90°; wasserfrei bei 142—143° (STUCKENBERG). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bildet nur saure Salze (L., G.). — $K.C_6H_5N_2O_3 + C_6H_6N_2O_3$. Kleine, tiefrothe Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_6H_5N_2O_3 + C_6H_6N_2O_3$. Gelbbrauner Niederschlag. Krystallisirt in Blättchen.

Methyläther (Nitranisidin) $C_7H_8N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *Darstellung.* Aus Dinitranisol $C_6H_3(NO_2)_2.OCH_3$ und alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS, *A.* 74, 301). — Granatrothe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem. Leicht löslich in kochendem Alkohol oder Aether. — $C_7H_8N_2O_3.HCl$. Prismatische

Nadeln; leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem. — $(C_7H_8N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4$. Orangebraune Nadeln. — $C_7H_8N_2O_3.HBr$. — $C_7H_8N_2O_3.HNO_3$. — $(C_7H_8N_2O_3)_2.H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Aethyläther $C_8H_{10}N_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).NH_2$. *Bildung.* Dinitrohydrazophenetol zerfällt, bei längerem Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, in Dinitrophenetol und Nitroamidophenetol (ANDREAE, *J. pr.* [2] 21, 327). $2\begin{matrix}NH.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5\\ |\\ NH.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5\end{matrix} + 2HCl = \begin{matrix}N.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5\\ \|\\ N.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5\end{matrix} + 2C_6H_3(NO_2)(NH_2).OC_2H_5.HCl$. — Lange, hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96—97°. Sehr wenig löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol. Leitet man in die Lösung des salzsauren Salzes in absolutem Alkohol salpetrige Säure und erhitzt zum Kochen, so wird p-Nitrophenetol $C_6H_4(NO_2).OC_2H_5$ gebildet. — $C_8H_{10}N_2O_3.HCl$. Gelbe Prismen, schwer löslich in kalter koncentrirter Salzsäure.

Nitrotrimethylamidophenol $C_9H_{12}N_2O_3 = C_6H_3(NO_2)\langle\begin{matrix}O\\ |\\ N(CH_3)_3\end{matrix}$. *Bildung.* Durch Behandeln von Nitroamidophenol mit Methyljodid und Kali (ganz wie bei Trimethylamidophenol) (GRIESS, *B.* 13, 647). — Glänzende, gelbe, stark bitter schmeckende Nadeln oder längliche Täfelchen. Schmilzt nicht bei 200°; verkohlt bei stärkerem Erhitzen. Ziemlich löslich in kochendem Wasser oder Alkohol, wenig in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Starke Base, reagirt aber neutral. Wird aus seinen Salzen durch Kalilauge abgeschieden. — $C_9H_{12}N_2O_3.HCl + H_2O$. Säulen oder Prismen. — $(C_9H_{12}N_2O_3.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$. Hellgelbe Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_3.HJ + 2H_2O$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem.

4. p-Nitro-o-Amidophenol ($OH : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$) (?). *Bildung.* Beim Kochen von nitrirtem m-Phenylendiamin mit Kalilauge (BARBAGLIA, *B.* 7, 1259). Identisch mit dem vorhergehenden Nitroamidophenol (?). — Gelbrothe Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 133—134°. Sehr löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich mit Basen.

5. p-Nitro-m-Amidophenol ($OH : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Der **Methyläther** $C_6H_3(NO_2)(NH_2).OCH_3$ entsteht aus (a-)o-Dinitrophenolmethyläther (Schmelzp.: 70°) und alkoholischem Ammoniak bei 190° (BANTLIN, *B.* 11, 2106). — Der Methyläther bildet braune Nadeln, die bei 129° schmelzen und unzersetzt in hellgelben Blättchen sublimiren. Durch Aethylnitrit wird er in p-Nitranisol $C_6H_4(NO_2).OCH_3$ übergeführt.

6. Nitro-p-Amidophenol $C_6H_6N_2O_3 + H_2O$ ($OH : NH_2 : NO_2 = 1 : 4 : 5$) (?). *Bildung.* Beim Kochen von m-Nitrobenzoyl-Nitro-p-Amidophenol $OH.C_6H_3(NO_2).NH.C_7H_4(NO_2)O$ mit Sodalösung (HÜBNER, *A.* 210, 381). — Krystallisirt aus Alkohol, mit $1H_2O$, in farblosen Nadeln, die, schnell erhitzt, bei 183° schmelzen. Die Nadeln verlieren bei 170° das Krystallwasser und schmelzen dann bei 206°. Die wasserfreie Verbindung bildet gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, sehr leicht in Eisessig. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine, gelbbraune Nadeln; ziemlich löslich in Wasser. — $K.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ziegelrothe, seideglänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser.

Nitroäthoxylphenylurethan $C_{11}H_{14}N_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Aethoxylphenylurethan $C_2H_5O.C_6H_4.NH.CO_2.C_2H_5$ mit 15 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,125) (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 261). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Goldgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Nitro-o-Acetanisid $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Man löst o-Acetanisid $CH_3O.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$ in dem fünffachen Volumen Eisessig und giebt dann das gleiche Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) hinzu (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 242). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Nitrosoäthylamidonitrophenetol $C_{10}H_{13}N_3O_4 = N(C_2H_5)(NO).C_6H_3(NO_2).OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von salzsaurem o-Aethylamidophenetol $NH(C_2H_5).C_6H_4.OC_2H_5.HCl$ in absolutem Alkohol (FÖRSTER, *J. pr.* [2] 21, 354). — Gelbliche Säulen. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren oder Basen.

Dinitroamidophenole $C_6H_5N_3O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *Bildung.* 1. Dinitro-o-Amidophenol **Dinitro-o-Acetanisid** $C_9H_9N_3O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. — *Darstellung.* Durch Eintragen von o-Acetanisid $CH_3.OC_6H_4.NH(C_2H_3O)$ in

rauchende Salpetersäure (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 243). — Braungelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in kaltem Alkohol (Trennung von Nitro-o-Acetanisid).

2. m-Dinitro-o-Amidophenol (Pikraminsäure) ($OH : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Behandeln von Pikrinsäure mit Eisenvitriol und Baryt (WÖHLER, *P.* 13, 448) oder besser mit Schwefelammonium (GIRARD, *A.* 88, 281; PUGH, *A.* 96, 83); bei der Reduktion von Pikrinsäure mit Essigsäure und Eisen oder mit Zinnchlorür (GIRARD, *J.* 1855, 535). Durch Nitriren von α-Nitroamidophenol (STUCKENBERG, *A.* 205, 75) oder von Benzoyl-o-Amidophenol (HÜBNER, *A.* 210, 392). — *Darstellung.* Man verdampft eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure mit überschüssigem Schwefelammonium, zieht den Rückstand mit heifsem Wasser aus und versetzt die Auszüge mit Essigsäure (LEA, *J.* 1861, 637; vgl. PETERSEN, *Z.* 1868, 377). — Rothe Nadeln; monokline Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 165° (GIRARD), 168—170° (STUCKENBERG). Löst sich ziemlich schwer in Aether, $CHCl_3$, leicht in warmem Wasser, Benzol, Eisessig, konc. HCl; ziemlich löslich in Alkohol, zerfliefst in Anilin. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,14 Thle. Pikraminsäure (DABNEY, *Am.* 5, 36); nicht viel leichter löslich in heifsem Wasser. Bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure entsteht (nach GIRARD) Pikrinsäure, was LEA bestreitet. Ersetzt man die NH_2-Gruppe durch Chlor, so entsteht o-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 110°). Bei der Elimination der NH_2-Gruppe resultirt α-Dinitrophenol.

Salze: GIRARD. — $NH_4.C_6H_4N_3O_5$. Dunkel-orangerothe, rhomboëdrische Tafeln. — $K.\bar{A}$. Rothe, rhombische Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Wenig löslich in Alkohol und Aether. — $Cu.\bar{A}_2$. Gelblichgrüner, amorpher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Ziegelrother amorpher Niederschlag.

Verbindungen mit Säuren: PETERSEN, *Z.* 1868, 378. — $C_6H_5N_3O_5.HCl$. Rothbraune Nadeln. Verliert einen Theil der Salzsäure beim Liegen an der Luft. Verliert alle Säure bei 80°. — $(C_6H_5N_3O_5.HCl)_2.PtCl_4$.

Furfurolammoniumpikramat $C_5H_4O_2 + NH_4.C_6H_4N_3O_5$. Goldglänzende Nadeln (SCHIFF, *B.* 19, 849).

Methyläther (Dinitroanisidin) $C_7H_7N_3O_5 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Trinitroanisol $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_3$ und alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS, *A.* 74, 306). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich mit Säuren, den Salzen wird aber durch Wasser die Säure entzogen.

Dinitroamidophenolacetat $C_8H_7N_3O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *Bildung.* Aus Pikraminsäure und Acetanhydrid (SCHIFF, *B.* 19, 849). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 193°.

Uramidodinitrophenol $C_7H_6N_4O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Pikraminsäure in gleich viel geschmolzenen Harnstoff (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 1). $(OH)C_6H_2(NO_2)_2(NH_2) + CO(NH_2)_2 = NH_3 + OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CO.NH_2$. Man löst das Produkt in verd. NH_3 und fällt die Lösung mit Salzsäure. — Hellgelbe, lange, schmale Blättchen (aus Wasser). Verpufft schwach beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kochendem Wasser. — Die Salze sind schwer löslich. — $Ba(C_7H_5N_4O_6)_2$ (bei 135°). Blutrothe Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Rothgelber, amorpher Niederschlag.

Amidouramidonitrophenol $C_7H_8N_4O_4 = OH.C_6H_2(NO_2)(NH_2).NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Uramidodinitrophenol mit Schwefelammonium (GRIESS). — Rothbraune Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol, noch schwerer in Aether. Löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Verbindet sich mit Basen und Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure. Die Verbindungen mit Basen zersetzen sich nicht beim Kochen mit Wasser; jene mit Säuren aber sehr rasch. — $Ba(C_7H_7N_4O_4)_2 + 3^1/_2 H_2O$. Stahlblaue Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $C_7H_8N_4O_4.HCl$. Schmutzigweifse, schmale Blättchen. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in NH_4Cl und

Amidocarboxamidonitrophenol $C_7H_5N_3O_4 = OH.C_6H_2(NO_2)\langle{NH \atop NH}\rangle CO$ (?). Goldgelbe Nadeln (aus Wasser) (GRIESS). Schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol. Sehr wenig löslich in Aether. — $Ba(C_7H_4N_3O_4)_2 + xH_2O$. Gelbe, schwer lösliche Nadeln. — $C_7H_5N_3O_4.HCl + H_2O$. Blättchen. Verliert bei 110° das Krystallwasser und alle Säure.

Diamidocarboxamidophenol $C_7H_7N_3O_2 = OH.C_6H_2(NH_2)\langle{NH \atop NH}\rangle CO$ (?). *Bildung.* Aus Amidocarboxamidonitrophenol mit Zinn und Salzsäure (GRIESS). — Graue Nadeln. Bräunt sich im feuchten Zustande an der Luft. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser und noch weniger in Alkohol oder Aether. Verbindet sich mit Mineralsäuren. Löst sich

zwar auch in Kali oder Baryt, wird aber aus diesen Lösungen durch CO_2 ausgefällt. — $C_7H_7N_3O_2.HCl$. Blättchen. Färbt sich im feuchten Zustande rasch braun.

Aethoxylcarbimidamidodinitrophenol $C_9H_{10}N_4O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C(NH).OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Pikraminsäure mit Cyangas (GRIESS, *B.* 15, 448). $OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2 + C_2H_5(OH) + 2CN = C_9H_{10}N_4O_6 + CNH$. Die Lösung bleibt 8 Tage stehen, dann filtrirt man und kocht den Niederschlag mit Alkohol aus. — Dunkelgelbe, mikroskopische Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen. Spurenweise löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aëther, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich ziemlich in kalter Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien und Säuren. Die ammoniakalische Lösung zerfällt, beim Stehen, in Alkohol und Dinitrophenolguanidin. Löst sich in Mineralsäuren unter Bildung von Salzen, welche durch Wasser zerlegt werden. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Alkohol und Uramidodinitrophenol. $OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C(NH).OC_2H_5 + H_2O = C_2H_5(OH) + OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CO.NH_2$. — $C_9H_{10}N_4O_6.HCl$. Gelbliche, sehr kleine rhombische Tafeln oder Nadeln.

Dinitrophenolguanidin (Amidocarbimidamidodinitrophenol) $C_7H_7N_5O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C(NH).NH_2$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen einer Lösung von Aethoxylcarbimidamidodinitrophenol in überschüssigem, koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (GRIESS). $C_9H_{10}N_4O_6 + NH_3 = C_7H_7N_5O_5 + C_2H_5.OH$. Man filtrirt den gebildeten Niederschlag ab, löst ihn in heifser, verdünnter Salzsäure und fällt kochendheifs mit NH_3. — Scharlachrothe, mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Löst sich in kalter Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Zersetzt sich leicht beim Kochen mit Kalilauge, aber gar nicht beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure. — $C_7H_7N_5O_5.HCl$. Kleine honiggelbe Prismen. Giebt an Wasser alle Säure ab.

Dinitrophenolmethylguanidin $C_8H_9N_5O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH.C(NH).NH(CH_3)$. *Darstellung.* Aus Aethoxylcarbimidamidodinitrophenol und Methylamin (GRIESS). — Sehr kleine, gelbe Nadeln.

3. Dinitro-m-Amidophenol ($OH : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von op-Dinitranilin mit einer alkoholischen Cyankaliumlösung (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 7, 95). Der gebildete Niederschlag wird abfiltrirt, in H_2O gelöst und durch HCl gefällt. — Braunrothe, metallglänzende Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 225°. Sehr schwer löslich in Wasser und $CHCl_3$, leichter in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit wässeriger Kalilauge, in NH_3 und Dinitroresorcin. — K.Ā. Schwer löslich in Kalilauge. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 150°). Gelbe, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

4. β-Dinitroamidophenol. *Bildung.* Beim Stehenlassen von δ-Trinitrophenol mit NH_3 (HENRIQUES, *A.* 215, 334). — Rothe, stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Sublimirt leicht. Fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in absolutem Alkohol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Hellgelbe Nädelchen. Leicht löslich in Wasser.

5. Di-o-Nitro-p-Amidophenol (Isopikraminsäure) ($OH : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Erhitzen des zugehörigen Benzoylderivates $OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_7H_5O)$ (s. Benzoësäure) mit Salzsäure (5 Vol. konc. HCl, 3 Vol. H_2O) auf 130° (DABNEY, *Am.* 5, 33). — Aeufserst feine, gelbbraune Nadeln (aus Wasser), die in feuchtem Zustande goldglänzend sind. Schmilzt bei 170° unter Zersetzung (?). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,082 Thle. und bei Siedehitze 0,812 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol. — K.Ā (über H_2SO_4 getrocknet). Blauschwarze Nadeln (aus Alkohol). Aeufserst leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Dinitrodimethylamidophenol $C_8H_9N_3O_5 = N(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) reinem KCN in eine 50° warme, alkoholische Lösung von (1 Mol.) (a-)m-Dinitrodimethylanilin $N(CH_3)_2.C_6H_3(NO_2)_2$ (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 808). Man saugt nach einer Stunde die gebildeten Krystalle ab, wäscht sie mit kaltem Alkohol, löst sie in Wasser und fällt mit HCl. Die freie Säure wird in $CHCl_3$ gelöst, die Chloroformlösung verdunstet, der Rückstand mit alkoholischem Kali versetzt, das gebildete Kaliumsalz aus Wasser umkrystallisirt und durch HCl zerlegt. — Hellgelbe, trikline Krystalle (DITSCHEINER, *M.* 6, 809). Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, in Dimethylamin und Dinitroresorcin. — Die Salze sind roth und verpuffen beim Erhitzen. — $NH_4.\bar{A}$. Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — K.Ā. Orangerothe, glänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag, aus orangerothen Krystallen bestehend. — Ag.Ā. Hellrother krystallinischer Niederschlag. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

Dinitro-p-Aethoxylphenylurethan $C_{11}H_{13}N_3O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.NH.CO_2$.

C_2H_5. Beim Uebergiefsen von p-Aethoxylphenylurethan mit kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) entstehen zwei Dinitroderivate, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen lassen (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 274).

a. α-Derivat. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig.

b. β-Derivat. Hellgelbe, ziemlich lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121°. In Alkohol u. s. w. viel leichter löslich als das α-Derivat. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) viel schwerer in das Trinitroderivat übergeführt wie die α-Verbindung.

Trinitroamidophenol $C_6H_4N_4O_7 = OH.C_6H(NO_2)_3.NH_2$. **Aethyläther** $C_8H_8N_4O_7 = C_6H_3N_4O_7.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trinitro-p-Aethoxylphenylurethan (s. u.) mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,14) am Kühler (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 283). — Kleine, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol u. s. w. Wird von Sn und HCl zu Tetraamidophenetol reducirt.

Trinitro-p-Aethoxylphenylurethan $C_{11}H_{12}N_4O_9 = C_2H_5O.C_6H(NO_2)_3.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. p-Aethoxylphenylurethan mit 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (H. KÖHLER, *J. pr.* [2] 29, 278). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine, hellgelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 211—212°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol u. s. w. Entwickelt, beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge, NH_3.

oo-Diamido-p-Nitrophenol $C_6H_7N_3O_3 + H_2O = (NH_2)_2.C_6H_2(NO_2).OH + H_2O$ (OH : NH_2 : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von Pikrinsäure in wässerigem Ammoniak (GRIESS, *A.* 154, 202). Sobald eine Probe der Lösung, nach dem Eindampfen und Filtriren, durch sehr verdünnte HCl nicht mehr gefällt wird, dampft man ein, filtrirt vom Schwefel ab und fällt das Filtrat durch Essigsäure. — Lange, dunkelgelbe Nadeln oder schmale Blätter (aus Wasser). In Alkohol etwas leichter löslich als in Wasser, sehr schwer in Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Fast schwarze, glänzende Prismen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $(C_6H_7N_3O_3)_2.H_2SO_4 + 5H_2O$. Lange, gelbliche Nadeln oder Säulen. Schwer löslich selbst in kochendem Wasser.

Chlornitroamidophenol $C_6H_5ClN_2O_3 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).NH_2$ (OH : Cl : NO_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Aus o-Chlor-m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 110°) mit Schwefelammonium (GRIESS, *A.* 109, 291; FAUST, *Z.* 1871, 339; FAUST, MÜLLER, *A.* 173, 315). — Messinggelbe, haarfeine Nadeln (aus Wasser). Hält $1H_2O$, das bei 100° entweicht, wobei sich die Säure scharlachroth färbt. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 160°. Geht, beim Behandeln mit Aethylnitrit, in o-Chlor-p-Nitrophenol (Schmelzp.: 110°) über. — $NH_4.C_6H_4ClN_2O_3$. Gelbrothe Krystalle (G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine schwarze Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F.). — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Rothbrauner Niederschlag (G.). — $C_6H_5ClN_2O_3.HCl$. Kurze, gelbliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Färbt die Haut intensiv braun (F.). — $(C_6H_5ClN_2O_3)_2.H_2SO_4$. Gelbliche, glänzende Blätter.

Acetylchlornitroanisidin $C_9H_9ClN_2O_4 = CH_3O.C_6H_2Cl(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von Acetylchloranisidin $CH_3O.C_6H_3Cl.NH(C_2H_3O)$ (Schmelzp.: 150°) in viel Eisessig mit rauchender Salpetersäure (HEROLD, *B.* 15, 1686). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

Acetylchlordinitroanisidin $C_9H_8ClN_3O_6 = CH_3O.C_6HCl(NO_2)_2.NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Acetylchloranisidin (Schmelzp.: 150°) in rauchender Salpetersäure (HEROLD). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°.

Acetylchlortrinitroanisidin $C_9H_7ClN_4O_8 = CH_3O.C_6Cl(NO_2)_3.NH(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Erwärmen der Lösung von Acetylchloranisidin (Schmelzp.: 150°) in rauchender Salpetersäure (HEROLD). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

2. Kresole $C_7H_8O = OH.C_6H_4.CH_3$. Die drei isomeren Kresole finden sich im Steinkohlentheer und werden als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phenol gewonnen (SCHOTTEN, TIEMANN, *B.* 11, 783; SCHULZE, *B.* 20, 410; vgl. FAIRLIE, *A.* 92, 319). Sie sind ebenfalls im Fichtenholztheer (DUCLOS, *A.* 109, 136) und im Buchenholztheer (MARASSE, *A.* 152, 64) nachgewiesen worden. Bei ihren einander ziemlich nahe liegenden Siedepunkten ist eine Trennung derselben durch Fraktionniren nicht ausführbar. Das rohe Steinkohlenkresol eignet sich daher nur zur Darstellung vereinzelter Kresolderivate. Es ist flüssig, während o- und p-Kresol krystallisiren. — Trennung des Phenols von den Kresolen s. S. 418.

Um die einzelnen Kresole rein zu erhalten, zerlegt man die isomeren Toluidine mit

salpetriger Säure, oder man erhitzt die Toluolsulfonsäuren mit Aetzkali. Am besten ist es, von den Toluidinen auszugehen. Man löst 15 Thle. Toluidin in 500 Thln. Wasser und 15 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,8), giebt die theoretische Menge (etwa 12 Thle.) Kaliumnitrit, in wässeriger Lösung, hinzu und erhitzt allmählich durch Einleiten von Wasserdampf. Das Kresol wird im Dampfstrome abdestillirt, das Destillat in Natronlauge gelöst, die filtrirte Lösung mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man reinigt endlich das Kresol durch Destillation im Kohlensäurestrome (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 768; IHLE, *J. pr.* [2] 14, 451).

1. o-**Kresol.** *Vorkommen.* An Schwefelsäure gebunden im Pferdeharn (BAUMANN). — *Bildung.* Beim Schmelzen von o-Toluolsulfonsäure mit Kali (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 620). Beim Erhitzen von p-Oxy-m-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ (s. d.) mit Salzsäure oder von m-Oxy-p-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ (s. d.) mit Kalk. Beim Behandeln von Carvakrol $C_{10}H_{14}O$ mit P_2O_5 (KEKULÉ, *B.* 7, 1006). Beim Behandeln von Campher $C_{10}H_{16}O$ mit $ZnCl_2$ (REUTER, *B.* 16, 624). Bei der Fäulniss von Pferdeleber (?), neben grösseren Mengen von p-Kresol (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 149, 252). — Krystalle. Schmelzp.: 30° (TIEMANN, SCHOTTEN; IHLE); 31—31,5° (KEKULÉ). Siedep.: 188°. Lösungswärme in Wasser = — 2,08 Cal; Neutralisationswärme durch Natron = 8,19 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 201). Erstarrungswärme bei —17° = —3,25 Cal.; Verbrennungswärme (bei 17°, flüssig) = 883,0 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 312). Giebt, beim Schmelzen mit Aetzkali, Salicylsäure. Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entstehen Di- und Trichlortoluchinon (SOUTHWORTH, *A.* 168, 273). — o-Kresol, einem Hunde eingegeben, geht gröfstentheils als Kresolschwefelsäure und daneben zum Theil als Hydrotoluchinonschwefelsäure in den Harn über (BAUMANN, *H.* 3, 253; PREUSSE, *H.* 5, 59). — $(C_7H_7O)_3Al$. Wird durch Kochen von o-Kresol mit Aluminium als amorphe Masse erhalten (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 49, 26). Leicht löslich in Benzol. Liefert bei der trockenen Destillation: o-Kresol, Kresyläther und eine Verbindung $C_{15}H_{14}O$ (s. u.).

Aethyläther $C_9H_{12}O = C_2H_5O.C_7H_7$. Flüssig. Siedep.: 180—181°; spec. Gew. = 0,9577 (STAEDEL, *A.* 217, 41). Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) bei 0°: Dinitro-o-Kresol (Schmelzp.: 82°), Nitrokresoläthyläther $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CH_3$ (Schmelzp.: 71°) und Dinitrokresoläthyläther.

Aethylenäther $C_{16}H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_7H_7)_2$. Krystallinische Masse. Schmelzp.: 79° (STAEDEL, *A.* 217, 42). Schwer löslich in siedendem, absolutem Alkohol.

Kresyläther $C_{14}H_{14}O = (CH_3.C_6H_4)_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben o-Kresol und der Verbindung $C_{15}H_{14}O$, bei der trockenen Destillation von Aluminiumkresylat $Al(OC_6H_5)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 49, 27). — Flüssig. Siedep.: 272—278; spec. Gew. = 1,047 bei 24,3°. Riecht nach Geraniumblättern.

Verbindung $C_{15}H_{14}O$. *Bildung.* Siehe o-Kresyläther (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 49, 29). — Sehr dünne Tafeln (aus Alkohol).

Trikresylphosphat $C_{21}H_{21}PO_4 = PO_4(C_7H_7)_3$. *Darstellung.* Wie bei Triphenylphosphat (HEIM, *B.* 16, 1767; RAPP, *A.* 224, 173). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit KCN, Tolunitril $CH_3.C_6H_4.CN$ und freies o-Kresol. Mit HNO_3 entsteht Nitrokresol.

Tetrakresylsilikat $C_{28}H_{28}SiO_4 = Si(OC_7H_7)_4$. *Bildung.* Aus o-Kresol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1687). — Meist flüssig; krystallisirt schwer; Siedep.: 435—438°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, wenig in Ligroïn.

Aethylkohlensäureester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus o-Kresol, KHO und Chlorameisenester (BENDER, *B.* 13, 699). — Flüssig. Siedep.: 235—237°.

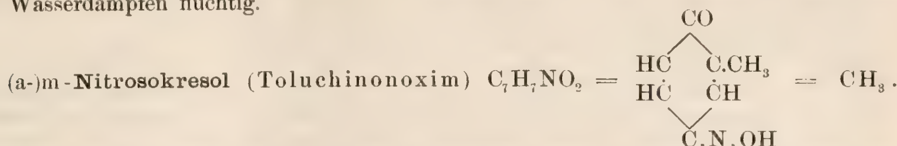
Dichlorkresole $C_7H_6Cl_2O = OH.C_6H_4.CHCl_2$. a. α-(ω-)Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylaldehyd $OH.C_6H_4.CHO$ mit (1 Mol.) PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 135). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 82°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, ungemein leicht in CS_2 und Aether.

b. β-Derivat. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes o-Kresol (CLAUS, RIEMANN, *B.* 16, 1601; CLAUS, SCHWEITZER, *B.* 19, 927). — *Darstellung.* Wie bei Dichlor-p-Kresol. — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 55°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von verdünnter Salpetersäure leicht zu Oxalsäure oxydirt. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Chlortoluchinon und mit CrO_3 und Eisessig: Di- und Trichlortoluchinon. Beim Verdampfen der ammoniakalischen Lösung hinterbleibt kein Ammoniaksalz, sondern freies Dichlorkresol (Unterschied vom Dichlor-p-Kresol).

Bromkresol $C_7H_7BrO = OH.C_6H_3Br.CH_3$. *Bildung.* Aus gebromtem o-Toluidin $CH_3.C_6H_3Br(NH_2)$ und salpetriger Säure (WROBLEVSKY, *A.* 168, 165). — Goldglänzende Nadeln. Schmelzp.: 88,5°. Fast unlöslich in Wasser, doch wird die wässerige Lösung

durch Eisenchlorid hellgrün gefärbt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — $K.C_7H_6BrO + H_2O$. Rothe Schuppen.

Dibromkresol $C_7H_6Br_2O = CH_3.C_6H_2Br_2.OH$. *Bildung.* Aus o-Kresol und 2 Mol. Bromwasser (WERNER, *Bl.* 46, 278). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 56—57°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.



(a-)m-**Nitrosokresol** (Toluchinonoxim) $C_7H_7NO_2$ = ... = $CH_3.C_6H_3(NO).OH(CH_3 : OH : NO = 1:2:5)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. o-Kresol in 30—40 Thln. Wasser mit der theoretischen Menge Nitrosylsulfat (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 370). Beim Erwärmen von Toluchinon mit salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 17, 2063). — *Darstellung.* Wie bei Nitrosophenol (s. S. 437). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 134—135° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwieriger in Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz und Natron, (a-)m-Nitrokresol und mit Salpetersäure: Dinitrokresol (Schmelzp.: 85—86°). Geht durch Reduktion in (a-)-m-Amidokresol über. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Kurze, braune Nadeln (aus Aceton). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.\bar{A}$. Braune Nadeln (aus Aceton). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Nitrokresole $C_7H_7NO_3 = OH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. a. o-Nitrokresol ($CH_3 : OH : NO_2 = 1:2:6$). *Bildung.* Beim Auflösen von je 7,6 g o-Nitro-o-Toluidin in einem warmen Gemisch von 27,4 g H_2SO_4 und 280 g H_2O und allmählichem Zusatz zu dem, durch Eis gekühlten, Gemisch von 3,7 g $NaNO_2$, gelöst in 30 ccm Wasser. Man lässt einige Stunden stehen und erhitzt dann sehr langsam zum Kochen (ULLMANN, *B.* 17, 1961). — Gelbe, wollige Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 142—143°. Schmeckt intensiv süfs. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

b. (v-)m-Nitrokresol ($CH_3 : OH : NO_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Entsteht, neben (a-)m-Nitrokresol, beim Eintropfen einer Lösung von 2 Thln. o-Kresol in 2 Thln. Eisessig in ein kalt gehaltenes Gemisch von 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 6 Thln. Eisessig (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 568). Man fällt mit Wasser und destillirt das gefällte Oel mit Wasser (RAPP, *A.* 224, 175). Entsteht auch beim Kochen einer verdünnten, wässerigen Lösung von o-Diazotoluolsulfat mit (1 Mol.) Salpetersäure (NÖLTING, WILD, *B.* 18, 1339). — Lange, gelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 69,5°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Kaliumsalz bildet granatrothe, rhombische Tafeln.

Methyläther $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_7H_6NO_2$. *Darstellung.* Aus 1 Thl. des Kaliumsalzes und 2 Thln. CH_3J ohne Zusatz von Holzgeist (HOFMANN, MILLER). — Flüssig.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5O.C_7H_6.NO_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz des (v-)m-Nitrokresols und Aethylbromid bei 120° (STAEDEL, *A.* 217, 50). — Flüssig.

c. (a-)m-Nitrokresol ($CH_3 : OH : NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitro-o-Toluidin mit salpetriger Säure oder leichter durch Kochen dieser Base mit ziemlich koncentrirter Natronlauge (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2978). Entsteht, neben (v-)m-Nitrokresol (s. d.), beim Versetzen einer essigsauren Lösung von o-Kresol mit Salpetersäure (HIRSCH, *B.* 18, 1512). Unterwirft man das Produkt der Destillation mit Wasser, so verflüchtigt sich (v-)m-Nitrokresol, während (a-)m-Nitrokresol zurückbleibt und dem Rückstande, durch Auskochen mit Wasser, entzogen werden kann. — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt im feuchten Zustande bei 30—40°, nach dem Trocknen bei 100° oder nach dem Krystallisiren aus Aether bei 94,6—95° (N., W.); 79—85° (HIRSCH). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, sehr schwer in Ligroïn. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5O.C_7H_6NO_2$. *Darstellung.* Man trägt, bei höchstens 10°, allmählich 1 Thl. o-Kresoläthyläther in 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) ein, fällt mit Eis und lässt den Niederschlag einige Zeit mit alkoholischem Ammoniak stehen, um den beigemengten Dinitrokresoläthyläther in Dinitrotoluidin umzuwandeln. Aus dem Filtrat vom Dinitrotoluidin krystallisirt Nitrokresoläthyläther (STÄDEL, *A.* 217, 155). Oder: man trägt in abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,505) ein Gemisch von 1 Thl. Kresoläthyläther und $1^1/_2$ Thln. Eisessig ein und verfährt wie oben (ST.). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, CS_2 und heifsem Ligroïn. Wird selbst bei 180° von alkoholischem Ammoniak nicht verändert. Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) Dinitrokresoläthyläther (Schmelzp.: 51°).

d. p-Nitrokresol ($CH_3 : OH : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von (100 g) p-Nitro-o-Toluidinsulfat in ($2^1/_2$ l) Wasser und (250 g) Vitriolöl mit (66 ccm) einer Lösung von Natriumnitrit (von 52,5 %). Man lässt einige Zeit stehen und erhitzt dann sehr langsam zum Sieden (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 269). — Lange, feine, gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 107—108°. Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2 und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Dinitrokresol $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$ ($CH_3 : OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Aus (a-)m-Nitro-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$) durch Behandeln mit HNO_2 und dann mit HNO_3 (NÖLTING, SALIS, *B.* 14, 987). Beim Nitriren von o-Kresol (NÖLTING, SALIS, *A. ch.* [6] 4, 105). (Siehe Dinitro-p-Kresol.) — *Darstellung.* Durch Erwärmen von (a-)o-Kresol-m-Sulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,36 und 2—3 Vol. Wasser) (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1946). — Lange, gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85,8°. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Aether und Aceton. 1 Thl. löst sich bei 15° in 13 Thln. Alkohol (NÖLTING, SALIS). Färbt stark gelb.

$K.\bar{A} + 1 H_2O$ (?). Kleine, gelbe, tafelartige Nadeln. Krystallisirt wasserfrei in kleinen gelben Tafeln (NÖLTING, SALIS). Findet sich im käuflichen Saffransurrogat (PICCARD, *B.* 8, 685). Dieses besteht aus den Kaliumsalzen von Dinitro-p-Kresol und Dinitro-o-Kresol. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man zunächst dunkelrothe Nadeln des Kaliumsalzes von Dinitro-p-Kresol. Später folgen gelbe Nadeln des anderen Salzes. Zur Trennung fällt man eine heiſse, verdünnte Lösung des Gemenges mit $BaCl_2$. Dadurch fällt das Baryumsalz von Dinitro-p-Kresol aus. Beim Erkalten krystallisirt ein Gemisch beider Salze, gelöst bleibt fast nur Dinitro-o-Kresol. Man führt es in das Kaliumsalz über nnd krystallisirt dieses um. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine, hellgelbe Warzen. Krystallisirt auch mit $3 H_2O$ in langen, feinen, gelben, glänzenden Nadeln (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1861; vgl. STAEDEL, *A.* 217, 159). Sehr leicht löslich in heiſsem Wasser; in Wasser viel löslicher als das Baryumsalz des Dinitro-p-Kresols (P.). — Das Silbersalz ist orangegelb.

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_5 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 1 Thl. o-Kresoläthyläther in 10 Thle. HNO_3 (spec. Gew. = 1,505) ein, so dass die Temperatur nicht über 10° steigt, fällt sofort mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Soda und krystallisirt ihn aus Alkohol um (STAEDEL, *A.* 217, 154). — Hellgelbe bis orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 51° (St.); 46° (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1860). Sehr leicht löslich in Benzol, CS_2, Aether und in heiſsem Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Beim Behandeln des Aethyläthers von (v-)m-Nitrokresol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (STAEDEL). Wird von alkoholischem Ammoniak, schon in der Kälte, in Dinitro-o-Toluidin (Schmelzp.: 209°) umgewandelt.

Trinitrokresol $C_7H_5N_3O_7 = CH_3.C_6H(NO_2)_3.OH(CH_3 : OH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5)$ (?). *Bildung.* Entsteht, wenn eine eiskalte Lösung von p-Nitro-o-Toluidin in (2 Mol.) Salpetersäure diazotirt, dann in mäſsig heiſse Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) gegossen und aufgekocht wird (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 270). — Orangegelbe, dicke Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 102°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Essigäther, sehr leicht in $CHCl_3$. Spaltet, beim Erhitzen mit Natronlauge, salpetrige Säure ab.

Verbindung mit Naphtalin $C_{10}H_8$ s. S. 137.

Dibromnitrokresol $C_7H_5Br_2NO_3 = CH_3.C_6HBr_2(NO_2).OH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Nitro-o-Kresol mit Brom (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 270). — Gelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91—92°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Wasser und Alkohol, schwieriger in kochendem Ligroïn.

Amidokresole $C_7H_9NO = OH.C_6H_3(NH_2).CH_3$. a. o-Amidokresol ($CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 6$). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitro o-Kresol mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (ULLMANN, *B.* 17, 1962). Das erhaltene salzsaure Amidokresol (1 Thl.) versetzt man mit (1,59 Thln.) $NaHCO_3$ und schüttelt wiederholt mit Aether aus. — Nädelchen. Schmelzp.: 124—128°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether. Liefert mit salpetriger Säure oo-Dioxytoluol. — $C_7H_9NO.HCl$. Nadeln. Ungemein leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

b. (v-)m-Amidokresol ($CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Durch Reduktion von (v-)m-Nitrokresol (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 570). — Giebt, beim Erhitzen mit Ameisensäure, eine Anhydrobase.

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3O.C_7H_8N$. Flüssig. Siedep.: 223° (H., M.).

Methenylamido-o-Kresol $C_8H_7NO = CH\langle{}^{N}_{O}\rangle C_6H_3.CH_3(CH_3 : O : N := 1 : 2 : 3)$. *Bildung.* Bei der Destillation gleicher Moleküle von salzsaurem (v-)o-Amido-o-Kresol mit Natriumformiat (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 570). — Krystalle. Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 200°.

c. (a-)m-Amidokresol ($CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 5$). *Darstellung.* Durch Behandeln von (a-)m-Nitrokresol mit Zinn und Salzsäure (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2979). Beim Behandeln von Benzolazo-o-Kresol mit Sn + HCl (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 365). Bei der Reduktion von (a-)m-Nitroso-o-Kresol (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 371). — Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 172—173° und nach dem Sublimiren bei 174—175° (N., K.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser und Benzol. Das salzsaure Salz wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Toluchinon umgewandelt. Liefert mit salpetriger Säure Hydrotoluchinon. — $C_7H_9NO.HCl$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (N., K.).

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3O.C_7H_8N$. *Darstellung.* Aus (a-)m-Nitrokresolmethyläther mit Sn und HCl (HOFMANN, MILLER). — Krystalle. Schmelzp.: 52—53°.

Aethyläther $C_9H_{13}NO = C_2H_5O.C_7H_8N$. *Darstellung.* Durch Behandeln des m-Nitro-o-Kresyläthyläthers mit Sn und HCl (STÄDEL, *A.* 217, 217). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser. — $C_9H_{13}NO.HCl + 1^1/_2 H_2O$. Seideglänzende Blättchen. — $(C_9H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. — Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_9H_{13}NO.HNO_3$. Leicht lösliche, feine Nadeln. — $(C_9H_{13}NO)_2.H_2SO_4$. Leicht lösliche Nädelchen. — Oxalat $(C_9H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$. Silberglänzende, ausgezackte Blätter.

Acetylderivat $C_{11}H_{15}NO_2 = C_2H_5O.C_7H_6.NH(C_2H_3O)$. Rhombische Blätter (aus Wasser); kleine Würfel (aus Benzol). Schmelzp.: 108° (St.). Schwer löslich in Wasser.

d. p-Amidokresol ($CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 2 : 4$). *Darstellung.* Man kocht das zugehörige Acetylderivat $^1/_4$ Stunde lang mit 10 Thln. Salzsäure (von 25 %) und zerlegt das gebildete Hydrochlorid durch 1 Mol. $KHCO_3$ (WALLACH, *B.* 15, 2832). Aus p-Nitro-o-Kresol mit Sn + HCl (NÖLTING, COLLIN, *B.* 17, 270). — Farblose Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 159—161°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt in Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Liefert mit salpetriger Säure Kresorcin $C_7H_6(OH)_2$. — Das salzsaure Salz bildet in Wasser sehr lösliche, glänzende Blättchen.

Acetylderivat $C_9H_{11}NO_2 = CH_3.C_6H_3(OH).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Natriumnitrit in eine Lösung von Monoacet-m-Toluylendiamin in (2 Mol.) Salzsäure (WALLACH). Aus p-Amidokresol und Essigsäureanhydrid (MAASSEN, *B.* 17, 609). — Glänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 224—225°. Sublimirt unzersetzt in Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Natronlauge.

Diacetylderivat $C_{11}H_{13}NO_3 = CH_3.C_6H_3(O.C_2H_3O).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Amidokresol und überschüssigem Essigsäureanhydrid (MAASSEN, *B.* 17, 610). — Durchsichtige Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 132,5° (WALLACH, *A.* 235, 250).

Diamidokresoläthyläther $C_9H_{14}N_2O = C_2H_5O.C_7H_5(NH_2)_2$ ($CH_3 : C_2H_5O : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln des entsprechenden Dinitrokresoläthyläthers mit Zinn und Salzsäure (NÖLTING, SALIS, *A. ch.* [6] 4, 112). — Sehr leicht zersetzbar. — $C_9H_{14}N_2O.2HCl$. Nadeln, Leicht löslich in Wasser.

2. m-**Kresol.** *Bildung.* Thymol zerfällt, beim Erwärmen mit P_2O_5, in Propylen und Phosphorsäureester des m-Kresols (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 621). $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).OH = C_3H_6 + C_6H_4(CH_3).OH$. Beim Destilliren von m-oxyuvitinsaurem Baryum mit Baryt oder Kalk (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 886). $C_9H_8O_5 = 2CO_2 + C_7H_8O$. — *Darstellung.* Man erwärmt 10—12 Stunden lang 100 g Thymol mit 50 g P_2O_5 (SOUTHWORTH, *A.* 168, 268) und trägt dann die syrupdicke Masse in 115—120 g geschmolzenen Alkalis ein. Man erhält das Ganze 5—10 Minuten lang im Schmelzen, löst dann in Wasser und entfernt die Ester durch Ausschütteln mit Aether. Dann wird die Lösung angesäuert und das freie Kresol in Aether aufgenommen (ENGELHARDT, LATSCHINOW; TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 769). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch auf Zusatz von festem Phenol und schmilzt dann bei + 3 bis 4° (STÄDEL, *B.* 18, 3443). Siedep.: 201° (O., P.). Verbrennungswärme bei 18° = 881,0 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 313). Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett bis blau gefärbt. Giebt beim Schmelzen mit Kali m-Oxybenzoësäure. Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Dichlortoluchinon $C_7H_4Cl_2O_2$ (SOUTHWORTH).

Methyläther $C_8H_{10}O = CH_3O.C_7H_7$. Siedep.: 175—176° (OPPENHEIM, PFAFF). Wird von $KMnO_4$ zu Methoxylbenzoësäure oxydirt.

Aethyläther $C_9H_{12}O = C_2H_5O.C_7H_7$. Siedep.: 191—192° (OPPENHEIM, PFAFF).

Kresyläther $C_{14}H_{14}O = (CH_3.C_6H_4)_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Propylen, m-Kresol und der Verbindung $C_{15}H_{14}O$ (s. unten) bei der trockenen Destillation von Aluminiumthymylat $Al(OC_{10}H_{13})_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 11). — Gelbliches Oel. Siedep.: 284 bis 288°. Erstarrt nicht im Kältegemisch.

Verbindung $C_{15}H_{14}O$. *Bildung.* S. Kresyläther (GLADSTONE, TRIBE). — Grofse,

perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Absoluter Alkohol löst bei 20° 0,17%, und bei Siedehitze 1%; Benzol löst bei 21° 0,93%. Sublimirt leicht. Unlöslich in Alkalien.

Tetrakresylsilikat $C_{28}H_{28}SiO_4 = Si(OC_7H_7)_4$. *Bildung.* Aus m-Kresol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1688). — Flüssig. Siedep.: 443—446° bei 720 mm.

Aethylkohlensäureester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus m-Kresol, KOH und Chlorameisenester (BENDER, *B.* 13, 700). — Flüssig. Siedep.: 245—247°.

p-Chlor-m-Kresolmethyläther $C_8H_9ClO = CH_3O.C_6H_3Cl.CH_3(CH_3 : OCH_3 : Cl = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Aus Kresol $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)(OH)$ und PCl_5 (BIECHELE, *A.* 151, 115). — Flüssig. Siedep.: 185°; spec. Gew. = 1,028. Giebt mit Silberlösung einen Niederschlag von AgCl. Mit Eisenchlorid entsteht eine grüne Färbung.

Dichlorkresol $C_7H_6Cl_2O = CH_3.C_6H_2Cl_2.OH$. *Bildung* Beim Einleiten von Chlor in siedendes m-Kresol (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* 19, 930). — Nadeln. Schmelzp.: 46°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Liefert, mit wässerigem Chromsäuregemisch, Dichlortoluchinon, während mit CrO_3 und Essigsäure Di- und Trichlortoluchinon entstehen.

Trichlorkresol $C_7H_5Cl_3O = OH.C_6HCl_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von rohem Pentachlorthymol $C_{10}H_9Cl_5O$, neben Propylen und einem bei 365° siedendem Oele (LALLEMAND, *J.* 1856, 620). — Krystalle. Schmelzp.: 96°. Siedep.: 270°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien.

Tetrachlorkresol $C_7H_4Cl_4O = OH.C_6Cl_4.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation von reinem Pentachlorthymol (LALLEMAND). — Nadeln. Schmelzp.: 150°.

m-Bromkresol ($CH_3 : OH : Br = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Brom-m-Toluidin mit salpetriger Säure (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2991). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 56—57°. Löslich in 500 Thln. Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit Kali auf 280—300°, Orcin $C_7H_6(OH)_2$.

Tribromkresol $C_7H_5Br_3O = CH_3.C_6HBr_3.OH$. *Bildung.* Aus m-Kresol und (3 Mol.) Bromwasser (WERNER, *Bl.* 46, 276). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 81—82°.

Tribromkresolbrom $C_7H_4Br_4O = CH_3.C_6HBr_3.OBr$. *Bildung.* Aus m-Kresol und viel überschüssigem Bromwasser (WERNER). — Gelber Niederschlag, löslich in $CHCl_3$, Aether und Benzol. Verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur Brom. Mit Jodkaliumlösung entsteht Tribromkresol. $C_7H_4Br_4O + 2KJ = K.C_7H_4Br_3O + KBr + J_2$.

p-Nitrosokresol $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_3(NO).CH_3$ ($CH_3 : OH : NO = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Nitrosodimethyl-m-Toluidin zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,25), in Dimethylamin und Nitrosokresol (WURSTER, RIEDEL, *B.* 12, 1799). Man versetzt ein Gemenge von 1 Thl. m-Kresol und 30 Thln. Wasser bei 0° allmählich mit (etwas mehr als 1 Mol.) Nitrosylsulfat $NO_2.SO_3H$ und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol und Benzol um (BERTONI, *G.* 12, 303). — Kleine Nadeln (aus Wasser oder Benzol), dicke Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 145—150°. Etwas löslich in heifsem Wasser; leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Aether. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Liefert, beim Kochen mit rothem Blutlaugensalz und Alkali, p-Nitro-m-Kresol. Geht, beim Behandeln mit Eisessig und etwas Salpetersäure, in bei 106° schmelzende Nadeln (Trinitrokresol ?) über.

Acetat $C_9H_9NO_3 = C_7H_6(C_2H_3O)NO_2$. *Bildung.* Aus Nitrosokresol und Essigsäureanhydrid (W., R.). — Prismen. Schmelzp.: 92°.

Nitrokresole $C_7H_7NO_3 = CH_3.C_6H_3(NO_2).OH$. a. o-Nitrokresol ($CH_3 : NO_2 : OH = 1 : 2 : 3$) (?). *Bildung.* Entsteht, neben dem p-Nitroderivat, beim Versetzen einer kaltgehaltenen, essigsauren Kresollösung mit der theoretischen Menge, in Eisessig gelöster Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Man destillirt das Produkt mit Wasser, wobei nur o-Nitrokresol sich verflüchtigt (STÄDEL, *A.* 217, 51). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 56°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Benzol, Alkohol uud Aether. Das Kaliumsalz bildet rothe Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser.

b. p-Nitrokresol ($CH_3 : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4$). *Darstellung.* Siehe o-Nitrokresol (STÄDEL). — Feine Nadeln oder lange Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 129°.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5O.C_7H_6(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Nitriren von m-Kresoläthyläther (STÄDEL, *A.* 217, 161). — *Darstellung.* Wie bei (v-)m-Nitro-o-Kresoläthyläther. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Wird von alkoholischem NH_3 bei 100° nicht angegriffen.

c. m-Nitrokresol $C_7H_7NO_3 + H_2O(CH_3 : OH : NO = 1 : 3 : 5)$. *Darstellung.* Man löst m-Nitro-m-Toluidin in einem warmen Gemisch aus gleichen Volumen H_2SO_4 und H_2O, kühlt ab und fügt Kaliumnitritlösung hinzu, bis alles gelöst ist. Dann giefst man das gleiche Volumen Wasser hinzu, erwärmt und schüttelt mit Aether aus (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2986). — Hellgelbe, glänzende Nadeln oder Prismen. Die krystall-

wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 60—62°. Nach dem Trocknen über H_2SO_4 oder bei 100°, oder nach dem Umkrystallisiren aus Benzol (oder Aether) schmelzen die Krystalle bei 90—91°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol und noch weniger in Wasser.

Trinitro-m-Kresol $C_7H_5N_3O_7 = OH.C_6H(NO_2)_3.CH_3(CH_3 : OH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 2 : 4 : 6)$. *Bildung.* Beim Nitriren von rohem Kresol (DUCLOS, *A.* 109, 141) oder von m-Kresol (NÖLTING, SALIS, *B.* 14, 987). Beim Erhitzen von Nitrococcussäure mit Wasser auf 180° (LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 101). $C_8H_5(NO_2)_3O_3 = C_7H_5(NO_2)_3O + CO_2$. Beim Behandeln von m-Oxyuvitinsäure mit Salpeterschwefelsäure (OPPENHEIM, EMMERLING, *B.* 9, 1094). — *Darstellung.* Man löst Kresol in 3 Thln. konc. H_2SO_4, lässt einige Tage in der Wärme stehen, bis die Lösung, beim Verdünnen mit Wasser, nicht mehr freies Kresol abscheidet. Dann giebt man Wasser zur Lösung, wenig rohe Salpetersäure und erhitzt. Ist die erste heftige Einwirkung vorüber, so giebt man mehr Salpetersäure hinzu und verdampft. Den Rückstand kocht man mit wenig Wasser aus, um Oxalsäure und Pikrinsäure zu entfernen, und krystallisirt endlich wiederholt aus Alkohol um (BEILSTEIN, KELLNER, *A.* 128, 165). — Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105—106° (L., D.). Löst sich in 449 Thln. Wasser bei 20° und in 123 Thln. kochendem Wasser (DUCLOS). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. — Salze: DUCLOS. — $NH_4.C_7H_4N_3O_7$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — K.Ā. Gelbe Nadeln (L., D.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_7H_4N_3O_7)Pb.OH$ Gelbe, mikroskopische Nadeln. — Ag.Ā. Kleine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 18, 251).

Verbindung mit Naphtalin $C_{10}H_8$ s. S. 137.

Aethyläther $C_9H_9N_3O_7 = C_2H_5O.C_6H(NO_2)_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1864). — Kurze, dicke Nadeln. Schmelzp.: 72°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge, in der Kälte, verseift unter Bildung von Trinitrokresol. Ammoniak wirkt schon in der Kälte ein und erzeugt Trinitro-m-Toluidin.

Amidokresol $C_7H_9NO = NH_2.C_6H_3(CH_3).OH$. a. (a-)o-Amidokresol $(CH_3:OH: NH_2 = 1 : 3 : 6)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzolazo-m-Kresol mit Sn + HCl (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 367). — Warzen (aus Benzol). Schmelzp.: 151°. Liefert mit Chromsäure Toluchinon (Schmelzp.: 67—68°).

Aethyläther $C_9H_{13}NO = C_2H_5O.C_7H_6(NH_2)$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Nitro-m-Kresoläthyläther (Schmelzp.: 54°) mit Sn und HCl (STÄDEL, *A.* 217, 219). — Oelig. — $C_9H_{13}NO.HCl$. Drusen breiter, glänzender Blätter. — $(C_9H_{13}NO)_2.H_2SO_4 + xH_2O$. Große, quadratische Tafeln. — Oxalat $(C_9H_{13}NO)_2.C_2H_2O_4$. Röthliche Tafeln.

Acetylderivat $C_{11}H_{15}NO_2 = C_2H_5O.C_7H_6NH(C_2H_3O)$. Verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 114°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (ST.).

b. (s-)m-Amidokresol $(CH_3 : OH : NH_2 = 1 : 3 : 5)$. **Phenylamidokresol** (Phenyl-m-Oxytolylamin) $C_{13}H_{13}NO = NH(C_6H_5).C_6H_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen von 1 Thl. Orcin mit 2 Thln. Anilin und 1 Thl. $CaCl_2$ auf 260—270° (ZEGA, BUCH, *J. pr.* [2] 33, 539). Man fraktionnirt das Produkt und destillirt den bei 330—370° siedenden Antheil mit Wasserdämpfen. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 79°; Siedep.: 345°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol, schwer in Ligroïn. Wird durch Glühen mit Zinkstaub in m-Phenyltoluidin $NH(C_6H_5).C_6H_4.CH_3$ umgewandelt. — $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Krystallpulver. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

Dinitroamidokresol $C_7H_7N_3O_5 = OH.C_6H(NO_2)_2(NH_2).CH_3$. *Bildung.* Aus Trinitrokresol und alkoholischem Schwefelammonium (KELLNER, BEILSTEIN, *A.* 128, 166). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 151° (LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 104); 156° (OPPENHEIM, EMMERLING, *B.* 9, 1094); zersetzt sich nur wenige Grade höher. Wenig löslich in siedendem Wasser, so gut wie unlöslich in kaltem. Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. — Die Salze sind meist wenig löslich. Charakteristisch ist das Magnesiumsalz. Es krystallisirt aus heißem Wasser in zolllangen Spießen.

Kresylpurpursäure $C_9H_7N_5O_6$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz beim Versetzen einer Lösung von käuflichem trinitrokresolsaurem Ammoniak mit Cyankaliumlösung in der Wärme. Gleichzeitig entsteht ein dunkelvioletter bis schwarzblauer, in Wasser viel schwerer löslicher Körper (SOMMARUGA, *Z.* 1870, 657). — Die freie Kresylpurpursäure lässt sich nicht isoliren. — $NH_4.C_9H_6N_5O_6$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und NH_4Cl. — Undeutliche, dunkelbraune Krystalle. — $K.C_9H_6N_5O_6$ (bei 100°). Purpurrothe Krystalle. — Ca.$Ā_2$. Kleine, dunkle Krystalle. — Ba.$Ā_2$ (bei 100°). Hell rothbrauner Niederschlag.

3. **p-Kresol.** *Vorkommen.* Als Kresolschwefelsäure im Pferdeharn (BAUMANN, B. 9, 1389); im Kuhharn (= Taurylsäure. STÄDELER, *A.* 77, 18). Im Menschenharn bei gewissen Krankheiten (Scarlatina, Erysipelas . . .) (BRIEGER, *H.* 4, 204). — *Bildung.* Bei

der Destillation von podocarpinsaurem Calcium $Ca(C_{17}H_{21}O_3)_2$ (OUDEMANS, *A.* 170, 259). Beim Glühen von p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$ mit Kalk (SALKOWSKI, *B.* 12, 1440). Aus p-Toluidin und salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 458; KÖRNER, *Z.* 1868, 326). Durch Schmelzen von p-Toluolsulfonsäure mit Kali (WÜRTZ, *A.* 144, 139 u. 156, 258; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 618). Bei der Fäulniss von Pferdelebern mit Flussschlamm (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 149). Bei der Fäulniss von Tyrosin (WEYL, *H.* 3, 312), der Hydroparacumarsäure und p-Oxyphenylessigsäure (BAUMANN, *H.* 4, 304). — Trennung des p-Kresols von Phenol und o-Kresol. Die Phenole werden mit dem gleichen Gewicht Vitriolöl 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit $BaCO_3$ neutralisirt und die stark koncentrirte Lösung der Baryumsalze mit überschüssigem, koncentrirtem Barytwasser versetzt. Nach 12 Stunden filtrirt man das gefällte basische Baryumsalz der p-Kresolsulfonsäure ab. Die Salze der Phenol- und o-Kresolsulfonsäure bleiben gelöst (BAUMANN, *H.* 6, 185). — Prismen. Schmelzp.: 36° (BARTH, *A.* 154, 358). Siedep.: 198° (IHLE). Lösungswärme in Wasser = — 2,13 Cal.; Neutralisationswärme durch Natron = 8,27 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 201). Erstarrungswärme = — 2,46 Cal.; Verbrennungswärme bei 17° (flüssig) = 882,9 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 314). Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Beim Schmelzen mit überschüssigem Kali entsteht p-Oxybenzoësäure $C_7H_6O_3$. Giebt mit Salzsäure und $KClO_3$ kein gechlortes Chinon (Unterschied von m- und o-Kresol. (SOUTHWORTH, *A.* 168, 271). p-Kresol, einem Hunde eingegeben, wird zum gröfsten Theil, im Harn, als kresolschwefelsaures Alkali (BAUMANN, HERTER, *H.* 1, 247), zum kleineren als p-Oxybenzoësäure (BAUMANN, H. 3, 251; PREUSSE, *H.* 5, 58) ausgeschieden. — Das Aluminiumsalz $Al(OC_7H_7)_3$ liefert bei der trockenen Destillation p-Kresol, p-Kresyläther und viel eines Körpers $C_{15}H_{14}O$, der in langen Tafeln sublimirt, bei 108° schmilzt und bei 307° siedet. Absoluter Alkohol löst davon bei 20° 0,4 % und bei Siedehitze 2,5 %; Benzol löst bei 21° 3,3 % (GLADSTONE, *Soc.* 41, 8).

Chloralkresol $C_7H_8O.C_2HCl_3O$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 52—56° (MAZZARA, *G.* 13, 272).

Methyläther $C_8H_{10}O = CH_3.OC_7H_7$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Anisalkohol $CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$ mit alkoholischem Kali (CANNIZZARO, KÖRNER, *J.* 1872, 387). — *Darstellung.* Wie bei Anisol (VINCENT, *Bl.* 40, 107). — Flüssig. Siedep.: 175,5° bei 762,3 mm; spec. Gew. = 0,8236 bei 175,5°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 561). Hat dieselbe specifische Wärme wie Methylphenyläther (s. d.). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Anissäure.

Aethyläther $C_9H_{12}O = C_2H_5.OC_7H_7$. Flüssig. Siedep.: 186—188° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 619). Spec. Gew. = 0,8744 bei 0° (FUCHS, *B.* 2, 624). Hat dieselbe specifische Wärme wie Aethylphenyläther (s. d.). Giebt beim Behandeln mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ p-Aethoxylbenzoësäure $C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$. Liefert bei mehrstündigem Erhitzen, im Rohr, auf 280—290° einen aus verdünntem Alkohol in langen Prismen krystallisirenden Körper $(C_{10}H_9O_2)_x$, der bei 115° schmilzt und sich nicht in Wasser löst (BENDER, *Privatmittheilung*).

Aethylenäther $C_{16}H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Kresolkalium und $C_2H_4.Br_2$ (FUCHS). — Rhombische Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134,5°; Siedep.: 297°. Wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol.

p-Kresyläther $C_{14}H_{14}O = (CH_3.C_6H_4)_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Kresol und einem Körper $C_{15}H_{14}O$, bei der Destillation von p-Aluminiumkresylat $Al(OC_7H_7)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 9). — Prismen. Schmelzp.: 50°. Destillirt unzersetzt. Riecht schwach nach Phenyläther. Sehr leicht löslich in Aether und Benzol, mäfsig in Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Ditolyloxyd $C_{14}H_{14}O = (CH_3.C_6H_4)_2O$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Kresol mit $ZnCl_2$ auf 300° (BUSCH, *B.* 17, 2638). — Seideglänzende Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 165°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Mäfsig löslich in Weingeist.

Kresylphosphorsäure $C_7H_9PO_4 = (C_7H_7O)PO(OH)_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen von 56 g des Chlorids dieser Säure mit 9 g H_2O (RAPP, *A.* 224, 169). — Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit Salpetersäure Mono- und Dinitrokresol.

Chlorid $C_7H_7PO_2Cl_2 = C_7H_7.O.PO.Cl_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 108 g p-Kresol in 160 g $POCl_3$ (RAPP, *A.* 224, 168). Man erwärmt, so lange HCl entweicht und fraktionnirt den Rückstand. — Bleibt bei — 79° flüssig. Siedep.: 255° bei 753 mm.

Trikresylphosphat $C_{21}H_{21}PO_4 = (C_7H_7)_3PO_4$. *Bildung.* Aus Kresol und PCl_5 (WOLKOW, *Z.* 1870, 322). — *Darstellung.* Wie bei Triphenylphosphat (HEIM, *B.* 16, 1766; RAPP, *A.* 224, 170). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 77,5—78° (H.). Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Liefert, beim Erhitzen mit KCN, p-Tolunitril und p-Kresol.

Tetrakresylsilikat $C_{28}H_{28}SiO_4 = Si(OC_7H_7)_4$. *Bildung.* Aus p-Kresol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1689). — Lange Tafeln oder Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 69—70°; Siedep.: 442—445°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 u. s. w.

Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_7$. *Bildung.* Aus Kresolkalium und Acetylchlorid (FUCHS, *B.* 2, 626). — Gelbes Oel. Siedep.: 208—211°.

Laurinsaurer Kresylester $C_{19}H_{30}O_2 = C_{12}H_{23}O_2.C_7H_7$. Schmelzp.: 28°; Siedep.: 219,5° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1378).

Myristinsaurer Kresylester $C_{21}H_{34}O_2 = C_{14}H_{27}O_2.C_7H_7$. Schmelzp.: 39°; Siedep.: 239,5° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1379).

Palmitinsaurer Kresylester $C_{23}H_{38}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_7H_7$. Schmelzp.: 47°; Siedep.: 258° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1379).

Stearinsaurer Kresylester $C_{25}H_{42}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_7H_7$. Schmelzp.: 54°; Siedep.: 276° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1380).

p-**Kresoxylessigsäure** $C_9H_{10}O_3 = CH_3.C_6H_4O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Kresol, Chloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, *B.* 14, 923). — Lange, glasglänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 135—136°.

Salze: NAPOLITANO, *G.* 13, 74. — $Na.C_9H_9O_3$. Krystallisirt mit $^1/_2H_2O$ in Prismen und mit $1H_2O$ in Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Scheidet sich aus heifser, wässeriger Lösung in Tafeln, aus kalten Lösungen in Prismen ab. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallisirt schwer in Tafeln. Mäfsig löslich in Wasser. — $Ag.C_9H_9O_3$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser (G.).

Aethyltolylcarbonat $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Kresol, Aetzkali und Chlorameisenester (BENDER, *B.* 13, 700). — Dünne, gelbe Flüssigkeit. Siedep.: 245°. Bleibt beim Erwärmen mit Alkalien unverändert.

Ditolylcarbonat $C_{15}H_{14}O_3 = CO_3(C_6H_4.CH_3)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Aethyltolylcarbonat auf 300° (BENDER, *B.* 19, 2268). — Schmelzp.: 115°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Fumarsäuredikresylester $C_{18}H_{16}O_4 = C_4H_2O_4(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Fumarsäurechlorid und p-Kresol (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* 8, 1948). — Schmelzp.: 162°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und p_2-Dimethylstilben $C_{16}H_{16}$.

m-**Chlorkresol** $C_7H_7ClO = CH_3.C_6H_3Cl.OH$ ($CH_3 : Cl : OH = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlor in, mit CS_2 übergossenes, trockenes Kresolnatrium (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2528). Das Produkt wird mit Wasser destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und das vom Aether aufgenommene Produkt fraktionnirt. Den bei 194—196° siedenden Antheil schüttelt man bei 40—50° mit Vitriolöl, um freies p-Kresol zu entfernen, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 195—196°; spec. Gew. = 1,2106 bei 25°. Liefert mit PCl_5 mp-Dichlortoluol.

Methyläther $C_8H_9ClO = C_7H_6ClO.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 213—215°; spec. Gew. = 1,1493 bei 24,5° (SCHALL, DRALLE). Liefert bei der Oxydation Chloranissäure (Schmelzp.: 214°).

Dichlorkresol $C_7H_6Cl_2O = CH_3.C_6H_2Cl_2.OH$ ($CH_3 : Cl : OH : Cl = 1:3:4:5$) (?). *Darstellung.* Man leitet Chlor in siedendes Kresol, bis eine dickliche Flüssigkeit resultirt, und destillirt diese mit Wasserdämpfen. Erst geht Kresol über und dann Dichlorkresol, das man wiederholt mit Wasser destillirt (CLAUS, RIEMANN, *B.* 16, 1599). — Krystallisirt aus heifsen, koncentrirten Lösungen in Ligroïn, in langen, durchsichtigen Nadeln, die bei 39° schmelzen; bei langsamem Verdunsten von verdünnten Lösungen werden grofse, durchsichtige Prismen erhalten, die bei 42° schmelzen, nach einiger Zeit aber undurchsichtig werden und zerfallen und dann bei 39° schmelzen. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von verdünnter Salpetersäure leicht zu Oxalsäure oxydirt; bei der Oxydation mit CrO_3 (und Eisessig) entsteht eine Dichlor-p-Oxybenzoësäure. — $NH_4.C_7H_5Cl_2O$. Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Sublimirt unzersetzt. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Wasser.

m-**Bromkresol** $C_7H_7BrO = CH_3.C_6H_3Br.OH$ ($CH_3 : Br : OH = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von, in CS_2 vertheiltem, trockenem Kresolnatrium mit trockenem Brom (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2530). Man destillirt das Produkt mit Wasser, wobei zunächst Bromkresol und dann festes Dibromkresol übergeht. Das Monobromkresol schüttelt man mit Vitriolöl bei 40—50°, um freies Kresol zu entfernen. — Flüssig; erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 213—214°; spec. Gew. = 1,5468 bei 24,5°.

Methyläther $C_8H_9BrO = C_7H_6BrO.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 225—227°; spec. Gew. = 1,4182 bei 24,5° (SCHALL, DRALLE). Liefert beim Oxydiren m-Bromanissäure.

Dibromkresol $C_7H_6Br_2O = CH_3.C_6H_2Br_2.OH$ ($CH_3 : Br : OH : Br = 1:3:4:5$) (?).

Bildung. Siehe m-Bromkresol (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2532). — Trimetrische Prismen. Schmelzp.: 48—49° (WERNER, *Bl.* 46, 278).

Tetrabromkresol (Tribromkresolbrom) $C_7H_4Br_4O = CH_3.C_6HBr_3.OBr$. *Bildung.* Beim Versetzen von p-Kresol mit überschüssigem Bromwasser (BAUMANN, BRIEGER, *B.* 12, 804; vgl. WERNER, *Bl.* 46, 278). — Kleine Blättchen, die bei 108—110° unter Bromentwickelung schmelzen. Sehr unbeständig. Zersetzt sich, beim Stehen unter Wasser, in CO_2 und Tribromphenol.

m-Jodkresol $C_7H_7JO = CH_3.C_6H_3J.OH$ (CH_3 : J : OH = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in, mit CS_2 übergossenes, trockenes Kresolnatrium, unter beständigem Sieden (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2533). Man destillirt das Produkt mit Wasser, wobei zunächst flüssiges Jodkresol und dann festes Dijodkresol übergeht. Das Monojodkresol reinigt man durch Schütteln mit Vitriolöl bei 40—50°. — Flüssig.

Methyläther $C_8H_9JO = C_7H_6JO.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 237—238° (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2533).

Dijodkresol $C_7H_6J_2O = CH_3.C_6H_2J_2.OH$ (CH_3 : J : OH : J = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Siehe Monojodkresol (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2534). — Täfelchen. Schmelzp.: 61—61,5°. Destillirt nicht unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol. Liefert beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure.

Acetat $C_9H_8J_2O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_5J_2$. Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 62—62,5° (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2534).

Nitrokresole $C_7H_7NO_3 = OH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. a. o-Nitrokresol ($CH_3$:$NO_2$:OH = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Durch Versetzen von o-Nitro-p-Toluidinsulfat, in der Kälte, mit 1 Mol. $NaNO_2$ und Kochen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (1 l 9procentiger Schwefelsäure auf 10 g Nitrotoluidin) (KNECHT, *A.* 215, 87; NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2980). — Harte, gelbe Prismen (aus kaltem Aether). Schmelzp.: 77—77,4° (N., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwer löslich in kaltem Wasser, Ligroïn, CS_2, leicht in Benzol.

Methyläther $C_8H_9NO_3 = C_7H_6NO_3.CH_3$. Gelbes Oel. Siedep.: 266—267° (KNECHT). Mit Wasserdämpfen flüchtig.

b. (a-)m-Nitrokresol (CH_3 : NO_2 : OH = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Kochen von nitrirtem p-Acettoluid mit starker Natronlauge (WAGNER, *B.* 7, 537). Beim Nitriren von p-Kresol (ARMSTRONG, THORPE, *J.* 1876, 452), neben Essigsäure und Propionsäure (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 573). — *Darstellung.* Man kocht anhaltend und bis zu völliger Lösung 10 g m-Nitro-p-Toluidin mit 50—100 g einer Mischung aus 100 g H_2O und 20 g NaOH (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2983). Darstellung aus p-Kresol: STÄDEL, *A.* 217, 53; FRISCHE, *A.* 224, 138. Man löst 107 g p-Toluidin in 150—200 g H_2SO_4 (von 66° B.) und 2 l Wasser, giebt zu der eiskalten Lösung 69 g $NaNO_2$, lässt einige Zeit stehen, giefst dann 119 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,335) hinzu und kocht, bis die Stickstoffentwickelung aufhört (NÖLTING, WILD, *B.* 18, 1339). — Gelbe, platte Nadeln. Schmelzp.: 33,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. — $Na.C_7H_6NO_3$. Dunkelrothe Nadeln. — Das Bleisalz ist ein orangegelber Niederschlag. — Ag.A. Ziegelrother Niederschlag.

Methyläther $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_7H_6(NO_2)$. Gelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 274° (WAGNER, *B.* 7, 1273). Fast unlöslich in Alkohol.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5O.C_7H_6(NO_2)$. *Bildung.* Beim Nitriren von p-Kresoläthyläther oder aus dem Silbersalz des m-Nitro-p-Kresols mit Aethylbromid (E. KAYSER, *B.* 15, 1134). — Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275—285° (STÄDEL, *A.* 217, 54).

Dinitrokresol $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. a. oo-Dinitrokresol ($CH_3$: NO_2 : OH : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6) (?). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitro-p-Toluidin mit überschüssiger salpetriger Säure (KNECHT, *A.* 215, 90). — Feine, gelbe Nadeln (aus Wasser). In Wasser viel schwerer löslich als o-Nitro-p-Kresol. Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. mm-Dinitrokresol (CH_3 : NO_2 : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Saure auf p-Toluidin (MARTIUS, WICHELHAUS, *B.* 2, 207) oder auf Amidotoluylsäure $C_8H_7(NH_2)O_2$ (Schmelzp.: 167°) (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* 144, 183). [Das hierbei gebildete Produkt ist wahrscheinlich Dinitro-o-Kresol (CH_3 : OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5) (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1860)]. Beim Kochen von zweifach-nitrirtem p-Toluidin mit Natronlauge (WAGNER, *B.* 7, 536). Beim Nitriren von Kresolsulfonsäure (ARMSTRONG, FIELD, *B.* 6, 974). Beim Erhitzen von p-Diazotoluol-m-Sulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1948). Beim Behandeln von p-Kresoläthyläther mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (STÄDEL, *A.* 217, 163). — *Darstellung.* Man mischt die Lösungen von 2 Thln. p-Kresol in 2 Thln. Eisessig mit der Lösung von

3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) in 3 Thln. Eisessig und entfernt das gebildete Mononitrokresol durch Destillation mit Wasser (FRISCHE, *A.* 224, 139). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 85° (STÄDEL). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Die Konstitution dieses Dinitrokresols ergiebt sich aus der Konstitution des korrespondirenden Dinitrotoluidins und aus dem Verhalten des Aethyläthers (s. d.).

Salze: STÄDEL. — Das Ammoniaksalz krystallisirt wasserfrei in gelben Nadeln und wasserhaltig in rothen, leichter löslichen Nadeln. Beide Salze fangen bei 100° zu schmelzen an. — Na.Ā (über H_2SO_4 getrocknet). Rothe, wasserhaltige Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 2,312 Thle. wasserfreies Salz. Schwer löslich in Alkohol. — K.Ā. Rothe Nadeln. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,43—1,52 Thle. Salz (M., W.). 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,989 Thle. Salz (STÄDEL). Schwer löslich in Alkohol. Das Salz findet als Farbstoff Verwendung („Goldgelb"). Die wässerige Lösung ist intensiv gelb. — Ba.$\bar{A}_2$. Feine, gelbe Nädelchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Ag.Ā. Dunkelrothe Nadeln (aus Wasser). 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,286 Thle. Salz.

Essigsäureverbindung $C_7H_6N_2O_5 + 2C_2H_4O_2$. Durchsichtige Tafeln, erhalten durch Lösen von Dinitrokresol in Eisessig (FRISCHE, *A.* 224, 140). Verliert über Kali alle Essigsäure

Methyläther $C_8H_8N_2O_5 = CH_3O.C_7H_5(NO_2)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (STÄDEL, *A.* 217, 170). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Ammoniak, schon in der Kälte, in Dinitro-p-Toluidin umgewandelt.

Aethyläther $C_9H_{10}N_2O_5 = C_2H_5O.C_7H_5(NO_2)_2$. *Bildung.* Durch Nitriren von p-Kresoläthyläther (STÄDEL, *A.* 217, 161). — *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1859). — Schmelzp.: 72—75° (ST.); 73° (N., S.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von Sn und HCl in den Aethyläther des Diamidokresols umgewandelt, der sich mit Diazobenzolchlorid zu einem chrysoïdinartigen Farbstoffe verbindet (NÖLTING, SALIS, *B.* 14, 986).

Dibromnitrokresol $C_7H_5Br_2NO_3 = CH_3.C_6HBr_2(NO_2).OH$. *Darstellung.* Durch Versetzen von o-Nitrokresol mit Bromwasser (KNECHT, *A.* 215, 89). — Lange, gelbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 83°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Na.Ā + $2^1/_2H_2O$. Rothe Nadeln (aus Alkohol). — K.Ā + H_2O. Dunkelrothe Nadeln (aus Weingeist).

Amidokresole $C_7H_9NO = OH.C_6H_3(CH_3).NH_2$. a. o-Amidokresol ($CH_3 : NH_2 : OH = 1:2:4$). *Bildung.* Aus o-Nitro-p-Kresol und $SnCl_2$ (KNECHT, *A.* 215, 91; WALLACH, *B.* 15, 2833). — Krystalle. Schmelzp.: 144,5° (MAASSEN, *B.* 17, 610). Giebt mit salpetriger Säure Kresorcin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$. — $C_7H_9NO.HCl$. Kleine, warzenförmig gruppirte Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Sublimirt in Flocken. Die mit NH_3 versetzte Lösung scheidet an der Luft blaue Flocken ab.

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3.C_6H_3(NH_2).OCH_3$. *Darstellung.* Aus o-Nitrokresolmethyläther mit Sn und HCl (KNECHT, *A.* 215, 89). — Seideglänzende, lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 47°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Aether.

Acetylamidokresol $C_9H_{11}NO_2 = CH_3.C_6H_3(OH).NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Amidokresol mit Essigsäureanhydrid (MAASSEN, *B.* 17, 609). — Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 178°. Löslich in Natronlauge.

Diacetylderivat $C_{11}H_{13}NO_3 = CH_3.C_6H_3(O.C_2H_3O).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Amidokresol und überschüssigem Essigsäureanhydrid (MAASSEN, *B.* 17, 609). — Krystalle. Schmelzp.: 128—129°.

b. m-Amidokresol ($CH_3 : NH_2 : OH = 1:3:4$). *Bildung.* Aus m-Nitro-p-Kresol mit Zinn und Salzsäure (WAGNER, *B.* 7, 1270). — Schuppen (rhombische Krystalle aus Aether). Schmelzp.: 135° (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 360). Sublimirt leicht in Blättchen oder Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, viel schwerer in Benzol. Die wässerige Lösung des Hydrochlorides (nicht aber des freien Amidokresols) wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Giebt beim Erhitzen mit Ameisensäure eine Anhydrobase (Methenylamido-p-Kresol). — $C_7H_9NO.HCl$. Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich sehr leicht an der Luft.

Methyläther $C_8H_{11}NO = CH_3.O.C_7H_8N$. Krystallinisch. Schmelzp.: 36—38° (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 573).

Aethyläther $C_9H_{13}NO = C_2H_5O.C_7H_6(NH_2)$. *Darstellung.* Aus m-Nitrokresoläthyläther mit Sn und HCl (STÄDEL, *A.* 217, 220). — Lange Nadeln (aus Wasser).

Schmelzp.: 40—41°. In Wasser nicht leicht löslich; sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_9H_{13}NO.HCl + 1^1/_2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. — $C_9H_{13}NO.HNO_3$. Atlasglänzende Blättchen. — $(C_9H_{13}NO)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln.

Methenylamido-p-Kresol $C_8H_7NO = CH_3.C_6H_3\langle{N \atop O}\rangle CH$ ($CH_3:O:N = 1:4:3$). *Bildung.* Bei der Destillation von salzsaurem m-Amido-p-Kresol mit Natriumformiat (HOFMANN, MILLER, *B.* 14, 572). — Krystalle. Schmelzp.: 45—46°.

Acetamidokresol $C_9H_{11}NO_2 = OH.C_7H_6.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Aethenylamidokresol (s. d.) mit verdünnter H_2SO_4 auf 100° (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 361). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 159—160°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

Aethenylamidokresol $C_9H_9NO = CH_3.C_6H_3\langle{O \atop N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von salzsaurem m-Amidokresol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NÖLTING, KOHN). — Flüssig. Siedep.: 218—219° bei 748 mm. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in Acetamidokresol über. Die Verbindungen mit Säuren sind sehr unbeständig. — $(C_9H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Acetamidokresoläthyläther $C_{11}H_{15}NO_2 = C_2H_5O.C_7H_6.NH(C_2H_3O)$. Glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 106,5° (STÄDEL, *A.* 217, 221).

Diamidokresol $C_7H_6(NH_2)_2O$ ($CH_3:NH_2:OH:NH_2 = 1:3:4:5$). **Aethyläther** $C_9H_{14}N_2O = C_2H_5O.C_7H_5(NH_2)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von mm-Dinitrokresoläthyläther mit Sn und HCl (STÄDEL, *A.* 217, 221). — Flüssig. Destillirt unzersetzt. Giebt die Chrysoïdinreaktion (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1859). — $C_9H_{14}N_2O.HCl$. Seideglänzende Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Kresolderivate unbekannter Abkunft. Bei anhaltendem Erhitzen von (käuflichem) Kresol mit Chlorjod im Rohr werden Perchlormethan CCl_4 und Perchlorbenzol C_6Cl_6 gebildet (RUOFF). — $Al(C_7H_7O)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9).

Kresylacetat $C_9H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_7$. Siedep.: 214°. Giebt bei der Einwirkung von Natrium: Essigäther $C_2H_3O_2.C_2H_5$, Salicylsäure u. a. (HODGKINSON, PERKIN, *Soc.* 37, 489).

Carbaminsaurer Kresylester $C_8H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_7H_7$. *Bildung.* Kresol wird mit flüssigem $COCl_2$ auf 140—150° erhitzt und in die ätherische Lösung des Produktes (chlorameisensaurer Kresylester $Cl.CO_2.C_7H_7$?) Ammoniakgas geleitet (KEMPF, *J. pr.* [2] 1, 410). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Kresoxylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3.C_6H_4.OCH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chloressigsäure mit Kresolnatrium $CH_3.C_6H_4.ONa$ (HEINTZ, *J.* 1860, 315).

Das Natriumsalz $Na.C_9H_9O_3$ wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, gallertartig gefällt. — $Cu(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Schwer löslich.

Chlorkresol $C_7H_7ClO = OH.C_6H_3Cl.CH_3$. 1. Aus rohem Kresol. *Darstellung.* Man leitet (1 Mol.) Chlorgas in zum Sieden erhitztes, völlig trockenes Kresol (BIEDERMANN, *B.* 6, 325). — Glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56°; Siedep.: 240°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aether.

2. Aus p-Chlortoluol. *Bildung.* Die beim Nitriren von (rohem) p-Chlortoluol entstehenden Chlornitrotoluole werden in die entsprechenden Chlortoluidine übergeführt und aus Letzteren Diazosulfate bereitet. Beim Kochen der Diazosulfate mit absolutem Alkohol werden ausnahmsweise nicht gechlorte Toluole gebildet, sondern es entstehen Chlorkresoläthyläther (WROBLEVSKY, *A.* 138, 209).

α-Chlorkresoläthyläther $C_2H_5O.C_7H_6Cl$. *Bildung.* Entsteht aus α-Chlornitrotoluol. — Flüssig. Siedep.: 210—220°; spec. Gew. = 1,127 bei 19,5°.

β-Chlorkresoläthyläther $C_2H_5O.C_7H_6Cl$. *Bildung.* Aus β-Chlornitrotoluol durch Reduktion u. s. w. (WROBLEVSKY). — Flüssig. Siedep.: 210—220°; spec. Gew. = 1,131 bei 18°.

Nitrokresol. *Bildung.* Beim Behandeln von (rohem) Kresol mit verdünnter HNO_3 (DUCLOS, *A.* 109, 140). — Flüssig.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_2H_5.OC_6H_3(NO_2).CH_3$ ($CH_3:OC_2H_5:NO_2 = 1:2:5$) (?). *Bildung.* Beim Behandeln von nitrirtem (a-)m-Toluylendiamin (Schmelzp.: 154°) mit salpetriger Säure entsteht, neben einem Diazokörper, eine kleine Menge eines in Alkohol löslichen Produktes. Dasselbe, entwickelt beim Kochen mit Alkohol, Stickstoff und geht dabei in Nitrokresoläthyläther über (LADENBURG, *B.* 8, 1212). — Blassgelbliche Prismen. Schmelzp.: 72—73°; Siedep.: 285°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Dinitrokresol $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. 1. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von (rohem) Kresol in H_2SO_4 mit Salpetersäure (DUCLOS, *A.* 109, 141). — Gelbes Oel.

2. Victoriagelb. Eine als Victoriagelb bezeichnete Handelswaare, unbekannter Abstammung, bestand aus dem fast reinen Salze eines Dinitrokresols. Der Farbstoff bildet ein rothes Pulver und giebt intensiv gelbe Lösungen (MARTIUS, WICHELHAUS, *B.* 2, 206). — Das aus dem Salze abgeschiedene Dinitrokresol bildet schwach gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und heifsem Wasser. — $K.C_7H_5N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Canariengelbe Krystalle. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 3,12 Thle. Salz (WICHELHAUS, *B.* 7, 178). — Ag.Ā. Orangegelbe Nadeln.

Diamidokresol $C_7H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_2(NH_2)_2.OH$. *Bildung.* Entsteht, neben op-Toluylendiamin, beim Kochen von Oxyazotoluidin $CH_3.C_6H_3(NH_2).N_2.C_6H_2(NH_2)(CH_3).OH$ mit salzsaurem Zinnchlorür (GRAEFF, *A.* 229, 349). — Sehr unbeständig; verharzt sofort. — $C_7H_{10}N_2O.H_2SO_4 + H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Farbstoff aus flüssigem Kresol, Glycerin und H_2SO_4 (Kresolglycereïn): REICHL, *J.* 1880, 621.

3. Phenole $C_8H_{10}O$.

1. **Aethylphenole** $OH.C_6H_4.C_2H_5$. a. α-Aethylphenol. *Bildung.* Aus α-Aethylbenzolsulfonsäure $C_2H_5.C_6H_4(SO_3H)$ und Aetzkali (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 211; FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 251). — Nadeln oder lange Spiefse. Schmelzp.: 46° (B., K.); 47—48° (F., K.). Siedep.: 214—215° (B., K.). In Wasser nicht unbeträchtlich löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid graublau gefärbt. Zerfällt mit P_2O_5 in Phenol und Aethylen (CHRUSTSCHOW, *B.* 7, 1166). Mit koncentrirter Salpetersäure entstehen CO_2 und Oxalsäure, aber kein Nitroprodukt (F., K.).

Tribromäthylphenol $C_8H_7Br_3O = OH.C_6HBr_3.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Tetrabromäthylphenol, beim Behandeln von Aethylphenol mit überschüssigem Brom, in der Kälte (FITTIG, KIESOW). Beim Umkrystallisiren des Produkts aus Alkohol bleibt es in der Mutterlauge. Den Rest an gelöstem Tetrabromäthylphenol entfernt man durch Binden an Kalk. — Schmelzp.: 53,5—55°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. In Alkohol äufserst leicht löslich.

Tetrabromäthylphenol $C_8H_6Br_4O = OH.C_6Br_4.C_2H_5$. Vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—106° (FITTIG, KIESOW). Unlöslich in Wasser; löslich in 5 Thln. kaltem Alkohol. Zerlegt kohlensaure Salze — Das Ammoniaksalz krystallisirt in langen Nadeln, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen. — $Ca(C_8H_5Br_4O)_2$. Dünne Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

b. β-(o-)-Aethylphenol (Phlorol). *Bildung.* Aus β-Aethylbenzolsulfonsäure und Kali (BEILSTEIN, KUHLBERG). Aus Aethylbenzol durch Nitriren, Reduktion des rohen Nitroäthylbenzols (mit Sn und HCl) und Behandeln des Basengemenges mit Kaliumnitrit, in salzsaurer Lösung (SUIDA, PLOHN, *M.* 1, 175). Bei der Destillation von phloretinsaurem Baryum mit Kalk (OLIVERI, *G.* 13, 264; vgl. HLASIWETZ, *A.* 102, 166). — Bleibt bei — 18° flüssig. Siedep.: 206—208° (S., P.); 212° (B., K.). Giebt mit wenig Eisenchlorid eine schmutzig grünblaue Färbung. Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen, giebt aber beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure und etwas m-Oxybenzoësäure. — $Ba(C_8H_9O)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Zersetzt sich bei 100°. Wird durch CO_2 zerlegt. Giebt mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge.

Methyläther $C_{10}H_{12}O = C_9H_9O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 185° (OLIVERI, *G.* 13, 266). Wird von $KMnO_4$ und von Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

Dibromäthylphenol $C_8H_8Br_2O = OH.C_6H_3Br.C_2H_4Br$. *Bildung.* Aus Aethylphenol und überschüssigem Brom, in der Kälte (SUIDA, PLOHN). — Zerfällt bei der Destillation in HBr und Bromoxystyrol $OH.C_6H_3Br.C_2H_3$.

Nitroäthylphenol $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_3(NO_2).C_2H_5$ wurde von SUIDA und PLOHN als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aethylphenol, aus Amidoäthylphenol und HNO_2, erhalten. — Gelbes Oel. Siedep.: 212—215°. — $Ba(C_8H_8NO_3)_2 + H_2O$. Orangegelbe Blättchen. Verpufft heftig beim Erhitzen.

Dinitroäthylphenol $C_8H_8N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Aethylphenol in abgekühlte rauchende Salpetersäure (S., P.). — $Ba(C_8H_7N_2O_5)_2$ (bei 100°). Gelbe Blättchen (aus Alkohol). — Das unlösliche Bleisalz explodirt sehr heftig durch Schlag oder durch Vitriolöl.

c. o-Aethylphenol. *Bildung.* Der Methyläther, $C_8H_9O.CH_3$, entsteht, neben Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}, bei der Destillation von 1 Thl. Ammoniakgummiharz mit 10 Thln.

Zinkstaub (CIAMICIAN, *B.* 12, 1658). — Dickflüssiges Oel. Siedep.: 220°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Wenig löslich in Wasser; die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine undeutliche, missfarbige Reaktion. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Salicylsäure. — Identisch mit β-Aethylphenol (?).

Methyläther $C_9H_{12}O = CH_3O.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 190—192° (CIAMICIAN). Erstarrt nicht im Kältegemisch. Leichter als Wasser.

d. p-Aethylphenol. *Bildung.* Entsteht, neben isomeren Aethylphenolen und Aethyläthern, beim Kochen von 1 Thl. Aethylalkohol mit 2 Thln. Phenol und 6 Thln. $ZnCl_2$ unter einem Ueberdruck von 400 mm (ERRERA, *G.* 14, 484; vgl. AUER, *B.* 17, 670). — Flüssig. Siedep. 204—215° (E.). Spec. Gew. = 1,049 bei 14° (A.). Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzig grünlich gefärbt.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = C_8H_9O.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 200° (ERRERA, *G.* 14, 485). Wird von $KMnO_4$ zu p-Oxybenzoëäthyläthersäure oxydirt.

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 223—226° (ERRERA, *G.* 14, 485).

p-Oxyphenyläthylamin $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tyrosin, in kleinen Mengen, auf 270° (SCHMITT, NASSE, *A.* 133, 214). $C_9H_{11}NO_3 = C_8H_{11}NO + CO_2$. Man nimmt das Erhitzen in dünnwandigen Proberöhren vor und erhält dann die Base als Sublimat in den kälteren Theilen der Röhren. — Oxyphenyläthylamin ist fest, sublimirbar, in kaltem Wasser schwer löslich. Es ist leicht zersetzbar. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Beim Schmelzen mit Kali entstehen NH_3 und p-Oxybenzoësäure $OH.C_6H_4.CO_2H$ (BARTH, *A.* 152, 101). — $C_8H_{11}NO.HCl$. Lange Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

2. **Xylenole** $OH.C_6H_3(CH_3)_2$. a. v-o-Xylenol ($CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 2 : 3$). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (SCHULZE, *B.* 20, 410). — *Bildung.* Beim Behandeln von v-o-Xylidin mit salpetriger Säure (TÖHL, *B.* 18, 2562). — Sehr lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75°; Siedep.: 218° (i. D.). Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau (Th.), schwach violett (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2673) gefärbt.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O = C_6[CH_3.CH_3.OH.Br.Br.Br]$. *Bildung.* Durch Bromiren von (v-)o-Xylenol (TÖHL, *B.* 18, 2562). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°.

b. Unsymmetrisches o-Xylenol ($CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus o-Xylolsulfonsäure und Kali (JACOBSEN, *B.* 11, 28). Beim Behandeln von (a-)o-Xylidin mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 17, 161). — Sehr lange Nadeln (aus Wasser). Scheidet sich aus einer warmen Lösung in wässerigem Alkohol ölig ab und erstarrt dann zu grofsen, rhombischen Oktaëdern. Schmelzp.: 62,5°. Siedep.: 225° (i. D.) bei 757 mm. Verbrennungswärme = 1035,4 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 316). Giebt beim Schmelzen mit Kali keine Oxytoluylsäure $C_8H_8O_3$, sondern, wie es scheint, gleich eine Oxyphtalsäure $C_8H_6O_5$ (JACOBSEN, *B.* 12, 437). — $Na.C_8H_9O$. Grofse, flache Nadeln. Sehr schwer löslich in koncentrirter Natronlauge.

Trixylenylphosphat $C_{24}H_{27}PO_4 = PO(OC_8H_9)_3$. *Bildung.* Gelbliches Oel. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt (KREYSLER, *B.* 18, 1703). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Tetraxylenylsilikat $C_{32}H_{36}SiO_4 = Si(OC_8H_9)_4$. *Bildung.* Aus o-Xylenol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1691. — Prismen. Siedep.: 350—360° bei 120 mm.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 169° (J., *B.* 11, 28).

c. Benachbartes m-Xylenol ($CH_3 : OH : CH_3 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Aus der (v-)m-Xylolsulfonsäure und Kali (JACOBSEN, *B.* 11, 26). — Blättchen oder flache Nadeln. Schmelzp.: 74,5°. Siedep.: 211—212°. Erheblich löslich in heifsem Wasser.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O$. Hellgelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 175° (J.).

d. Unsymmetrisches m-Xylenol ($CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Aus m-xylolsulfonsaurem Kalium und Kali (JACOBSEN, *B.* 11, 28). Beim Erhitzen von Oxymesitylensäure $C_6H_2(CH_3)_2(OH).CO_2H$ mit konc. HCl auf 200° (JACOBSEN, *B.* 11, 2052; vgl. FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 330). Aus a-Nitro-m-Xylol durch Reduktion und Zerlegung des gebildeten Xylidins mit HNO_2 (HARMSEN, *B*, 13, 1558). — Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln (STÄDEL, HÖLZ, *B.* 18, 2921) und schmilzt dann bei 26°; Siedep. 211,5° (i. D.) (JACOBSEN, *B.* 18, 3464). Spec. Gew. = 1,0362 bei 0°. Verbrennungswärme = 1037,5 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 317). Sehr wenig löslich in Wasser. Mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blau und die alkoholische Lösung dunkelgrün. Auf Wasserzusatz wird die grüne Lösung blau. Liefert, bei mehrstündigem Schmelzen mit 3—4 Thln. Aetzkali, Oxytoluylsäure ($CO_2H : OH : CH_3 = 1 : 2 : 5$) und a-Oxyisophtalsäure ($CO_2H : CO_2H : OH : 1 : 3 : 4$) (JACOBSEN, *B.* 11, 374). — $Na.C_8H_9O$. Leicht löslich in Wasser und in koncentrirter Natronlauge (Unterschied von isomeren Xylenolen).

Methyläther $C_9H_{12}O = CH_3O.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 192° (i. D.). (J., *B.* 11, 25). Mittlere spec. Wärme bei t bis $t_1{}^0 = 0{,}4170 + 0{,}00043\,(t + t_1)$ (R. SCHIFF, *A.* 234, 317).

Trixylenylphosphat $C_{24}H_{27}PO_4 = PO(OC_8H_9)_3$. Flüssig. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt (KREYSLER, *B.* 18, 1703). Leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroïn.

Tetraxylenylsilikat $C_{32}H_{36}SiO_4 = Si(OC_8H_9)_4$. *Bildung.* Aus m-Xylenol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1690). — Flüssig. Siedep.: 453—457°.

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 226° (i. D.) (JACOBSEN).

Bromxylenol $C_8H_9BrO = OH.C_6H_2Br(CH_3)_2$. *Bildung.* Durch Bromiren von Xylenol in essigsaurer Lösung (JACOBSEN, *B.* 11, 25). — Nicht unzersetzt siedendes Oel.

Dibromxylenol $C_8H_8Br_2O = OH.C_4HBr_2(CH_3)_2$. Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 73° (JACOBSEN; vgl. ARMSTRONG, GASKELL, *B.* 9, 950).

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O = OH.C_6Br_3(CH_3)_2$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (JACOBSEN, *B.* 11, 25).

Methyläther $C_9H_9Br_3O = C_8H_6Br_3O.CH_3$. *Bildung.* Beim Bromiren von Xylenolmethyläther (JACOBSEN). — Grofse, flache Nadeln. Schmelzp.: 120°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

Nitroxylenol $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *Darstellung.* Xylenol wird in Eisessig gelöst und mit der theoretischen Menge koncentrirter Salpetersäure versetzt (LAKO, *A.* 182, 32). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 68,5°. — $K.C_8H_8NO_3 + 3H_2O$. Dunkelrothe Blätter.

e. s-m-Xylenol ($CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 3 : 5$). *Vorkommen.* Im Steinkohlentheeröle (SCHULZE, *B.* 20, 410). — *Bildung.* Beim Behandeln von s-m-Xylidin mit salpetriger Säure (TÖHL, *B.* 18, 362). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 64° (TH.): 68° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2679). Siedep.: 219,5°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — $Na.C_8H_9O$. Grofse, glänzende Blätter. Sehr schwer löslich in kalter Natronlauge.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O = OH.C_6Br_3(CH_3)_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162,5° (TÖHL, *B.* 18, 362); 166° (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2679).

f. p-Xylenol ($CH_3 : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus p-Xylolsulfonsäure und Kali (JACOBSEN, *B.* 11, 26; WÜRTZ, *A.* 147, 373). Aus Amido-p-Xyol mit salpetriger Säure (NÖLTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2665). — Grofse, flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 74,5°; Siedep.: 211,5° (i. D.). Spec. Gew. = 0,9709 bei 81° (W.). Verbrennungswärme = 1035,6 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 317). Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt beim Schmelzen mit Kali o-Oxy-p-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ und Oxyterephtalsäure $C_8H_6O_5$. — $Na.C_8H_9O$. Grofse Blätter. Sehr schwer löslich in koncentrirter Natronlauge.

Methyläther $C_9H_{12}O = CH_3O.C_8H_9$. Flüssig. Erstarrt nicht in der Kälte. Siedep.: 194° (i. D.) bei 772 mm (J., *B.* 11, 28). Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Nitro-o-Methoxytoluylsäure $CH_3O.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2H$ und m-Methoxyltoluylsäure $CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ (CANZONERI, *J.* 1880, 663).

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = C_2H_5O.C_8H_9$. Flüssig. Siedep.: 205° (N., W., F.).

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_9$. Flüssig. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 237° (i. D.) bei 768 mm. Spec. Gew. = 1,0264 bei 15° (J., *B.* 11, 28).

Bromxylenol C_8H_9BrO. Lange Nadeln. Schmelzp.: 87° (J., *B.* 11, 27).

ω_2-**Dibromxylenol** $C_8H_8Br_2O = OH.C_6H_3(CH_2Br)_2$. *Bildung.* Bei raschem Eintragen von Brom in, auf 160° erhitztes, p-Xylenol (ADAM, *Bl.* 41, 288; vgl. GRIMAUX, *Bl.* 27, 140). — Nadeln. Schmelzp.: 74°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in $^1/_2$ Thl. kochenden Alkohols. Verliert beim Kochen mit viel Wasser alles Brom als HBr.

Tribromxylenol $C_8H_7Br_3O = OH.C_6Br_3(CH_3)_2$. Lange, goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175° (JACOBSEN, *B.* 11, 27).

Nitrosoxylenol $C_8H_9NO_2 = OH.C_6H_2(NO)(CH_3)_2 (CH_3 : OH : CH_3 : NO = 1:3:4:6)$. *Bildung.* Man giefst eine alkalische Lösung von 15 g p-Xylenol in eine Lösung von 60 g Kaliumnitrit in 3 l Wasser, kühlt auf 0° ab und giefst ein abgekühltes Gemisch von 36 g Eisessig in 360 ccm Wasser hinzu. Der erhaltene Niederschlag wird abgepresst und wiederholt aus sehr wässerigem Alkohol umkrystallisirt (OLIVERI, *G.* 12, 162). Aus p-Xylochinon und salzsaurem Hydroxylamin (H. GOLDSCHMIDT, H. SCHMID, *B.* 18, 568). — Röthliche, lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 163°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert bei der Oxydation α-Nitroxylenol.

Nitroxylenol $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. a. α-Nitroxylenol ($CH_3 : OH : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Nitrosoxylenol in verdünnter Kalilauge mit einer wässerigen Lösung von rothem Blutlaugensalz (OLIVERI). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 115° (O.); 122° (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 18, 570). Löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser.

α-**Aethyläther** (?) $C_{10}H_{13}NO_3 = C_8H_8NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von nitrirtem Amido-p-Xylol mit Aethylnitrit (NÖLTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2667). — Schmelzp.: 85°.

b. *β*-Nitroxylenol. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Xylenol mit (1 Mol.) rauchender Salpetersäure (OLIVERI). — Gelbliches Oel. Siedet unter Zersetzung bei 236°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Ba.\bar{A}_2$. Purpurfarbene Schüppchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

c. *γ*-Nitroxylenol. *Darstellung.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von Xylenolsulfonsäure (dargestellt durch Lösen von p-Xylenol in Vitriolöl) mit (1 Mol.) Salpetersäure (OLIVERI). — Kanariengelbe Schüppchen. Schmelzp.: 89°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $K.\bar{A} + H_2O$. Orangegelbe, lange Nadeln, die bei 130° wasserfrei und scharlachroth werden. Explodirt heftig bei 260°. Weniger löslich als das Kaliumsalz des *β*-Nitroxylenols. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kanariengelbe Schüppchen.

d. m-Nitroxylenol ($CH_3 : OH : CH_3 : NO_2$ = 1:3:4:5) (identisch mit *γ*-Nitroxylenol) (?). *Bildung.* Beim Behandeln vom entsprechenden m-Nitro-p-Xylidin mit salpetriger Säure (KOSTANECKI, *B.* 19, 2320). — Ledergelbe Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91°.

Dinitroxylenol $C_8H_8N_2O_5 = C_6(CH_3.NO_2.OH.CH_3.NO_2.H)$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Xylenolsulfonsäure (aus p-Xylenol und H_2SO_4) mit Salpetersäure (KOSTANECKI, *B.* 19, 2321). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 121°.

Amidoxylenol $C_8H_{11}NO = (CH_3)_2.C_6H_2(NH_2).OH(CH_3 : OH : CH_3 : NH_2$ = 1:3:4:6). *Bildung.* Aus dem entsprechenden Nitro-p-Xylenol mit Zinn und Salzsäure (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 18, 570). — Kleine Schuppen. Zersetzt sich bei 180°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuremischung p-Xylochinon. — $C_8H_{11}NO.HCl$. Krystalle.

g. Buchenholzxylenol (identisch mit (a-)o-Xylenol?). *Vorkommen.* In den bei 220° siedenden Antheilen des Buchenholzkreosotes, neben Kreosol $C_8H_{10}O_2$ (MARASSE, *A.* 152, 75). — *Darstellung.* 1 Vol. Buchenholzkreosot (Siedep.: 220°) wird in 1 Vol. Aether gelöst und dazu 1½—2 Vol. einer gesättigten, alkoholischen Kalilösung gefügt. Das meiste Kreosol fällt dann als Kaliumsalz aus (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 57). Kocht man das Gemenge von Xylenol und Kreosol längere Zeit mit HJ (Siedep.: 127°), so wird das Kreosol in das in Wasser sehr leicht lösliche Homobrenzkatechin $C_7H_8O_2$ übergeführt (MARASSE). — Flüssig. Siedep.: 219—220°.

Methyläther $C_9H_{12}O = CH_3O.C_8H_9$. *Bildung.* Aus Xylenol, KHO, CH_3J und Holzgeist (TIEMANN, MENDELSOHN). — Flüssig. Siedep.: 220° (MENDELSOHN, Dissertation. Berlin, 1877. S. 44). Beim Kochen mit Chamäleonlösung entsteht eine Säure $CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$ (?), welche beim Schmelzen mit Kali in a-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ (Schmelzp.: 300°) übergeht.

Nitroxylenol von unbekannter Konstitution $C_8H_9NO_3 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroxylidin (erhalten durch Reduktion von Dinitro-m-Xylol) mit salpetriger Säure (PFAFF, *B.* 16, 616). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 95°. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Rothe Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (PFAFF, *B.* 16, 1136).

Methyläther $C_9H_{11}NO_3 = C_8H_8NO_3.CH_3$. Zolllange Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp.: 56—57° (PFAFF). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amidoxylenol $C_8H_{11}NO = OH.C_6H_2(NH_2)(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroxylenol (Schmelzp.: 95°) mit Zinn und Salzsäure (PFAFF, *B.* 16, 1137). — Krystalle. Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit salpetriger Säure Xylorcin $C_8H_8(OH)_2$. — $C_8H_{11}NO.HCl$. Glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

3. Im ätherischen Oel aus der Wurzel von Arnica montana findet sich der Isobuttersäureester eines **Phenols** $C_8H_{10}O$ (SIGEL, *A.* 170, 362).

4. Phenole $C_9H_{12}O$.

1. **Normalpropylphenole** $OH.C_6H_4.C_3H_7$. a. o-Derivat. *Bildung.* Aus der o-Sulfonsäure des Propylbenzols und Kali (SPICA, *B.* 12, 295). Dasselbe (?) Propylphenol entsteht bei der Einwirkung von Zink und Blattaluminium auf ein Gemenge von Phenol und Allyljodid (P. FRANKLAND, TURNER, *Soc.* 43, 357). — Siedep.: 224,6 bis 226,6° (kor.); spec. Gew. = 1,0150 bei 0°, = 0,9370 bei 100° (SPICA).

Methyläther $C_{10}H_{14}O = CH_3O.C_9H_{11}$. Siedep.: 207—209° (kor.); spec. Gew. = 0,9694 bei 0°, = 0,9168 bei 100° (S.).

b. m-Derivat. *Bildung.* Aus Isooxycuminsäure $(C_3H_7).C_6H_3(OH).CO_2H$ und koncentrirter Salzsäure bei 190° (JACOBSEN, *B.* 11, 1062). — Krystalle. Schmelzp.: 26°. Siedep.:

228° (i. D.). In Wasser spurenweise löslich; die Lösung färbt sich durch Eisenchlorid sehr schwach blau. Die alkoholische Lösung wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

c. p-Derivat. *Bildung.* Aus der p-Sulfonsäure des Propylbenzols und Kali (SPICA, *B.* 12, 295). Beim Behandeln von p-Amidopropylbenzol $C_3H_7.C_6H_4.NH_2$ mit salpetriger Säure (LOUIS, *B.* 16, 109). — Siedep.: 230—232,6° (kor.); spec. Gew. = 1,0091 bei 0°, = 0,9324 bei 100° (SPICA).

Methyläther $C_{10}H_{14}O = CH_3O.C_9H_{11}$. Siedep.: 214—215,5° (kor.); spec. Gew. = 0,9636 bei 0°, = 0,9125 bei 100° (SPICA).

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Siedep.: 243—244° (kor.); spec. Gew. = 1,0290 bei 0°, = 0,9423 bei 100° (S.).

2. **Isopropylphenole** $OH.C_6H_4.CH(CH_3)_2$. a. o-Isopropylphenol. *Bildung.* Aus der o-Sulfonsäure des Isopropylbenzols und Kali (SPICA, *J.* 1879, 760; 1880, 663). Beim Versetzen der Lösung von 10 g Cumidin [durch Glühen von amidocuminsaurem Baryum mit dem doppelten Gewichte $Ba(OH)_2$ bereitet] in 100 ccm H_2O und viel HCl, bei 0°, mit der Lösung von (1 Mol.) KNO_2 in 30 g H_2O (FILETI, *G.* 16, 114). Man lässt das Gemisch einige Stunden stehen und schüttelt dann mit Aether aus. — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei 15—16°. Bleibt leicht flüssig. Siedep.: 212—212,5° (i. D.) bei 732,5 mm von 0°; spec. Gew. = 1,01243 bei 0°/4°; 0,92765 bei 100°/4° (F.). Die wässerige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid erst violett und dann sofort grün gefärbt.

Methyläther $C_{10}H_{14}O = C_9H_{11}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 198—199° (kor.) bei 751 mm von 0° (FILETI).

Aethyläther $C_{11}H_{16}O = C_9H_{11}O.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 208,6—209,6° (kor.) bei 762,2 mm von 0°; spec. Gew. = 0,94438 bei 0°/4°; 0,85931 bei 100°/4° (FILETI). Liefert, bei der Oxydation, Salicyläthyläthersäure.

Sekundärer Phosphorsäurester $C_{18}H_{23}PO_4 = OH.PO(OC_9H_{11})_2$. *Bildung.* Beim Kochen des tertiären Phosphorsäuresters (s. u.) mit alkoholischem Kali (FILETI, *G.* 16, 130). — $Ba(C_{18}H_{22}PO_4)_2 + 6H_2O$. Sehr feine, lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Tertiärer Phosphorsäureester $C_{27}H_{33}PO_4 = PO(OC_9H_{11})_3$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_9H_{11}Br$, beim Behandeln von o-Isopropylphenol mit PBr_5 (FILETI). — Flüssig. Siedep.: 375—380° bei 280 mm. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

o-Isopropylphenolglykolsäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_3H_7.C_6H_4.OCH_2.CO_2H$. *Bildung.* Man schmilzt 12 g o-Isopropylphenol mit 20 g Chloressigsäure und fügt dann allmählich 50 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,53) hinzu (FILETI, *G.* 16, 129). — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130—131°. — Ag.Ā. Kleine, glänzende Nadeln. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

(a-)m-**Bromisopropylphenol** $C_9H_{11}BrO = C_3H_7.C_6H_3Br.OH(C_3H_7 : OH : Br = 1 : 2 : 5)$ (?). *Bildung.* Beim Eintröpfeln der Lösung von 12 g Brom in 24 g Eisessig in eine eiskalte Lösung von 10 g o-Isopropylphenol in 30 g Eisessig (FILETI, *G.* 16, 117). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 47—49°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 250°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.; scheidet sich aus diesen Lösungen meist flüssig aus.

Methyläther $C_{10}H_{13}BrO = C_9H_{10}BrO.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 250,4—251,4° (kor.) bei 740,1 mm von 0° (FILETI). Liefert, beim Behandeln mit verdünnter HNO_3, mm-Dibromsalicylmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_2Br_2.CO_2H$ (Schmelzp.: 193—194°) und Bromnitrosalicylmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$ (Schmelzp.: 153—154°).

a-**Dibromisopropylphenol** $C_9H_{10}Br_2O = C_3H_7.C_6H_2Br_2.OH(C_3H_7 : OH : Br_2 = 1 : 2 : 3 : 5)$ (?). *Bildung.* Wie das Monobromderivat (FILETI, *G.* 16, 119). — Bleibt bei —30° flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Liefert mit HNO_3 Bromnitroisopropylphenol.

Methyläther $C_{10}H_{12}Br_2O = C_9H_9Br_2O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 278—280° (FILETI). Liefert mit verdünnter HNO_3: mm-Dibromsalicylmethyläthersäure (Schmelzp.: 193—194°).

Nitroisopropylphenol $C_9H_{11}NO_3 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).OH$. a. v-Derivat ($CH_3 : OH : NO_2 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Entsteht, neben dem a-Derivat, beim allmählichen Vermischen der eiskalten Lösungen von 1 Thl. (1 Mol.) o-Isopropylphenol in 3 Thln. Eisessig und (1 Mol.) Salpetersäure, verdünnt mit dem dreifachen Gewichte Eisessig (FILETI, *G.* 16, 121). Man verdünnt mit Wasser und destillirt das Gemenge im Dampfstrome; das v-Derivat destillirt allein über. — Gelbes Oel. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

b. a-Derivat. *Bildung.* Siehe das v-Derivat (FILETI). — Kurze Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 86°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird nicht gefärbt durch Eisenchlorid.

Bromnitroisopropylphenol $C_9H_{10}BrNO_3 = C_3H_7.C_6H_2Br(NO_2).OH$. a. α-Derivat ($C_3H_7:OH:NO_2:Br = 1:2:3:5$). *Bildung.* Durch Vermischen der eisessigsauren Lösungen von (1 Mol.) (α-)m-Bromisopropylphenol und HNO_3 (FILETI, *G.* 16, 123). — Hellgelbe, lange, feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 33°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

b. β-Derivat ($C_3H_7:OH:Br:NO_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Durch Vermischen der eisessigsauren Lösungen von a-Nitroisopropylphenol und Brom; beim Behandeln von Dibromisopropylphenol, gelöst in 10 Vol. Eisessig, mit HNO_3 (FILETI). — Perlmutterglänzende Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 87—88°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

b. p-Isopropylphenol (Cumophenol). *Bildung.* Aus der p-Sulfonsäure des Cuminsäurecumols (Isopropylbenzol) und Kali (PATERNÒ, SPICA, *J.* 1876, 455). Beim Erhitzen von Cumophenolcarbonsäure ($CO_2H:C_3H_7:OH = 1:3:6$) mit konc. HCl auf 180° (JESURUN, *B.* 19, 1416). — Schmelzp.: 61°. Siedep.: 228,2—229,2° (kor.). $FeCl_3$ färbt die wässerige Lösung schwach bläulich und die alkoholische Lösung grün.

Methyläther $C_{10}H_{14}O = CH_3O.C_9H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 212—213°; spec. Gew. = 0,962 bei 0° (P., SP.). Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch etwas Anissäure.

Aethyläther $C_{11}H_{16}O = C_2H_5O.C_9H_{11}$. Siedep.: 244—245°; spec. Gew. = 1,026 bei 0° (P., SP.). Liefert bei der Oxydation p-Oxybenzoësäureäthyläther (SPICA, *J.* 1879, 760).

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Siedep.: 244° (kor.) bei 756 mm; spec. Gew. = 1,026 bei 0° (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 84).

Cumophenolglykolsäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_3H_7.C_6H_4.OCH_2.CO_2H$. Schmelzp.: 81° (SPICA, *J.* 1880, 663). Das Hg-, Au- und Pt-Salz sind schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

3. p-**Methyläthylphenol** $CH_3.C_6H_3(C_2H_5).OH$. *Bildung.* Beim Schmelzen von p-methyläthylbenzolsulfonsaurem Kalium mit Kali (MAZZARA, *J.* 1880, 663). — Flüssig. Siedep.: 215°. Erstarrt nicht im Kältegemisch.

4. **Cumenol** $OH.C_6H_2(CH_3)_3$. a. s-Cumenol (Pseudocumenol) ($CH_3:CH_3:CH_3:OH = 1:2:4:5$). *Bildung.* Aus pseudocumolsulfonsaurem Kalium und Kali (REUTER, *B.* 11, 29). Beim Behandeln von salzsaurem Amidopseudocumol mit salpetriger Säure (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 885). Man verwendet hierbei stark verdünnte Lösungen und zerlegt das gebildete Diazosalz sehr langsam durch Kochen (AUWERS, *B.* 17, 2976). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 69°; Siedep.: 240° (REUTER). Schmelzp.: 73°; Siedep.: 232° (A.). Verbrennungswärme = 1191,45 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 319). Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt bei anhaltendem Schmelzen mit Kali s-Oxy-p-Xylylsäure ($CO_2H:OH:CH_3:CH_3 = 1:2:4:5$). Liefert mit Chloroform und Kali die Verbindung $C_{10}H_{12}Cl_2O$ (s. den Aldehyd $C_{10}H_{12}O_2$), neben dem Aldehyd $C_{10}H_{12}O_2$. Ebenso entstehen mit Bromoform und Kali die Verbindung $C_{10}H_{12}Br_2O$ und der Aldehyd $C_{10}H_{12}O_2$.

Methyläther $C_{10}H_{14}O = C_9H_{11}O.CH_3$ *Bildung.* Beim Behandeln von Amidopseudocumol mit salpetriger Säure, in Gegenwart von Holzgeist (HOFMANN, *B.* 17, 1918). — Flüssig. Siedep.: 213—214° (H.); 209—211° (AUWERS, *B.* 18, 2657).

Aethyläther $C_{11}H_{16}O = C_9H_{11}O.C_2H_5$. *Bildung.* Wie der Methyläther (HOFMANN, *B.* 17, 1918). — Flüssig. Siedep.: 223—224° (HOFMANN); 212—213° (HALLER, *B.* 17, 1887).

Isoamyläther $C_{14}H_{22}O = C_9H_{11}O.C_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 265—266° (HOFMANN, *B.* 17, 1919).

Brompseudocumenol $C_9H_{11}BrO = OH.C_6HBr(CH_3)_3$. *Bildung.* Durch Bromiren von Pseudocumenol in essigsaurer Lösung. — Lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 32° (REUTER); 35° (AUWERS, *B.* 18, 2657). Siedet bei etwa 250° unter theilweiser Zersetzung (REUTER). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dibrompseudocumenol $C_9H_{10}Br_2O = OH.C_6Br_2(CH_3)_3$. Grofse Nadeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 149—150° (R.). Mäfsig löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Aether (AUWERS, *B.* 18, 2657).

Methyläther $C_{10}H_{12}Br_2O = C_9H_9Br_2O.CH_3$. *Bildung.* Aus Pseudocumenolmethyläther und Brom oder aus Dibrompseudocumenol, CH_3J und Kali (AUWERS, *B.* 18, 2657). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

m-**Nitropseudocumenol** $C_9H_{11}NO_3 = C_6(CH_3.CH_3.NO_2CH_3.OH.H)$. *Bildung.* Das Nitrat entsteht beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Pseudocumenol in 6 Thle. gut gekühlte, rauchende Salpetersäure (AUWERS, *B.* 17, 2979). Man verdunstet das Nitrat mit Alkohol auf dem Wasserbade und destillirt den Rückstand mit Wasserdampf, wobei

Nitrocumenol übergeht (A., *B.* 18, 2658). — Lange, rothgelbe, fettglänzende Prismen und Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 48°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Verbindet sich direkt mit Salpetersäure.

Das Nitrat $NO_3.C_9H_{11}NO_2$ krystallisirt aus Aether in stark glänzenden, rhombischen Tafeln und Prismen, die bei 84° unter Zersetzung schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$. Löst sich in Alkalien unter Zersetsung; mit koncentrirtem, alkoholischem Ammoniak entsteht Dinitropseudocumenol. Schon beim Erwärmen mit Wasser auf 40° wird salpetrige Säure abgespalten.

Methyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = C_9H_{10}NO_3.CH_3$. *Bildung.* Aus Nitrocumenol, Kali und CH_3J (Auwers, *B.* 18, 2659). — Grofse Prismen und rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 41—42°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Dinitropseudocumenol $C_9H_{10}N_2O_5 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.OH$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von 1 g Nitropseudocumenolnitrat mit 5—10 ccm koncentrirtem, alkoholischem Ammoniak (Auwers, *B.* 17, 2981; 18, 2659). Man versetzt die ausgeschiedenen Krystalle mit einigen Tropfen Salzsäure und krystallisirt sie dann aus Alkohol um. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 112°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol. Unzersetzt löslich in wässerigem Alkali mit tiefrother Farbe.

Amidopseudocumenol $C_9H_{13}NO = OH.C_6H(CH_3)_3.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Anilin, beim Behandeln von Benzolazocumenol mit Sn + HCl (Liebermann, Kostanecki, *B.* 17, 886). Beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Nitropseudocumenolnitrat mit Zinn und Salzsäure (Auwers, *B.* 17, 2980). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 166—167° (L., K.); 164—165° (A.). Löst sich in salpetrige Säure haltigem Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Das salzsaure Salz wird durch Eisenchlorid vorübergehend roth gefärbt.

Diacetylderivat $C_{13}H_{17}NO_3 = C_2H_3O_2.C_6H(CH_3)_3.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Durch Behandeln von Amidopseudocumenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L., K., *B.* 17, 886). Das Produkt wird mit Wasser, dann mit wenig Ligroïn gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 184—186°. Sublimirt leicht.

b. a-Cumenol ($CH_3:CH_3:CH_3:OH = 1:2:4:6$). *Bildung.* Aus dem entsprechenden Cumidin $(CH_3)_3.C_6H_2.NH_2$ mit salpetriger Säure (Edler, *B.* 18, 630). Beim Schmelzen von a-Pseudocumolsulfonsäure mit Kali (Jacobsen, *B.* 19, 1219). — Haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95°; Siedep.: 230—231° (i. D. (J.).

Dibromcumenol $C_9H_{10}Br_2O = C_6(CH_3.CH_3.Br.CH_3.Br.OH)$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° (Edler, *B.* 18, 630; Jacobsen, *B.* 19, 1220).

c. Xylocumenol $(CH_3)_3.C_6H_2.OH$. *Bildung.* Aus Xylocumidinsulfat und KNO_2 (Engel, *B.* 18, 2230). — Flüssig. Siedep.: 216—218°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

d. Mesitol $OH.C_6H_2(CH_3)_3$ ($CH_3:CH_3:CH_3:OH = 1:3:5:6$). *Bildung.* Aus Mesidin $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2$ und salpetriger Säure (Biedermann, Ledoux, *B.* 8, 59); beim Schmelzen von mesitylensulfonsaurem Kalium mit Kali (B., L., *B.* 8, 250; Jacobsen, *A.* 195, 268). — Krystalle. Schmelzp.: 68—69°. Siedep.: 219,5° (i. D.) (J.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in NH_3 und Alkalicarbonaten. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt, beim Schmelzen mit Aetzkali, o- und wenig p-Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$.

Methyläther $C_{10}H_{14}O = CH_3O.C_9H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 200—203° (B., L., *B.* 8, 60).

Brommesitol $C_9H_{11}BrO = OH.C_6HBr(CH_3)_3$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° (B., L.).

Dibrommesitol $C_9H_{10}Br_2O = OH.C_6Br_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus Mesitol, Brom, Eisessig und etwas Jod. Bei Anwendung von Mesitol und feuchtem Brom entsteht Dibrom-m-Xylolchinon $C_8H_6Br_2O_2$ (Jacobsen). — Dibrommesitol bildet Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 150°.

Nitromesitol $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H(NO_2)(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von schwefelsaurem Nitromesidin mit (1 Mol.) Natriumnitrit und Kochen der Lösung mit verd. H_2SO_4 (Knecht, *A.* 215, 98). — Glänzende gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 64°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in kaltem Wasser.

Amidomesitol $C_9H_{13}NO = OH.C_6H(NH_2)(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitromesitol mit Sn und HCl (Knecht). — Leicht verharzende Krystalle. Liefert mit HNO_2 Mesorcin $C_9H_{10}(OH)_2$ — $C_9H_{13}NO.HCl$. Nadeln.

e. Hemellithenol ($CH_3:CH_3:CH_3:OH = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Schmelzen des Natriumsalzes der v-Trimethylbenzolsulfonsäure mit KOH (Jacobsen, *B.* 19, 2518). — Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 81°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

5. Phenole $C_{10}H_{14}O$.

1. **p-Isobutylphenol** $C_4H_9.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von salzsaurem Amidoisobutylbenzol mit Natriumnitrit (STUDER, *A.* 211, 242). Beim Erwärmen eines Gemenges von 10 Thln. Phenol, 8 Thln. Isobutylalkohol und 24 Thln. geschmolzenem Chlorzink auf 180° (LIEBMANN, *B.* 14, 1842; 15, 150). — Atlasglänzende Nadeln (aus Wasser). Riecht sehr schwach, aber angenehm. Schmelzp.: 99°; Siedep.: 231° (ST.). Schmelzp.: 97,5—98°; Siedep.: 236—238° (L.). Riecht wie Thymol. Zerfällt beim Erhitzen mit P_2O_5 in Isobutylen und Phenol.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = CH_3O.C_{10}H_{13}$. Flüssig. Siedep.: 215,5°; spec. Gew. = 0,9368 bei 27° (STUDER).

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_2H_5O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 241—242° (LIEBMANN, *B.* 15, 1991).

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Flüssig. Siedep.: 245°; spec. Gew. = 0,999 bei 24° (STUDER).

Triphenisobutylphosphat $C_{30}H_{39}PO_4 = PO(OC_{10}H_{13})_3$. *Bildung.* Aus Isobutylphenol und $POCl_3$ (KREYSLER, *B.* 18, 1700). — Flüssig. Destillirt im Vakuum unzersetzt. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroïn.

Tetraphenisobutylsilikat $C_{40}H_{52}SiO_4 = Si(OC_{10}H_{13})_4$. *Bildung.* Aus Isobutylphenol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1692). — Flüssig. Siedep.: 380° bei 120 mm Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

Dinitroisobutylphenol $C_{10}H_{12}N_2O_5 = C_4H_9.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer essigsauren Lösung von Isobutylphenol mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (STUDER). — Lange, schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°.

2. **Phenol** $C_6H_5.C_4H_8.OH$ (?). **Amidophenol** $C_{10}H_{12}(NH_2)(OH)$. *Bildung.* Bei der Reduktion des Additionsproduktes $C_{10}H_{12}.N_2O_3$ von N_2O_3 an Phenylbutylen (TÖNNIES, *B.* 11, 1512). — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. — $(C_{10}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$.

3. **Thymol** (p-Propyl-m-Kresol) $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$ ($CH_3 : OH : C_3H_7$ = 1 : 3 : 4). *Vorkommen.* Im Thymianöl (durch Destillation des frischen Krautes von Thymus vulgaris mit Wasser), neben Thymen $C_{10}H_{16}$ (DOVERI, *A.* 64, 374) und Cymol $C_{10}H_{14}$ (LALLEMAND, *A. ch.* [3] 49, 148). Neben Cymol und einem Terpen $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 172—175°), im Oele der Samen von Ptychotis ajowan (einer ostindischen Umbellifere) (HAINES, *J.* 1856, 622; H. MÜLLER, *B.* 2, 130); die Samen geben bei der Destillation mit Wasser 5—6% Oel (STENHOUSE, *A.* 98, 307). Im ätherischen Oel von Monarda punctata, das ganz wie das Thymianöl zusammengesetzt ist (ARPPE, *A.* 58, 41). Neben wenig Carvacrol im Oele von Thymus Serpyllum (JAHNS, *B.* 15, 819). Im Quendelöl (FEBVE, *J.* 1881, 1028). — *Bildung.* Beim Behandeln von Cymidin $C_3H_7.C_6H_2(NH_2).CH_3$ [aus Nitrocymylenchlorid $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHCl_2$ dargestellt] mit salpetriger Säure (WIDMANN, *B.* 15, 170). — *Darstellung.* Man schüttelt Thymianöl mit Natronlauge, hebt das ungelöste Thymen u. s. w. ab und fällt die Lösung mit Salzsäure. Das gefällte Thymol wird aus Eisessig umkrystallisirt. — Krystallisirt monoklin (MILLER, *A.* 93, 269) oder hexagonal (MILLER, *A.* 98, 310). Schmelzp.: 50° (MENSCHUTKIN, *Ж.* 10, 387); 51,5° (STOHMANN). Siedep.: 222° (STENHOUSE), 230° (LALLEMAND). Riecht schwach nach Thymian. Spec. Gew. = 0,939° bei 25,5 (im flüssigen Zustande HAINES), = 1,069 bei gewöhnlicher Temperatur (RÜDORFF, *B.* 12, 252); 1,032 (SCHRÖDER, *B.* 14, 2517). Spec. Gew. = bei t° (im flüssigen Zustande) = 0,94994 — 0,000 732 69 (t — 49,3) — 0,000 001 739 (t — 49,3)² (R. SCHIFF, *A.* 223, 260). Spec. Gew. = 0,96895 bei 24,4/4°; 0,92838 bei 77,3°/4°; Brechungsvermögen; NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84. Erstarrungswärme bei 17° = — 3,77 Cal.: Verbrennungswärme (flüssig) 1353,75 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 320). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig; löslich in etwa 333 Thln. Wasser (LALLEMAND). Zerfällt mit P_2O_5 in Propylen C_3H_6 und m-Kresol $CH_3.C_6H_4(OH)$. Bei der Destillation des Aluminiumsalzes $Al(OC_{10}H_{13})_3$ werden ebenfalls Propylen und m-Kresol erhalten und daneben m-Kresyläther $(C_7H_7)_2O$ und die Verbindung $C_{15}H_{14}O$ (siehe m-Kresol) (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 11). Mit P_2S_5 entsteht Cymol p-C_3H_7.$C_6H_4(CH_3)$ (FITTICA, *A.* 172, 305). PCl_3 liefert Chlorcymol $C_{10}H_{13}Cl$. Beim Destilliren von Thymol mit Braunstein und verd. H_2SO_4 entsteht Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$. Wird von neutralen Eisenoxydlösungen zu Dithymol $C_{20}H_{24}(OH)_2$ oxydirt. Saure Eisenlösungen wirken nicht ein. Beim Schmelzen mit Kali werden 4 Säuren gebildet: Oxybenzoësäure $C_7H_6O_3$, Oxyterephtalsäure $C_8H_6O_5$, Thymooxycuminsäure $C_{10}H_{12}O_3$ und eine zweibasische Säure $C_{10}H_{10}O_5$ (BARTH, *B.* 11, 1571). Thymooxyaminsäure entsteht auch bei der Oxydation von thymylschwefelsaurem oder thymylphosphorsaurem Kalium mit alkalischer Chamäleonlösung. Bei anhaltendem Erhitzen mit Chlorjod zerfällt Thymol in Perchlorbenzol, CCl_4 und C_2Cl_6 (RUOFF).

Reaktionen des Thymols (ROBBERT, *J. Th.* 1881, 109). Eine wässerige Thymollösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt und giebt mit Bromwasser nur eine milchige

Trübung. Versetzt man eine wässerige Thymollösung erst mit $^1/_2$ Vol. Eisessig und dann mit 1 Vol. Vitriolöl und erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit rothviolett. Diese äufserst empfindliche Reaktion gelingt übrigens nur bei Abwesenheit von Substanzen, welche von Vitriolöl zersetzt und gefärbt werden. Die rothe Lösung zeigt ein breites Absorptionsband bei E und ein schwächeres und schmäleres bei D (spektralanalytischer Nachweis von Thymol) (WOLFF, *Fr.* 22, 96). Reaktionen des Thymols: HIRSCHSOHN, *Fr.* 22, 574.

$Na.C_{10}H_{13}O$. — Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit $Hg(NO_3)_2$ einen violettgrünen Niederschag $C_{10}H_{13}.Hg(OH)$ (LALLEMAND). — $Al(C_{10}H_{13}O)_3$ (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9).

Thymolchloral $C_{10}H_{14}O.C_2HCl_3O$. Schmelzp.: 130—134° (MAZZARA, *G.* 13, 272).

Methyläther $C_{11}H_{16}O = CH_3O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 205° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 43); 216,7° (PATERNÒ, *Bl.* 25, 32). Spec. Gew. = 0,954 bei 0° (P.), = 0,941 bei 18° (E., L.).

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_2H_5O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 222° (JUNGFLEISCH, *Z.* 1865, 532). Zerfällt bei 360—400° allmählich in Thymol und Aethylen (BAMBERGER, *B.* 19, 1820).

Isoamyläther $C_{15}H_{24}O = C_5H_{11}O.C_{10}H_{13}$. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 238—243°.

Aethylenäther $C_{22}H_{30}O_2 = C_2H_4(OC_{10}H_{13})_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Thymol mit alkoholischem Kali und Aethylenbromid (PATERNÒ, *Bl.* 25, 32). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 99°.

Thymolphosphorsäure $C_{10}H_{15}PO_4 = (OH)_2.PO.OC_{10}H_{13}$. *Bildung.* Durch Erwärmen des Chlorids $Cl_2PO_2.C_{10}H_{13}$ (s. u.) mit Wasser (DISCALZO, *G.* 15, 279). — Flüssig. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in Thymol und HPO_3. — $Ba.C_{10}H_{13}PO_4 + 4H_2O$. Blättchen. Mäfsig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Zerfällt in der Wärme leicht in Thymol und Baryumphosphat.

Chlorid $Cl_2.PO_2.C_{10}H_{13}$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von (1 Mol.) Thymol mit (1 Mol.) $POCl_3$ (DISCALZO, *G.* 15, 278). Man destillirt das Produkt im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 246—249° bei 300 mm. Destillirt an der Luft nicht ganz unzersetzt bei 280—285°.

Dithymylphosphorsäure $C_{20}H_{27}PO_4 = OH.PO(OC_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Durch Behandeln des Chlorids $Cl.PO(OC_{10}H_{13})_2$ (s. u.) mit Wasser (KREYSLER, *B.* 18, 1705; DISCALZO, *G.* 15, 280). Aus Trithymylphosphat $PO_4(C_{10}H_{13})_3$ und alkoholischem Kali (DISCALZO). — Unlöslich in Wasser, wenig löslich in NH_3, leicht in Soda. — $Na.C_{20}H_{26}PO_4$ (KREYSLER, *B.* 18, 1705). Nadeln, schmilzt bei 74°; löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Sehr feine Nadeln. Schmeckt sehr bitter. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 0,197 Thln. Salz. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{20}H_{26}ClPO_3 = ClPO(OC_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von (2 Mol.) Thymol mit (1 Mol.) $POCl_3$. Das Produkt wird im Vakuum destillirt (DISCALZO, *G.* 15, 280). — Flüssig. Siedep.: 330—340° bei 320 mm.

Trithymylphosphat $PO_4(C_{10}H_{13})_3$. *Bildung.* Aus (4 Mol.) Thymol und (1 Mol.) PCl_5 (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 44). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 59°.

Tetrathymylsilikat $C_{40}H_{52}SiO_4 = Si(OC_{10}H_{13})_4$. *Bildung.* Aus Thymol und $SiCl_4$ (HERTKORN, *B.* 18, 1693). — Lange Prismen (aus $CHCl_3$ oder CS_2). Schmelzp.: 47—48°; Siedep.: 450°; 340—345° bei 69,5 mm. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Flüssig. Siedep.: 244,7° bei 757,4 mm; spec. Gew. = 1,009 bei 0° (PATERNÒ, *Bl.* 25, 32).

Carbonat $C_{21}H_{26}O_3 = CO_3(C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von $CO.Cl_2$ in eine wässerige Lösung von Thymolnatrium (A. RICHTER, *J. pr.* [2] 27, 505). — Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 48°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 170—180°, in Thymol und Natriumcarbonat. Beim Erhitzen mit Phenolnatrium auf 180—190° entstehen Thymol und etwas Salicylsäure.

Carbamat $C_{11}H_{15}NO_2 = NH_2.CO_2.C_{10}H_{13}$. Beim Einleiten von NH_3 in eine ätherische Lösung von Chlorameisensäure-Phenylester (gebildet durch Einleiten von $COCl_2$ in eine wässerige Lösung von Thymolnatrium) (A. RICHTER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol. Wird durch siedendes Wasser verseift.

Aethylthymylcarbonat $C_{13}H_{18}O_3 = C_2H_5O.CO_2.C_{10}H_{13}$. *Darstellung.* Man übergiefst Thymolnatrium (dargestellt durch Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Thymol und Natron im Wasserstoffstrome, schliefslich auf 200°) mit überschüssigem Chlorameisensäureester (A. RICHTER, *J. pr.* [2] 27, 504). — Fast geruchlose Flüssigkeit. Siedep.: 259—262°. Mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. Liefert, beim Erhitzen mit festem Phenolnatrium auf 200°: Thymol, Phenetol und Natriumsalicylat. $(C_{10}H_{13})CO_3(C_2H_5) + 2C_6H_5O.Na = C_{10}H_{14}O + C_6H_5O.C_2H_5 + C_7H_4O_3.Na_2$.

Dithymylcarbonat $C_{21}H_{26}O_3 = CO_3(C_{10}H_{13})_2$. *Bildung.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Aethylthymylcarbonat auf 300° (BENDER, *B.* 19, 2268). — Schmelzp.: 60°.

Thymoxylessigsäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_{10}H_{13}O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen von 15 g geschmolzenem Thymol mit 10 g Chloressigsäure und 30 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,34) (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 159). — Lange Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 148°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Destillirt nicht ganz unzersetzt.

Salze: SPICA, *G.* 10, 342. — $Ba.(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 2H_2O$. Prismen. — $Pb.\bar{A}_2$. Käsiger Niederschlag, der beim Trocknen gummiartig wird und sich oberhalb 100° zersetzt. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Mäfsig löslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_{12}H_{15}O_3.C_2H_5$. Bleibt bei 0° flüssig. Siedep.: 290° (SPICA).

Amid $C_{12}H_{15}O_2.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Aethylester mit NH_3 (SPICA). — Schmelzp.: 96—97°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

α-Thymoxylpropionsäure $C_{13}H_{18}O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_3H_7}\!\!>\!C_6H_3.O.CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CO_2H}$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 150 g Kalilösung (von 50 %) in ein Gemisch von 20 g Thymol und 20 g α-Chlorpropionsäure ein (SCICHILONE, *G.* 12, 50). — Nadeln. Schmelzp.: 48°. — Das Baryumsalz ist ein amorphes, in Wasser äufsert lösliches Pulver. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher, pulveriger Niederschlag.

Trichlorthymol $C_{10}H_{11}Cl_3O = C_3H_7.C_6Cl_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Thymol (LALLEMAND). — Schiefrhombische Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 61°. Zersetzt sich gegen 180°. Wenig löslich in Alkohol. Geht beim Erwärmen mit konc. H_2SO_4 auf 100° in eine isomere Modification über, die bei 45° schmilzt und bei 250° ohne Zersetzung überdestillirt.

Pentachlorthymol $C_{10}H_9Cl_5O$ (oder wahrscheinlicher $C_{10}H_{11}Cl_5O$ und ist dann ein Chloradditionsprodukt des Trichlorthymols). *Bildung.* Bei anhaltender Einwirkung von Chlor auf Thymol, am Lichte (LALLEMAND). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Zerfällt bei 200° in HCl, Propylen C_3H_6 und Trichlorkresol $C_7H_5Cl_3O$.

Mono- und **Dibromthymol** entstehen beim Versetzen einer Lösung von Thymolsulfonsäure mit Brom (ARMSTONG, THORPE, *J.* 1876, 453).

Pentabromthymol $C_{10}H_9Br_5O(?)$. *Bildung.* Aus Thymol und überschüssigem Brom, an der Sonne (LALLEMAND).

Nitrosothymol (Thymochinonoxim) $C_{10}H_{13}NO_2$ =

```
        CO
       /  \
     HC    C.C3H7
  CH3.C    CH
       \  /
      C:N.OH
```

Bildung. Aus Thymol und HNO_2 (R. SCHIFF, *B.* 8, 1500). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Thymochinon mit salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 17, 2061). — *Darstellung.* 40 g Thymol werden in 27 g verdünnter Kalilauge gelöst, dazu die Lösung von 40 g Kaliumnitrit in 18—20 l Wasser gegeben und endlich 60 g konc. H_2SO_4, gelöst in 1 l Wasser, zugegossen. Den Niederschlag krystallisirt man aus Benzol um, löst ihn dann in Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt aus $CHCl_3$ um (R. SCHIFF, *B.* 8, 1500). LIEBERMANN, ILINSKI (*B.* 18, 3194) versetzen die Lösung von 25 g $NaNO_2$ in 9 l H_2O mit der Lösung von 75 g H_2SO_4 in 1 l H_2O und dann mit der Lösung von 50 g Thymol in ½ l H_2O und 35 g KOH. — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmilzt, bei langsamem Erhitzen, unter geringer Zersetzung bei 155—156°, und bei raschem Erhitzen bei 160—162° (WIDMANN, *B.* 15, 171; LIEBERMANN, *B.* 10, 78). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Aether. Löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe. Die Alkalisalze werden durch CO_2 zerlegt. Wird von einem Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Aetzkali zu Nitrothymol oxydirt. Mit konc. HNO_3 entsteht Dinitrothymol. Leitet man salpetrige Säure in die, mit HCl versetzte, ätherische Lösung, so wird salzsaures Diazothymol gefällt. Mit Zinn und Salzsäure erhält man Amidothymol (vgl. LIEBERMANN, *B.* 10, 77). Kalte rauchende Salzsäure bewirkt allmählich Spaltung in Dichlorthymochinon und Chloramidothymol (SUTKOWSKI, *B.* 19, 2315). $2C_{10}H_{13}NO_2 + 5HCl = C_{10}H_{10}Cl_2O_2 + OH.C_{10}H_{11}Cl(NH_2).HCl + NH_4Cl + H_2O$.

Nitrothymol $C_{10}H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)(CH_3).OH$ ($CH_3 : NO_2 = 1:2$). *Bildung.* Aus Nitrosothymol mit rothem Blutlaugensalz und Kali (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). Beim Erwärmen einer wässerigen Thymolsulfonsäurelösung mit Salpetersäure auf höchstens 50° (Darstellung: LIEBERMANN, *B.* 10, 612). — Sehr dünne, bläulich fluorescirende Nadeln

(aus Ligroïn). Schmelzp.: 137° (SCH.), 140° (L.). — Das Ammoniak- und das Kaliumsalz sind sehr leicht löslich in Wasser.

Dinitrothymol $C_{10}H_{12}N_2O_5 = C_3H_7.C_6H(NO_2)_2(CH_3).OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von Thymolsulfonsäure mit Salpetersäure (LALLEMAND). Durch Behandeln von Nitrosothymol mit koncentrirter Salpetersäure (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). — *Darstellung.* Man verfährt nach LALLEMAND; löst das rohe, ölige Dinitrothymol in NH_3 und zerlegt das auskrystallisirende Ammoniaksalz durch eine Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 261). — Krystallisirt. Schmelzp.: 55° (LALLEMAND). Sehr wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol oder Aether. Mit PCl_5 entsteht Chlordinitrocymol $C_{10}H_{11}Cl(NO_2)_2$.

Salze: LIEBERMANN, *B.* 10, 611. — $K.C_{10}H_{11}N_2O_5$. Lange, gelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser (LALLEMAND). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Sehr leicht löslich in verdünntem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orangerothe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (E., L.). — $Ag.\bar{A}$. Citronengelber Niederschlag.

Aethyläther $C_{12}H_{16}N_2O_5 = C_2H_5O.C_{10}H_{11}(NO_2)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz mit Alkohol und Aethyljodid bei 140—150° (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* 10, 1218). — Monokline (?) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 52—53°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Trinitrothymol $C_{10}H_{11}N_3O_7 = C_3H_7.C_6(NO_2)_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Dinitrothymol mit Salpeterschwefelsäure (LALLEMAND). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 111°.

Methyläther $C_{11}H_{13}N_3O_7 = CH_3O.C_{10}H_{10}(NO_2)_3$. *Darstellung.* Man löst Thymolmethyläther in koncentrirter H_2SO_4 und tröpfelt die Lösung in rauchende Salpetersäure (ATCHERLEY, *Z.* 1871, 415). — Gelbliche Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in siedendem Wasser.

Bromnitrosothymol $C_{10}H_{12}BrNO_2 = C_3H_7.C_6HBr(NO)(CH_3).OH$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Nitrosothymol (MAZZARA, DISCALZO, *G.* 16, 196). — Goldglänzende, lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 135°.

Bromnitrothymol $C_{10}H_{12}BrNO_3 = C_3H_7.C_6HBr(NO_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus Nitrothymol (dargestellt aus Nitrosothymol mit rothem Blutlaugensalz und Kali), gelöst in Eisessig und Brom (M., D., *G.* 16, 196). — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 100—101°.

Amidothymol $C_{10}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_2(NH_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus Nitrosothymol mit Zinn und Salzsäure (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). — Sehr unbeständig. Bräunt sich rasch. Die salzsaure Lösung giebt mit Chlorkalk Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$, mit Brom aber quantitativ Thymochinon (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 172). Beim Erhitzen mit Chloranil und Eisessig entsteht ein rother Farbstoff $C_{30}H_{38}N_2O_3$ (SUTKOWSKI, *B.* 19, 2316). — $C_{10}H_{13}(NH_2)O.HCl$. Kleine Krystalle. Zersetzt sich bei 210—215° unter Braunfärbung.

Chloramidothymol $C_{10}H_{14}ClNO = C_3H_7.C_6HCl(NH_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht, neben gechlortem Thymochinon, beim Erwärmen von Thymochinonchlorimid mit 4—5 Vol. rauchender Salzsäure (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 175). $C_{10}H_{12}NClO + 3HCl = C_{10}H_{14}ClNO.HCl + Cl_2$. Das ausgeschiedene Salz wird, durch Aether, von den beigemengten Chlorthymochinonen befreit. Beim Stehen von Nitrosothymol mit konc. HCl (SUTKOWSKI, *B.* 19, 2315). — Grofse Nadeln oder Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 100,5° (A.); 102—103° (S.). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether. Löst sich leicht in kohlensauren Alkalien mit grüner Farbe. Verändert sich sehr leicht an der Luft. Erzeugt in salzsaurer Lösung, mit Chlorkalk, Chlorthymochinonchlorimid. Beim Erhitzen mit Chloranil und Eisessig entsteht ein rother Farbstoff $C_{30}H_{35}Cl_3N_2O_3$ (SUTKOWSKI). — $C_{10}H_{14}ClNO.HCl$. Nadeln oder Prismen; löslich in Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure gefällt. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt in Nadeln.

Bromamidothymol $C_{10}H_{14}BrNO = C_3H_7.C_6HBr(NH_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht, neben Bromthymochinon, beim Erwärmen von Thymochinonchlorimid mit mäfsig starker Bromwasserstoffsäure (ANDRESEN). — Lange Prismen (aus heifsem Wasser). Färbt sich an der Luft rasch intensiv violett. — $C_{10}H_{14}BrNO.HBr$. Nadeln; löslich in Wasser und Alkohol.

Dasselbe (?) Bromamidothymol entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Bromnitrothymol mit Zinkstaub und HCl (MAZZARA, DISCALZO, *G.* 16, 196). — Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt gegen 90°. Liefert mit salpetriger Säure ein bei 48° schmelzendes Bromthymochinon.

Thymolfarbstoff $C_{30}H_{38}N_2O_4$. *Bildung.* Man mischt 10 g Thymol mit 30 g konc. H_2SO_4 und giebt 40 g einer Lösung von salpetriger Säure in konc. H_2SO_4 hinzu (S. 437)

(LIEBERMANN, *B.* 7, 1100). $3C_{10}H_{14}O + 2NHO_2 = C_{30}H_{38}N_2O_4 + 3H_2O$. — Violettes Harz. Löslich in Alkohol mit violettrother Farbe.

Farbstoff aus Thymol, Glycerin und H_2SO_4 (Thymolglycereïn): REICHL, *J.* 1880, 621.

Amidothymolsulfonsäure $C_{10}H_{15}NSO_4 = C_3H_7.C_6H(NH_2)(SO_3H)(CH_3).OH$. *Bildung.* Entsteht, neben einem anderen krystallisirten Körper, beim Uebergiefsen von Thymochinonchlorimid $C_{10}H_{12}ClNO$ mit einer konc. Natriumdisulfitlösung (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 23, 193). — Lange Nadeln oder Prismen.

2. **Cymophenol** (Carvakrol) $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$ ($CH_3:OH:C_3H_7 = 1:2:4$). *Vorkommen.* Im ätherischen Oel von Origanum hirtum (JAHNS, *J.* 1879, 942). Neben Cymol und Terpen im Pfefferkrautöl (von Satureja hortensis) (JAHNS, *B.* 15, 816) und von S. montana (HALLER, *Bl.* 37, 411). Findet sich in geringer Menge, neben Phenol, im Oele von Thymus Serpyllum (JAHNS). — *Bildung.* Aus Cymolsulfonsäure und Kali (POTT, *B.* 2, 121; H. MÜLLER, *B.* 2, 130). Bei längerem Kochen von 5 Thln. Campher mit 1 Thl. Jod (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 934; vgl. CLAUS, *J. pr.* 25, 264; SCHWEIZER, *J. pr.* 26, 118). $C_{10}H_{16}O + J_2 = C_{10}H_{14}O + 2HJ$. Aus Bromcampher $C_{10}H_{15}BrO$ und $ZnCl_2$ (R. SCHIFF, *B.* 13, 1408). Beim Erhitzen von Carvol (Kümmelöl) $C_{10}H_{14}O$ mit glasiger Phosphorsäure oder mit Kalihydrat (VÖLCKEL, *A.* 85, 246; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 1088). — *Darstellung.* Cymolsulfonsaures Natrium wird mit 3 Thln. Aetzkali gelinde geschmolzen. Man übersättigt mit Salzsäure, schüttelt mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung die organischen Säuren durch Schütteln mit Sodalösung (JACOBSEN, *B.* 11, 1060). — Durch Schütteln von Origanumöl mit 10procentiger Natronlauge. Wird dieser Lösung durch Aether völlig entzogen (Trennung des Carvakrols von anderen Phenolen) (JAHNS). — Aus Carvol und 4% $POCl_3$ (KREYSLER, *B.* 18, 1704). — Man kocht 3—4 Stunden lang ein Gemisch aus 50 g Carvol, 50 g käuflichem Kümmelöl und 12 g glasiger Phosphorsäure. Man giefst die noch warme Flüssigkeit ab und fraktionnirt sie, nach dem Filtriren (LUSTIG, *B.* 19, 12). — Dickflüssiges Oel. Erstarrt bei —20° und schmilzt gegen 0°. Siedep.: 236,5—237° (i. D.); spec. Gew. = 0,9856 bei 15° (JACOBSEN). Verbrennungswärme = 1354,82 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 319). Giebt mit P_2S_5 Cymol, sowie Thiocarvakrol $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).SH$. P_2O_5 erzeugt Propylen und o-Kresol(?). Wird durch Eisenchlorid zu Dicarvakrol $C_{20}H_{24}(OH)_2$ oxydirt. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt (JAHNS). Mit PCl_5 entsteht Chlorcymol $C_{10}H_{13}Cl$. Bei der Oxydation von carvakrylschwefelsaurem oder carvakrylphosphorsaurem Kalium mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht p-Oxyisopropylsalicylsäure $OH.C_3H_6.C_6H_3(OH).CO_2H$. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Isooxycuminsäure $C_{10}H_{12}O_3$ gebildet. — $Na.C_{10}H_{13}O$. Krystallpulver, erhalten durch Eintragen von Natrium in eine Ligroïnlösung von Carvakrol.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = CH_3O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 216,8°; spec. Gew. = 0,9543 bei 0°, = 0,8704 bei 100° (PISATI, PATERNÒ, *B.* 8, 71). Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Nitro-m-Methoxylpropylbenzoësäure $CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_3H_7).CO_2H$.

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_2H_5O.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 235° (LUSTIG, *B.* 19, 13).

Carvakrylphosphorsäure $C_{10}H_{13}O.PO(OH)_2$. Das Salz $K_2(C_{10}H_{13})PO_4 + 5H_2O$ krystallisirt, aus kalter, alkoholischer Lösung, in grofsen, silberglänzenden Blättern (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3310). Es löst sich leicht in Wasser und in absolutem Alkohol.

Tricarvakrylphosphat $C_{30}H_{39}PO_4 = PO(OC_{10}H_{13})_3$. Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 71,5—72° (JAHNS, *B.* 15, 818). Schmelzp.: 75°; siedet nicht unzersetzt im Vakuum (KREYSLER, *B.* 18, 1704). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Tetracarvakrylsilikat $C_{40}H_{52}SiO_4 = Si(OC_{10}H_{13})_4$. Flüssig. Siedep.: 380—390° bei 118 mm (HERTKORN, *B.* 18, 1694).

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Siedep.: 245,8° (bei 758 mm); spec. Gew. = 1,0107 bei 0° (PISATI, PATERNÒ).

Carvakroxylessigsäure $C_{12}H_{16}O_3 = C_{10}H_{13}O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Carvakrol und Chloressigsäure, in Gegenwart von Alkalien (SPICA, *G.* 10, 345). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 149°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{12}H_{15}O_3)_2 + 4H_2O$. Flache Prismen. — $Pb.\bar{A}$. Sehr wenig löslich in Wasser. Krystallisirt aus Alkohol in koncentrisch vereinigten Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Prismen.

Aethylester $C_{14}H_{20}O_3 = C_{12}H_{15}O_3.C_2H_5$. Wird beim Abkühlen fest und schmilzt bei etwa 100°. Siedep.: 289° (SPICA).

Amid $C_{12}H_{15}O_2.NH_2$. Schmelzp.: 67—68° (SPICA).

α-Carvakroxylpropionsäure $C_{13}H_{18}O_3 = C_{10}H_{13}O.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus Carvakrol, α-Chlorpropionsäure und Kalilauge (von 50%) (SCICHILONE, *G.* 12, 49). — Prismen. Schmelzp.: 74°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Bromcarvakrol $C_{10}H_{13}BrO = CH_3.C_6H_2Br(C_3H_7).OH$ ($CH_3 : OH : Br : C_3H_7 = 1 : 2 : 3$ oder $5 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln von Bromcymidin mit HNO_2 (MAZZARA, *G.* 16, 194). — Flüssig. Nicht destillirbar.

Nitrosocarvakrol $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_2(NO)(CH_3).OH$. Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 153° (PATERNÒ, CANZONERI, *B.* 12, 383). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Nitrocarvakrol $C_{10}H_{13}NO_3 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)(CH_3).OH$. *Darstellung.* Aus Nitrosocarvakrol mit Alkali und rothem Blutlaugensalz (PATERNÒ, CANZONERI). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 77—78°. Kaum löslich in Wasser.

Amidocarvakrol $C_{10}H_{15}NO = C_3H_7.C_6H_2(NH_2)(CH_3).OH$. *Bildung.* Aus Nitrosocarvakrol und Zinnchlorür (PATERNÒ, CANZONERI). — Leicht veränderlich. Schmelzp.: 304°. — $C_{10}H_{15}NO.HCl$. Röthliche, sehr lösliche Nadeln. Zersetzt sich gegen 250° ohne Schmelzung.

Kümmelöl (Carvol) $C_{10}H_{14}O = C_3H_7.C\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO\\CH.CH\end{matrix}\right\rangle C.CH_3$ (KEKULÉ, *B.* 6, 933) $= C_3H_7.C\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\CH:CO\end{matrix}\right\rangle CH.CH_3$ (GOLDSCHMIDT, *B.* 20, 491). *Vorkommen.* Neben Carven $C_{10}H_{16}$ (Siedep.: 173°), im Kümmelöl (durch Destillation der Samen von Carum Carvi mit Wasser) VÖLCKEL, *A.* 85, 246). Im ätherischen Dillöl (aus den Samen von Anethum graveolens) (NIETZKI, *N. Handb. d. Chem.* 2, 986). Im Oel der Mentha viridis (?) (GLADSTONE, *J.* 1863, 548). — *Bildung.* Man behandelt Schwefelwasserstoffcarvol mit verdünntem alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur (VARRENTRAPP, *Handwörtb. d. Chem.* 4, 686; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 1088). — Flüssig. Siedep.: 224,5—225° (KEKULÉ, FLEISCHER). Spec. Gew. = 0,953 bei 15° (VÖLCKEL). Siedep.: 227—228° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,7866 bei 228°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 562). Verbrennungswärme = 1374,75 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 322). Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 49, 623. Giebt mit P_2S_3 Cymol $C_{10}H_{14}$ und mit P_2S_5 Thiocarvakrol $C_{10}H_{13}.SH$. Geht beim Destilliren über festem Kali oder fester Phosphorsäure in das isomere Carvakrol über. Die Einwirkung der Phosphorsäure ist eine überaus heftige, und wendet man deshalb nur rohes Kümmelöl an (K., F.). Leitet man Carvol über erhitzten Zinkstaub, so entstehen ein bei 130° siedender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (verschieden von dem Carven des Kümmelöls, s. Kümmelöl) und Cymol $C_{10}H_{14}$ (ARNDT, *B.* 1, 204). Verbindet sich nicht direkt mit Phenylcarbimid. Mit Natrium und Alkohol entsteht Carveol $C_{10}H_{16}O$ (s. u.). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Carvol und Acetessigester entsteht die Verbindung $C_{14}H_{20}ClO_4.C_2H_5$. Liefert mit Hydroxylamin Isonitrosoterpen $C_{10}H_{15}NO$ und mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{16}H_{20}N_2$.

$C_{10}H_{14}O.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Carvol (VARRENTRAPP). — Nicht destillirbares Oel (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 488). Liefert mit Hydroxylamin Hydrochlorcarvoxim $C_{10}H_{15}Cl:N.OH$ und mit Phenylhydrazin die Verbindung $C_{10}H_{15}Cl:N_2H.C_6H_5$.

Schwefelwasserstoffcarvol $(C_{10}H_{14}O)_2.H_2S$. *Darstellung.* Der über 190° siedende Antheil des Kümmelöls wird mit dem gleichen Volumen Alkohol übergossen, der vorher mit H_2S gesättigt und dann mit NH_3 versetzt ist (VARRENTRAPP). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in H_2S und Carvol. Geht bei längerem Behandeln mit H_2S, in alkoholischer Lösung, in eine harzige Verbindung $(C_{10}H_{14}S)_2.H_2S$ über (s. Thiocarvakrol).

Verbindung $C_{16}H_{25}ClO_4 = C_9H_{15}Cl:C(OH).CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemisch aus Carvol und Acetessigester (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 489). Man fällt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus, verdunstet die entwässerte ätherische Lösung, wäscht den Rückstand mit Ligroïn, löst ihn dann in wenig heifsem Benzol und fällt durch Ligroïn. — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 146°. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen.

Phenylhydrazinderivat $C_{16}H_{21}ClN_2 = C_{10}H_{15}Cl:N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Carvolhydrochlorid mit Phenylhydrazin (GOLDSCHMIDT, KISSER, *B.* 20, 489). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 137°.

Verbindung $C_{16}H_{20}N_2 = C_{10}H_{14}N.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Carvol mit Phenylhydrazinacetat (GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 1578). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°.

Carveol $C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{15}.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Carvol mit Alkohol und Natrium (LEUCKART, *B.* 20, 114). — Flüssig. Siedep.: 218—220°.

Carveolphenylurethan $C_{17}H_{21}NO_2 = NH(C_6H_5).CO_2.C_{10}H_{15}$. *Bildung.* Aus Carveol und Phenylcarbimid, in der Kälte (LEUCKART, *B.* 20, 114). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in heifsem Alkohol.

3. **α-m-Isocymophenol** (Isocymenol) $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).OH$ ($CH_3:C_3H_7:OH = 1:3:6$). *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. α-m-isocymolsulfonsaurem Kalium mit 6 Thln. Kali (KELBE, *A.* 210, 40). — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 231°. Bleibt bei — 25° flüssig. Der Dampf reizt äufserst stark zum Husten. Nicht unbedeutend löslich in Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwache violette Färbung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Cumophenolcarbonsäure ($CO_2H:OH:C_3H_7 = 1:2:5$) und a-Oxyisophtalsäure (JESURUN, *B.* 19, 1413).

Methyläther $C_{11}H_{16}O = C_{10}H_{13}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 217° (JESURUN, *B.* 19, 1413).

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_{10}H_{13}O.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 224° (JESURUN).

Tribromisocymophenol $C_{10}H_{11}Br_3O = C_3H_7.C_6Br_3(CH_3).OH$. Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 215° und schmilzt unter Zersetzung bei 221—222° (JESURUN, *B.* 19, 1415).

4. **Propyl-m-Kresol** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).OH$. *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 10 g m-Kresol, 7 g Propylalkohol und 25 g wasserfreiem Chlormagnesium 8—10 Stunden lang auf 200—210°. Der Röhreninhalt wird mit verdünnter HCl versetzt, das abgeschiedene Oel destillirt und das Destillat mit verdünnter Kalilauge behandelt, in welcher sich das Phenol löst und etwas des Propyläthers $C_{10}H_{13}O.C_3H_7$ ungelöst bleibt (MAZZARA, *G.* 12, 332). — Bleibt bei — 15° flüssig. Siedep.: 230—235° bei 734 mm. Wenig löslich in Wasser. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = C_{10}H_{13}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 226° bei 740 mm (M.).

Propyläther $C_{13}H_{20}O = C_{10}H_{13}O.C_3H_7$. *Bildung.* Siehe Darstellung des Propylkresols (M.). — Flüssig. Siedep.: 235—240°.

Acetat $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{13}$. Flüssig. Siedep.: 239—241° bei 743 mm (M.).

Nitrosopropylkresol $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_2(NO)(CH_3).OH$. *Darstellung.* Man versetzt eine auf 0° abgekühlte Lösung von 7 g Propylkresol in 1 l Wasser und etwas Kali mit 30 g KNO_2 und fügt allmählich ein Gemisch aus 30 g Eisessig und 180 g Wasser hinzu. Der erhaltene Niederschlag wird abgepresst, mit wenig Benzol gewaschen und dann aus Benzol umkrystallisirt (MAZZARA). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 140°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether.

5. **Isopropyl-m-Kresol** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(CH_3).OH$. *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch aus 10 g m-Kresol, 7 g Isopropylalkohol und 20—25 g $MgCl_2$ erst 2 Stunden lang auf 180° und dann 6—8 Stunden lang auf 200°. Man öffnet die Röhren von Zeit zu Zeit, um die gebildeten Gase auszulassen. Der Röhreninhalt wird mit verdünnter HCl versetzt, das abgeschiedene Oel fraktionnirt und der bei 210—260° siedende Antheil mit verdünnter Kalilauge behandelt, wobei Diisopropylkresol ungelöst bleibt. Die alkalische Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt und dann mit HCl übersättigt. Das gefällte Oel fraktionnirt man (MAZZARA, *G.* 12, 505). — Flüssig; erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 237,7°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Methyläther $C_{11}H_{16}O = C_{10}H_{13}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 215—220° (MAZZARA).

Isopropyläther $C_{13}H_{20}O = C_{10}H_{13}O.C_3H_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Isopropylkresol und Diisopropylkresol, beim Erhitzen von m-Kresol mit Isopropylalkohol und $MgCl_2$ (MAZZARA). — Flüssig. Siedep.: 230—235°. Wird von HJ in Isopropylkresol und Isopropyljodid zerlegt.

Nitrosoisopropylkresol $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_2(NO)(CH_3).OH$. *Darstellung.* Man löst 15 g Isopropylkresol und 60 g KNO_2 in 3 l Wasser und setzt, unter Abkühlung auf 0°, ein Gemisch aus 60 g Eisessig und 360 g H_2O hinzu. Der nach einigen Stunden gefällte Niederschlag wird abgepresst und wiederholt aus Benzol umkrystallisirt (MAZZARA). — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 165—167°. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in Benzol. Sehr unbeständig.

6. **m-Isopropylcymophenol** $C_3H_7.C_6H_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Beim Schmelzen der Sulfonsäure des m-Isocymols (das Isocymol aus Campher bereitet) mit Kali (SPICA, *G.* 12, 552). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 227,5—229,5° (kor.); spec. Gew. = 1,00122 bei 0°; = 0,91971 bei 100°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_{10}H_{13}O.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 227,2—229,2° (kor.); spec. Gew. = 0,93866 bei 0°; = 0,85758 bei 100° (SPICA).

7. **Durenol** $(CH_3)_4.C_6H.OH$ ($CH_3:OH:CH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Schmelzen von durolsulfonsaurem Natrium mit KOH (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2843). — Grofse, flache Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.: 117°; Siedep.: 249 bis 250° (i. D.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Bromdurenol $C_{10}H_{13}BrO$. *Bildung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Durenol (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2844). — Lange, glasglänzende Prismen (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nitrodurenol $C_{10}H_{13}(NO_2)O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Durenol in eiskalte Salpetersäure (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2844). — Schmelzp.: 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

8. **Isodurenol** $(CH_3)_4.C_6H.OH$ ($CH_3 : OH : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Schmelzen von isodurolsulfonsaurem Natrium mit KHO (JACOBSEN, *B.* 15, 1854). — Grobkrystallinische Masse. Schmelzp.: 108°. Wird von Eisenchlorid, in wässeriger Lösung, gar nicht gefärbt; in alkoholischer Lösung entsteht aber eine schwach gelbgrüne Färbung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, eine Oxyisodurylsäure $C_{10}H_{12}O_3$.

9. **Tetramethylphenol** $(CH_3)_4.C_6H.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Amidotetramethylbenzol $(CH_3)_4.C_6H.NH_2$ mit salpetriger Säure (HOFMANN, *B.* 17, 1916). — Krystalle. Schmelzp.: 80—81°. Liefert, beim Destilliren mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4, ein Chinon.

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_{10}H_{13}O.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von 15 Thln. Amidotetramethylbenzol mit 10 Thln. Schwefelsäure, 150 Thln. Alkohol und 8,5 Thln. KNO_2 (HOFMANN, *B.* 17, 1917). — Flüssig. Siedep.: 236—237°.

6. Phenole $C_{11}H_{16}O$.

1. **p-Isoamylphenol** $C_5H_{11}.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol, Isoamylalkohol und $ZnCl_2$ auf 180° (LIEBMANN, *B.* 14, 1844). Man verfährt wie bei der Darstellung des Isobutylphenols, wäscht das Produkt mit salzsäurehaltigem Wasser und löst es dann in Natronlauge. Durch Einleiten von Wasserdampf entfernt man den gleichzeitig entstandenen Isoamylphenyläther, fällt hierauf mit HCl und fraktionnirt das gefällte Phenol. Entsteht auch beim Behandeln von Amidoisoamylbenzol mit salpetriger Säure (CALM, *B.* 15, 1646). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 92—93°; Siedep.: 248—250° (L.); 255° (KREYSLER, *B.* 18, 1701). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser.

Methyläther $C_{12}H_{18}O = C_{11}H_{15}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 216—217° (KREYSLER, *B.* 18, 1711). Wird von CrO_3 zu Anissäure oxydirt.

Aethyläther $C_{13}H_{20}O = C_{11}H_{15}O.C_2H_5$. Siedep.: 259—261° (LIEBMANN, *B.* 15, 1990).

Triphenisamylphosphat $C_{33}H_{45}PO_4 = PO(OC_{11}H_{15})_3$. Zähflüssiges Oel. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt (KREYSLER, *B.* 18, 1701). Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn.

Tetraphenisamylsilikat $C_{44}H_{60}SiO_4 = Si(OC_{11}H_{15})_4$. Flüssig. Siedep.: 390—397° bei 118 mm (HERTKORN, *B.* 18, 1692).

2. **Isobutyl-o-Kresol** $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).OH$ ($CH_3 : OH : C_4H_9 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Aus salzsaurem Isobutyl-o-Toluidin ($CH_3 : NH_2 : C_4H_9 = 1 : 2 : 5$) und $NaNO_2$ (EFFRONT, *B.* 17, 2324). — Gelbliche, dicke Flüssigkeit. Siedep.: 235—237°.

3. **Pentamethylphenol** $(CH_3)_5.C_6.OH$. *Bildung.* Aus Amidopentamethylbenzolsulfat und KNO_2 (HOFMANN, *B.* 18, 1826). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°; Siedep.: 267°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in Natronlauge erst beim Erwärmen.

Methyläther $C_{12}H_{18}O = C_{11}H_{15}O.CH_3$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63—64° (HOFMANN, *B.* 18, 1827). Leicht löslich in Alkohol.

7. Phenole $C_{13}H_{20}O$.

1. **Dipropyl-m-Kresol** $(C_3H_7)_2.C_6H_2(CH_3).OH$. *Bildung.* Entsteht, neben Propylkresol, beim Erhitzen von m-Kresol mit Propylalkohol und $MgCl_2$ (MAZZARA, *G.* 12, 510). — *Darstellung.* Wie bei Diisopropylkresol.

Acetat $C_{15}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{19}$. Flüssig. Siedep.: 255—260° (M.).

2. **Diisopropyl-m-Kresol** $[(CH_3)_2.CH]_2.C_6H_2(CH_3).OH$. *Bildung.* Entsteht, neben Isopropylkresol, beim Erhitzen von m-Kresol mit Isopropylalkohol und $MgCl_2$ (MAZZARA, *G.* 12, 508). — *Darstellung.* Siehe Isopropylkresol. Der in verdünnter Kalilauge unlösliche Antheil des Reaktionsproduktes wird fraktionnirt und dadurch Isopropylkresolisopropyläther vom Diisopropylkresol getrennt. — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 251°. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Löslich in koncentrirter Kalilauge, unlöslich in verdünnter.

Methyläther $C_{14}H_{22}O = C_{13}H_{19}O.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 242—245° (M.).
Acetat $C_{15}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{19}$. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 255 bis 260° (M.).

8. Phenole $C_{15}H_{24}O$ (?).

1. **Cynanchol.** *Vorkommen.* Im Milchsafte von Cynanchum acutum L. (BUTLEROW, *A.* 180, 349). — *Darstellung.* Der Milchsaft scheidet sich beim Stehen in eine wässerige Flüssigkeit und in ein weiches Harz. Letzteres wird aus Alkohol umkrystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol (von 93%) trennt sich das rohe Cynanchol in Cynanchocerin und Cynanchin (HESSE, *A.* 192, 183).

Cynanchocerin krystallisirt in platten Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, warmem Alkohol. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und völlig unlöslich in Alkalien und koncentrirten Säuren.

Cynanchin bildet breite, cholesterinähnliche Blätter. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether, heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Das (rohe) Cynanchol giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Seine Unlöslichkeit in Alkalien deutet unzweifelhaft auf Abwesenheit der HO-Gruppe. Beim Erhitzen mit konc. HJ auf 100° entsteht ein in Kali unlösliches Harz.

2. **Paracatol.** α-Paracatol $C_{15}H_{24}O$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oele der Paracotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 79). — Flüssig. Siedep.: 220—222°; spec. Gew. = 0,9262 bei 15°. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -11,87°$ bei 15°. Dampfdichte = 6,17 (ber. = 7,18). Absorbirt lebhaft Brom. Aehnelt dem Cubebenöl.

β-Paracatol $C_{28}H_{40}O_2$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oele der Paracotorinde (JOBST, HESSE). — Flüssig. Siedep.: 236°; spec. Gew. = 0,9526 bei 15°. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -5,98°$. Besitzt einen schwachen, aromatischen Geruch. Absorbirt lebhaft Brom. Dampfdichte = 12,8.

γ-Paracatol $C_{28}H_{40}O_2$. *Vorkommen.* Im flüchtigen Oele der Paracotorinde (JOBST, HESSE). — Flüssig. Siedep.: 240—242°; spec. Gew. = 0,9650 bei 15°. $[\alpha]_D = -0,52°$. Verhält sich im übrigen ganz wie β-Paracatol.

9. Hexadekylphenol $C_{22}H_{38}O = C_{16}H_{33}.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Salzes $C_{16}H_{33}.C_6H_4.SO_3Na$ mit KOH auf 250° (KRAFFT, *B.* 19, 2984). — Geruchlose Krystalle. Schmelzp.: 77,5°; Siedep.: 260—261° bei 16 mm.

10. Oktadekylphenol $C_{24}H_{42}O = C_{18}H_{37}.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Bei 10—12stündigem Erhitzen des Salzes $C_{18}H_{37}.C_6H_4.SO_3Na$ mit 8 Thln. KOH auf 250—270° (KRAFFT, *B.* 19, 2985). — Grofse, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°; Siedep.: 277° bei 15 mm.

B. Anhang. Thiophenole $C_nH_{2n-6}S$ und Sulfide.

Die Phenole gehen beim Behandeln mit P_2S_5 in Thiophenole über (KEKULÉ *Z.* 1867, 193). Die Reaktion ist aber keine glatte, denn es entstehen gleichzeitig Sulfide und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. Glatter erfolgt die Bildung der Thiophenole durch Reduktion der Sulfonsäurechloride mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (VOIGT, *A.* 119, 142). $C_6H_5.SO_2Cl + 6H = C_6H_5SH. + 2H_2O + HCl$. Man stellt zu diesem Zweck, zunächst aus dem Sulfonsäurechlorid und Zinkstaub, ein sulfinsaures Zinksalz dar und trägt dieses, unter Abkühlen (s. Phenyldisulfid), in ein Gemisch von Zink und Salzsäure ein. Man erhält Thiophenol gemengt mit Disulfid. Durch Zinkstaub führt man nun Letzteres in Thiophenolzink über, säuert mit HCl an und destillirt im Dampfstrome (OTTO, *B.* 10, 940). Thiophenole entstehen auch durch Behandeln der Diazoderivate der Basen mit alkoholischem Kaliumsulfid (KLASON, *B.* 20, 350). $C_6H_4\langle{N \atop SO_3}\rangle N + K_2S = KS.C_6H_4.SO_3K + N_2$.

Die Thiophenole sind übelriechende, meist unzersetzt siedende Flüssigkeiten oder krystallisirte Körper. Sie sind unlöslich in Wasser und schwerer als Wasser. Der Wasserstoff des HS-Restes kann leicht durch Metalle, besonders schwere Metalle, vertreten werden. Die Salze der schweren Metalle sind schwer löslich oder unlöslich in Wasser. Durch gelinde Oxydationsmittel — und ebenso durch Vitriolöl — werden die Thiophenole in Sulfide und Disulfide übergeführt. $2C_6H_5(SH) + H_2SO_4 = (C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O + SO_2$. Die Lösung eines Thiphenols in alkoholischem Ammoniak geht schon beim Stehen an

der Luft rasch in Disulfid über. Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure werden die Disulfide wieder zu Thiophenole reducirt.

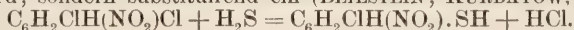
Thiophenole und Sulfide können durch direkte Anlagerung von Schwefel an die Carbüre C_nH_{2n-6} dargestellt werden, indem man Letztere, in Gegenwart von Chloraluminium mit Schwefel auf 75—80° erhitzt (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 31, 464). $C_6H_6 + S = C_6H_5(SH)$ und $2C_6H_6 + S_2 = (C_6H_5)_2S + H_2S$.

Die Sulfide R_2S werden durch Chromsäuregemisch oder $KMnO_4$ in Sulfone R_2SO_2 übergeführt. $(C_6H_5)_2S + O_2 = (C_6H_5)_2SO_2$. Wendet man hierbei ein gemischtes Sulfid an (Aether eines Thiophenols), so entsteht ein gemischtes Sulfon: $C_2H_5.S.C_6H_5 + O_2 = C_2H_5.SO_2.C_6H_5$. Namentlich die Oxydation der Sulfide, in eisessigsaurer Lösung, durch $KMnO_4$ eignet sich besonders zur Darstellung von Sulfonen (OTTO, *B.* 13, 1275.) Sulfone entstehen auch: 1. beim Behandeln der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Schwefelsäureanhydrid oder mit SO_3HCl. — $2C_6H_6 + SO_3 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O$. 2. Beim Erhitzen der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_3H$ mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und P_2O_5 (MICHAEL, ADAIR, *B.* 11, 116). $C_6H_5.SO_3H + C_6H_6 = (C_6H_5)_2SO_2 + H_2O$. 3. Beim Versetzen der Sulfonsäurechloride mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2066). $C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_6 = (C_6H_5)_2SO_2 + HCl$. 4. Durch Erhitzen von Sulfoncarbonsäuren oder durch Kochen dieser Säuren mit wenig überschüssigem Alkali (OTTO, B. 18, 160). $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H = C_6H_5.SO_2.CH_3 + CO_2$. [Die eben genannten Sulfoncarbonsäuren erhält man durch Oxydation von alkylirten Thioglykolsäuren ($C_6H_5.S.CH_2.CO_2H + O_2 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$) oder durch Behandeln eines Gemisches einer gechlorten Fettsäure und einer Sulfinsäure mit (2 Mol.) Alkali. $CH_2Cl.CO_2H + C_6H_5.SO_2H + 2KOH = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2K + KCl + H_2O$.] 5. Die Sulfone entstehen auch aus Benzolsulfinsaurem Alkali und Alkyljodiden. $C_6H_5.SO_2K + C_2H_5J = C_6H_5.SO_2.C_2H_5 + KJ$.

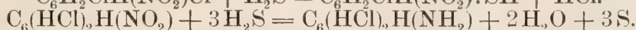
Die Sulfone sind fest, kaum löslich in Wasser und verflüchtigen sich nur bei hoher Temperatur. Sie sind indifferent, sehr beständig und werden von Alkalien und (gewöhnlichen) Säuren nicht angegriffen. Selbst Chlor und PCl_5 sind, bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Einwirkung, und nur beim Erhitzen erfolgt eine Zersetzung des Moleküls: $(C_6H_5)_2SO_2 + Cl_2 = C_6H_5.SO_2Cl + C_6H_5Cl$.

Die Disulfide $(C_nH_{2n-7})_2S_2$ gehen beim Behandeln mit koncentrirter Salpetersäure in Sulfonsäuren über. Alkoholisches Kaliumsulfid führt die Disulfide in Thiophenole zurück. $(C_6H_5)_2S_2 + 2K_2S = 2C_6H_5.SK + K_2S_2$.

Substituirte Thiophenole erhält man durch Reduktion der substituirten Sulfonsäurechloride. $C_6H_4Cl.SO_2Cl + H_6 = C_6H_4Cl.SH + 2H_2O + HCl$. Ein anderes Verfahren ihrer Bildung besteht im Behandeln von Chlor- oder Bromnitroderivaten der Kohlenwasserstoffe mit alkoholischem Schwefelkalium (oder Schwefelammonium). Befindet sich nämlich eine Nitrogruppe in unmittelbarer Nähe eines Chlor-, Brom-, Jodatomes, oder einer anderen Nitrogruppe, so wirkt — sobald im Ganzen drei Atome Wasserstoff im Benzolkern durch negative Radikale oder Elemente vertreten sind — der Schwefelwasserstoff nicht reducirend, sondern substituirend ein (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 75).

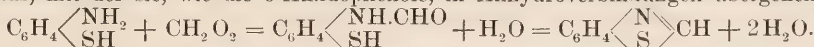


$$C_6H_2ClH(NO_2)Cl + H_2S = C_6H_2ClH(NO_2).SH + HCl.$$



$$C_6(HCl)_2H(NO_2) + 3H_2S = C_6(HCl)_2H(NH_2) + 2H_2O + 3S.$$

Amidothiophenole werden durch Behandeln der Säurechloride $C_nH_{2n-8}(NO_2).SO_2Cl$ mit Zinn und Salzsäure bereitet. Die o-Amidothiophenole zeichnen sich durch die Leichtigkeit aus, mit der sie, wie die o-Amidophenole, in Anhydroverbindungen übergehen.



$$C_6H_4\left\langle{NH_2 \atop SH}\right. + CH_2O_2 = C_6H_4\left\langle{NH.CHO \atop SH}\right. + H_2O = C_6H_4\left\langle{N \atop S}\right\rangle CH + 2H_2O.$$

Diese Anhydroverbindungen entstehen auch in kleinen Mengen beim Kochen der Säureanilide mit Schwefel (HOFMANN, *B.* 13, 1223). $C_6H_5.NH(CHO) + S = C_6H_4\left\langle{N \atop S}\right\rangle CH + H_2O$. Sie entstehen auch bei der Oxydation von Thioaniliden durch eine alkoholische Lösung von rothem Blutlaugensalz (JACOBSEN, *B.* 19, 1069). $CH_3.CS.NH.C_6H_5 + O = CH_3.C\left\langle{N \atop S}\right\rangle C_6H_4 + H_2O$. Es sind aromatisch riechende, unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die sich mit Säuren verbinden, deren Salze aber schon durch Wasser zersetzt werden. Von Mineralsäuren werden sie nicht zerlegt, beim Schmelzen mit Kali zerfallen sie aber in Amidothiophenole und Säure (HOFMANN, *B.* 13, 8).

1. Thiophenol (Phenylsulfhydrat, Benzolsulfhydrat) $C_6H_6S = C_6H_5.SH$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium, neben Benzol, Phenylsulfid und Sulfobenzid (KEKULÉ, *Z.* 1867, 194; STENHOUSE, *A.* 149, 248). Setzt man Zinkstaub zu einem heifsen Gemisch von Benzol und Chlorschwefel SCl, so tritt eine lebhafte Reaktion ein. Beim Destilliren des Produktes gehen Thiophenol, Phenyldisulfid und Diphenylensulfid $(C_6H_4)_2S_2$ über (SCHMIDT, *B.* 11, 1173). Diese Produkte entstehen auch

beim Kochen eines Gemenges von Benzol, ClS und $AlCl_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 530). Bei der trockenen Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium mit KHS (STADLER, *B.* 17, 2080). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 172,5° (STENHOUSE). Spec. Gew. = 1,078 bei 24° (VOIGT). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Erzeugt auf der Haut ein Brennen. Die Lösung von Thiophenol in Vitriolöl wird beim Erhitzen kirschroth und dann blau (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 321) (ebenso verhält sich Phenyldisulfid, aber nicht Mercaptan $C_2H_5.SH$ und Phenylsenföl). Geht durch Oxydationsmittel, sowie durch SO_3HCl und Benzolsulfonsäure, in Phenyldisulfid über. Mit Acetylchlorid erhält man einen Essigsäureester, mit Benzoylchlorid einen Benzoësäureester. Beim Erhitzen mit Aetzkali entsteht Phenol (RODERBURG, *B.* 6, 669). Thiophenol verbindet sich direkt mit Chloral, mit 1 und 2 Mol. Ketonsäuren. α-Ketonsäuren (Brenztraubensäure, Benzoylameisensäure) verbinden sich mit 1 Mol. Thiophenol, ohne Wasserabgabe und — in Gegenwart von HCl — mit 2 Mol. Thiophenol, unter Verlust von 1 Mol. H_2O. Diese letzteren Derivate sind sehr beständig gegen Alkalien und Säuren. β- und γ-Ketonsäuren verbinden sich mit Thiophenol nur unter Wasseraustritt. Die Derivate der β-Ketonsäuren sind beständig gegen Säuren, unbeständig gegen Alkalien; jene der γ-Ketonsäuren sind beständig gegen Alkalien, aber unbeständig gegen Säuren (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1796). — $Hg(C_6H_5S)_2$. Farblose, haarfeine Nädelchen (aus absolutem Alkohol) (VOIGT). — $C_6H_5S.HgCl$. *Darstellung.* Durch Mischen alkoholischer Lösungen von Thiophenol und $HgCl_2$ (V.). — Blättchen. — $Pb(C_6H_5S)_2$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (V.). Zerfällt bei der Destillation in PbS und Phenylsulfid. — Das Kupfersalz ist ein blassgelber Niederschlag, der an feuchter Luft in CuO und Phenyldisulfid übergeht. — $Ag.C_6H_5S$. Blassgelber, krystallinischer Niederschlag.

Verbindung mit Chloral $C_2HCl_3O.C_6H_6S$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen der Komponenten (BAUMANN, *B.* 18, 886). — Grofse, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 52—53°. Zerfällt in höherer Temperatur in seine Bestandtheile. Unzersetzt löslich in Wasser und Alkohol. Alkalien bewirken Spaltung in Thiophenol, $CHCl_3$ und Ameisensäure.

Derivate des Methylphenylsulfids. **Methylphenylsulfon** $C_7H_8SO_2 = C_6H_5.SO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Benzolsulfinsäure, Natriumalkoholat und Methyljodid bei 100°; entsteht auch aus Benzolsulfinsäure, Natriumalkoholat und Methylenjodid bei 180° (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 254). Die Salze der Phenylsulfonessigsäure zerfallen beim Erhitzen auf 100—120° in Carbonate und Methylphenylsulfon; das Kaliumsalz schon beim Kochen mit Kalilauge (OTTO, *B.* 18, 156). $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H = CO_2 + C_7H_8SO_2$. — Grofse Tafeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 88°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigäther; unlöslich in kaltem Wasser.

Jodmethylphenylsulfon $C_7H_7JSO_2 = C_6H_5.SO_2.CH_2J$. *Bildung.* Aus Benzolsulfinsäure, Natriumalkoholat und Methylenjodid bei 100° (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 253). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64,5°. Unlöslich in kochendem Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und in heifsem Aether. Liefert, beim Erhitzen mit Alkohol und benzolsulfinsaurem Natrium oder mit Natriumalkoholat, das Sulfon $C_6H_5.SO_2.CH_3$.

Phenylsulfonaceton $C_9H_{10}SO_3 = CH_3.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Chloraceton (R. OTTO, *B.* 19, 1642). $C_6H_5.SO_2.Na + CH_3.CO.CH_2Cl = C_9H_{10}SO_3 + NaCl$. — Kleine, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 57—58°. Liefert mit Brom die Verbindungen $CH_2Br.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$ und $CHBr_2.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$.

Diphenylsulfondimethylaceton $C_{15}H_{14}S_2O_5 = CO(CH_2.SO_2C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus den Bromderivaten $CHBr.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$ oder $CHBr_2.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5$ und benzolsulfinsaurem Natrium (OTTO, *B.* 19, 1642). $CHBr_2.CO.CH_2.SO_2.C_6H_5 + 2C_6H_5.SO_2Na + H_2O = C_{15}H_{14}S_2O_5 + C_6H_5.SO_3Na + NaBr + HBr$. — Kleine, glasglänzende Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 149—150°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Aethylphenylsulfid (Thiophenoläthyläther) $C_8H_{10}S = C_2H_5S.C_6H_5$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz $C_6H_5.SNa$ und C_2H_5J bei 120° (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 457). Bei der Einwirkung von Aethylmercaptan auf Diazobenzolchlorid (STADLER, *B.* 17, 2078). Bei der trockenen Destillation des Natriumsalzes der Aethylphenylsulfidsulfonsäure mit Salmiak (STADLER). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 204° bei 743,5 mm; spec. Gew. = 1,0315 bei 10°.

Aethylphenylsulfon $C_8H_{10}SO_2 = C_2H_5.SO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Thiophenoläthyläther $C_6H_5S.C_2H_5$ und Chamäleonlösung (1 Thl. $KMnO_4$ auf 30 Thle. H_2O) bei 100° (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 457). Aus benzolsulfinsaurem Natrium und Aethylbromid (OTTO, *B.* 13, 1274). Beim Erhitzen von α-Phenylsulfonpropionsäure $C_6H_5.SO_2.CH(CH_3).CO_2H$ mit koncentrirter Natronlauge (OTTO, *B.* 18, 161). — Dicke, monosymmetrische

Tafeln (aus Aether) (LEVIN, FOCK, *B.* 19, 1230). Schmelzp.: 42°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Wird von nascirendem Wasserstoff nicht angegriffen.

Chloräthylphenylsulfon $C_8H_9ClSO_2 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Benzolsulfinsäureäthoxylester und PCl_5 (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 197). Entsteht auch durch Erhitzen dieses Aethoxylesters mit koncentrirter Salzsäure auf 150° (OTTO). — Glänzende, sechsseitige Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 55—56°. Reichlich löslich in siedendem Benzol und Alkohol. Wird von Zn + HCl nicht verändert. Durch Natriumamalgam erfolgt Spaltung in Aethylalkohol und Benzolsulfinsäure. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert. Silberoxyd erzeugt den Aethoxylester $C_6H_5.SO_2.C_2H_4.OH$. Mit benzolsulfinsaurem Natrium erhält man den Aethylenester $(C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4$.

Imidoäthylphenylsulfon (Diphenylsulfonäthylamin) $C_{16}H_{19}NS_2O_4 = NH(C_2H_4.SO_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 30 g Aethylendiphenyldisulfon $(C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4$ mit 300 ccm wässerigem Ammoniak (von 10%) unter Druck (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 324). $2(C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4 + 3NH_3 = C_{16}H_{19}NS_2O_4 + 2C_6H_5.SO_2.NH_4$. Das beim Erkalten auskrystallisirte Produkt wird abfiltrirt; einen weiteren Antheil desselben gewinnt man durch Schütteln der Lösung mit Benzol. Entsteht auch bei der Einwirkung von NH_3 auf Benzolsulfinsäurechloräthylester, auf Benzolsulfinsäureäthoxylester und auf den Diphenylsulfonäthyläther (OTTO). — Trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem Wasser und Aether, sehr reichlich in siedendem Benzol und Alkohol. — $C_{16}H_{19}NS_2O_4.HCl$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 192—193°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Wasser. — $(C_{16}H_{19}NS_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Rothgelbe, glänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, viel weniger in Wasser. — Das Nitrat bildet wenig lösliche Nadeln. Schmelzp.: 189—190°.

Diphenylsulfonäthylmethylamin $C_{17}H_{21}NS_2O_4 = N(CH_3)(C_2H_4.SO_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Das Hydrojodid $C_{17}H_{21}NS_2O_4.HJ$ entsteht beim Erhitzen von Diphenylsulfonäthylamin mit CH_3J und Alkohol auf 115° (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 335). Dasselbe ist ölig. — $C_{17}H_{21}NS_2O_4.HCl$. Quadratische Tafeln. Schmilzt bei 220—221° unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Phenylsulfonäthyläthylamin $C_{10}H_{15}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_2H_4.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethylendiphenyldisulfon $(C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4$ mit Aethylamin auf 80—90° (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 337). Man verdunstet das Produkt und behandelt den Rückstand mit Aether. — $C_{10}H_{15}NSO_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Aeufserst leicht löslich in Wasser.

Phenylsulfonäthylalkohol $C_8H_{10}SO_3 = OH.C_2H_4.SO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von benzolsulfinsaurem Natrium mit Aethylenchlorhydrin $OH.CH_2.CH_2Cl$ und etwas Wasser auf 120° (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 189). Beim Kochen von Aethylendiphenyldisulfon $(C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4$ mit koncentrirter Kalilauge OTTO). $(C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4 + KHO = OH.C_2H_4.SO_2.C_6H_5 + C_6H_5.SO_2K$. — Dicker Syrup. In jedem Verhältniss mit Alkohol und Benzol mischbar, viel weniger löslich in Aether; wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in alkalihaltigem Wasser. Wird, in alkoholischer Lösung, von Zn + HCl nicht angegriffen. Durch Natriumamalgam erfolgt Spaltung in Aethylalkohol und Benzolsulfinsäure. Verhält sich gegen Säurechloride und PCl_5 wie ein Alkohol. Wasserentziehende Mittel erzeugen den Ester $(C_6H_5.SO_2.C_2H_4)_2O$. Beim Erhitzen mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 120° entsteht Diphenylsulfonäthylamin. Wird von Chromsäuregemisch zu Phenylsulfonessigsäure $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$ oxydirt.

Acetat $C_{10}H_{12}SO_4 = C_2H_3O_2.C_2H_4.SO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenylsulfonäthylalkohol und Acetylchlorid (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 190). — Bleibt bei — 12° flüssig. Mit Alkohol und Benzol mischbar.

Phenylsulfonäthylätherschwefelsäure $C_8H_{10}S_2O_6 = OH.SO_2.O.C_2H_4.SO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen von Benzolsulfinsäureäthoxylester mit der gleichen Gewichtsmenge Vitriolöl (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 193). — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Glasglänzende Nadeln oder Säulen. Leicht löslich in Wasser; wird daraus, durch Alkohol, als amorphe Masse gefällt. Scheidet, beim Kochen mit Wasser, $BaSO_4$ ab.

Diphenylsulfonäthyläther $C_{16}H_{18}S_2O_5 = (C_6H_5.SO_2.C_2H_4)_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Benzolsulfinsäurechloräthylester in Benzol mit trockenem Silberoxyd (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 202). Aus Benzolsulfonsäureäthoxylester und PCl_3, P_2O_5 oder H_2SO_4 (OTTO). — Nadeln oder monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 69—70°. Wenig löslich in Aether, reichlich in siedendem Benzol und Weingeist. Verhält sich indifferent gegen eine durch SO_2 entfärbte Fuchsinlösung (O., *J. pr.* [2] 30, 323). Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 120°, Diphenylsulfonäthylamin.

Polymeres Sulfon $(C_{16}H_{18}S_2O_5)x$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen von 30 g Aethylendiphenyldisulfon $(C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4$ mit einer Lösung von 45 g KOH in 30 ccm

Wasser, auf dem Wasserbade (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 321). Man verdünnt mit Wasser, schüttelt die filtrirte alkalische Lösung mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus verdünntem Alkohol um. — Glasglänzende, monokline Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 87,5—88,5°. Zersetzt sich bei starkem Erhitzen. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, noch leichter in siedendem Alkohol, weniger in Aether. Wird von wässerigem Ammoniak bei 140° nicht angegriffen. Verhält sich gegen fuchsinschweflige Säure wie ein Aldehyd.

Aethylphenyldisulfid $C_8H_{10}S_2 = C_2H_5.S_2.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethyldisulfid und Phenyldisulfid, beim Versetzen eines äquivalenten Gemisches aus Thiophenol und Aethylmercaptan mit (2 Atomen) Brom (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 3135). Entsteht leichter durch Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Aethylmercaptan und Alkohol, im Rohr, auf 100° (O., R.). $C_6H_5.SO_2H + 3C_2H_5.SH = C_6H_5.S_2.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S_2 + 2H_2O$. Entsteht auch, neben Aethyldisulfid und Phenyldisulfid, beim Erhitzen von Thiobenzolsulfonsäurephenylester, mit Aethylmercaptan auf 110—120° (O., R.). $C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + 4C_2H_5.SH = 2C_6H_5.S_2.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S_2 + 2H_2O$. — Mercaptanähnlich riechende Flüssigkeit. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, nach der Gleichung: $2C_2H_5.S_2.C_6H_5 + 4KOH = 2C_6H_5.SK + C_2H_5.SK + C_2H_5.SO_2K + 2H_2O$ (OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 190).

Propylphenylsulfon $C_9H_{12}SO_2 = C_6H_5.SO_2.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylsulfonäthylessigsäureäthylester mit Alkohol und Kali auf 140° (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 67). $C_6H_5.SO_2.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_6H_5.SO_2.CH_2.C_2H_5 + K_2CO_3 + C_2H_5.OH$. — Grofse, rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Allylphenylsulfid (Thiophenylpropylen) $C_9H_{10}S = C_3H_5.S.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation der Thiophenylisocrotonsäure (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1792). $CH_2 : C(SC_6H_5).CH_2.CO_2H = CO_2 + C_9H_{10}S$. — Flüssig. Siedep.: 206—210°. Nimmt direkt Brom auf. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Aethylendiphenyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = C_2H_4(S.C_6H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 65°. Verbindet sich direkt mit Brom zu der in Nadeln krystallisirenden Verbindung $C_2H_4(S.C_6H_5)_2.Br_4$ (EWERLÖF, *B.* 4, 717).

Aethylendiphenyldisulfon $C_{14}H_{14}S_2O_4 = (C_6H_5.SO_2)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Thiophenyläthylenäther $(C_6H_5.S)_2.C_2H_4$ mit Chromsäure (EWERLÖF, *B.* 4, 717). Beim Kochen von 100 Thln. benzolsulfinsaurem Natrium mit 58 Thln. Aethylenbromid (R. OTTO, *B.* 13, 1280; *J. pr.* [2] 30, 174, 321). Man verdunstet die Flüssigkeit, wäscht den Rücktsand mit Wasser und krystallisirt ihn aus absolutem Alkohol um. Beim Behandeln von benzolsulfinsaurem Natrium mit α-dichlorpropionsaurem Natrium (OTTO, *B.* 19, 1838). $2C_6H_5.SO_2Na + CH_3.CCl_2.CO_2Na + C_2H_4(SO_2.C_6H_5)_2 + CO_2 + 2NaCl$. — Lange Nadeln oder glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179,5—180°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, löslich in siedendem Alkohol, leichter in Benzol, sehr reichlich in siedendem Eisessig. Wird, in alkoholischer Lösung, von Zn + HCl nicht angegriffen. Durch Natriumamalgam und Wasser tritt Spaltung in Alkohol und Benzolsulfinsäure ein. Beim Einleiten von Chlor in das geschmolzene Sulfon entstehen Aethylenchlorid, Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und gechlorte Benzole. Beim Arbeiten an der Sonne wird hierbei aller Schwefel als SO_2Cl_2 abgespalten. PCl_5 wirkt sehr langsam ein und erzeugt $C_6H_5.SO_2Cl$. Auch Brom wirkt sehr allmählich ein und liefert Brombenzol. Wird durch koncentrirte Kalilauge oder Barythydrat in Benzolsulfinsäure und den Aethoxylester $OH.C_2H_4.SO_2.C_6H_5$ zerlegt. Daneben entsteht polymerer Diphenylsulfonäthyläther. Beim Erhitzen mit Ammoniak erfolgt Spaltung in benzolsulfinsaures Ammoniak und Diphenylsulfonäthylamin. Mit Aethylamin entsteht Phenylsulfonäthyläthylamin $C_6H_5.SO_2.C_2H_4.NH.C_2H_5$. $KMnO_4$ bewirkt Oxydation zu Benzolsulfonsäure, CO_2, H_2SO_4 und Oxalsäure. Mit SO_2Cl_2 entsteht eine Sulfonsäure (O., *J. pr.* [2] 30, 352). Beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium entstehen benzolsulfinsaures Kalium und Aethylencyanid, resp. NH_3 und Bernsteinsäure.

Diphenylsulfonäthylsulfid $C_{16}H_{18}S_3O_4 = (C_6H_5.SO_2.C_2H_4)_2S$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chloräthylphenylsulfon $C_6H_5.SO_2.C_2H_4Cl$ mit einer alkoholischen Lösung von KHS (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 348). — Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 123—124°. Kaum löslich in Wasser, reichlich löslich in heifsem Weingeist.

Orthothioameisensaurer Phenyläther $C_{19}H_{16}S_3 = CH(SC_6H_5)_3$. *Bildung.* Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Natriumthiophenol mit Chloroform (GABRIEL, *B.* 10, 185). — Kurze, dicke Prismen. Schmelzp.: 39,5°. Löslich in Aether, Benzol, Eisessig, CS_2. Wird von Natronlauge bei 120° nicht verändert. Spaltet sich, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, im Rohr auf 100°, in Thiophenol und Ameisensäure. Mit Salpetersäure, Chromsäure, Brom oder $KMnO_4$ entsteht Phenyldisulfid.

Acetat $C_8H_8SO = C_2H_3O.SC_6H_5$. *Bildung.* Aus Thiophenol und Acetylchlorid (MICHLER, *A.* 176, 177). — Unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 228—230°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen scheiden, bei längerem Stehen an der Luft, Phenyldisulfid aus. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Thiophenol und Essigsäure.

Phenylthiokohlensäureäthylester $C_9H_{10}SO_2 = C_6H_5S.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiophenol und Aethylphenylsulfid, durch Kochen Thiophenolzink $(C_6H_5S)_2Zn$ (dargestellt durch Eintragen von Zinkstaub in ein Gemisch aus 1 Vol. Thiophenol und 6 Vol. absolutem Alkohol) mit Chlorameisensäureäthylester und Benzol (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 1229). $(C_6H_5S)_2Zn + 2ClCO_2.C_2H_5 = 2C_9H_{10}SO_2 + ZnCl_2$. Man fraktionnirt die abgegossene Lösung. — Unangenehm, mercaptanartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 259—261°. Unlöslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch wässerige Natronlauge bei 130° zerlegt in CO_2, Alkohol, Thiophenol und Aethylphenylsulfid. Mit alkoholischem NH_3 entstehen bei 130°: Urethan und Thiophenol. Mit $KMnO_4$ und Essigsäure entsteht Benzolsulfonsäure.

Phenylcarbaminthiosäurephenylester $C_{13}H_{11}NSO = NH(C_6H_5).CO.SC_6H_5$. *Bildung.* Aus Thiophenol und Phenylcarbimid (SNAPE, *B.* 18, 2432). — Nadeln. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwieriger in Ligroïn.

Phenylthioglykolsäure $C_8H_8SO_2 = C_6H_5S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Chloressigester in eine Lösung von Natriumthiophenol in absolutem Alkohol entsteht der Aethylester der Phenylthioglykolsäure. Man zerlegt denselben durch alkoholisches Kali (CLAËSSON, *Bl.* 23, 441). — Grofse, dünne Tafeln. Schmelzp.: 43,5° (CL.); 61—62° (GABRIEL, *B.* 12, 1639). Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel mehr in heifsem. In jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Sehr beständig. Wird von $KMnO_4$ zu Phenylsulfonessigsäure $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$ oxydirt. Die Salze sind meist wenig löslich oder unlöslich in Wasser. Sie fangen bei 200° an sich zu zersetzen. Das Kaliumsalz kann ohne Zersetzung mit Kali geschmolzen werden.

Salze: CLAËSSON. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A}$. Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. Schmilzt bei 60°. — $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. Sehr unbeständig. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Weifser, krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_8H_7SO_2.C_2H_5$. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 276—278°; spec. Gew. = 1,136 bei 4°, = 1,1269 bei 15° (CLAËSSON).

Amid $C_8H_9NSO = C_6H_5S.CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und Ammoniak (CLAËSSON). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser, sehr wenig in Aether.

Phenylsulfonessigsäure $C_8H_8SO_4 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylthioglykolsäure und überschüssigem $KMnO_4$ (CLAËSSON; OTTO, *B.* 19, 3138). Beim Abdampfen der mit Natron neutralisirten Lösungen äquivalenter Mengen von Benzolsulfinsäure und Chloressigsäure (GABRIEL, *B.* 14, 833). $C_6H_5.SO_2Na + Cl.CH_2.CO_2Na = C_8H_7SO_4.Na + NaCl$. Wendet man Kalilauge, statt Natronlauge, an, so erhält man keine Phenylsulfonessigsäure, weil diese, durch die Kalilauge, leicht in CO_2 und Methylphenylsulfon $CH_3.SO_2.C_6H_5$ gespalten wird (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 344). Bei der Oxydation von Phenylsulfonäthylalkohol $C_6H_5.SO_2.CH_2.CH_2.OH$ mit Chromsäuregemisch (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 339). — Nadeln (aus Benzol). Monokline Tafeln (aus $CHCl_3$ oder Alkohol) (OTTO). Schmelzp.: 109° (C.); 110—111° (GABRIEL); 111,5—112,5° (O.). Zerfällt oberhalb 160° in CO_2 und Benzolsulfinsäuremethylester. Reichlich löslich in siedendem Chloroform, weniger in siedendem Benzol. Wird von Zn und H_2SO_4 nicht verändert; wird von Natriumamalgam in Essigsäure und Benzolsulfinsäure, resp. Thiophenol zerlegt (OTTO). Die Salze zerfallen, beim Erhitzen, in Carbonate und Methylphenylsulfon. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glasglänzende, platte Nadeln. Reichlich löslich in heifsem Wasser. — $Cu(C_8H_7SO_4)_2 + 2H_2O$. Kleine, grüne, trikline (GROTH, *J. pr.* [2] 30, 342) Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{10}H_{12}SO_4 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von benzolsulfinsaurem Natrium (dargestellt durch Zusatz einer äquivalenten Menge von Natriumalkoholat zu einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol) mit (1 Mol.) Chloressigsäureester, erhitzt 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, destillirt dann den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. Es fällt hierbei ein Oel aus, das nach mehrtägigem Stehen gröfstentheils erstarrt und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wird (MICHAEL, COMEY, *Am.* 5, 116). — Lange, trimetrische (?) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 45° (M., C.); 41—42° (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 343).

Zersetzt sich beim Sieden. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird von alkoholischem Kali bei 140° zerlegt in CO_2, Alkohol und Methylphenylsulfon $C_6H_5.SO_2.CH_3$. — $Na.C_{10}H_{11}SO_4 = C_6H_5.SO_2.CHNa.CO_2.C_2H_5$. Nadeln, erhalten durch Vermischen einer Lösung des Esters in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat. Sehr leicht löslich in Wasser, mäfsig in heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Durch Behandeln mit Alkylchloriden wird das Natrium gegen Alkyle ausgewechselt.

Amid $C_8H_9NSO_3 = C_6H_5.SO_2.CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Aethylesters mit Ammoniak im Rohr (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 345). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153°. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich löslich in Weingeist. — $(C_8H_8NSO_3)_2Hg$. Undeutliche Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 213—215°.

Phenylsulfonäthylessigsäureäthylester $C_{12}H_{16}SO_4 = C_6H_5.SO_2.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus Phenylsulfonessigsäureäthylester, Natriumalkoholat und C_2H_5J (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 66). — Rhombische Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 62°. Mäfsig löslich in Ligroïn, leicht in Aether und Benzol. Wird von alkoholischem Kali bei 140° zerlegt in CO_2, Alkohol und Propylphenylsulfon.

Phenylsulfonallylessigsäureäthylester $C_{13}H_{16}SO_4 = C_6H_5.SO_2.CH(C_3H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$, Natriumalkoholat und Allyljodid (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 67). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64,5°.

Thiophenyl-α-Oxypropionsäure $C_9H_{10}SO_3 = C_6H_5S.C(CH_3)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen äquivalenter Mengen Thiophenol und Brenztraubensäure, gelöst in der 30fachen Menge Benzol (BAUMANN, *B.* 18, 263). $C_3H_4O_3 + C_6H_5.SH = C_9H_{11}SO_3$. — Kurze, dicke, glänzende Prismen. Schmelzp.: 87°. Wird durch kaltes Wasser langsam, durch heifses augenblicklich in Thiophenol und Brenztraubensäure gespalten. Unzersetzt löslich in Alkohol und Benzol. Geruchlos. Wird durch Salzsäuregas und überhaupt durch wasserentziehende Mittel in Dithiophenylpropionsäure umgewandelt. Wird von verdünnter Chamäleonlösung zu Aethylidendiphenylsulfon $CH_3.CH(SO_2.C_6H_5)_2$ oxydirt. Phosphorpentachlorid wirkt nach der Gleichung ein: $2C_9H_{10}SO_3 + PCl_5 = (C_6H_5)_2S_2 + 2C_3H_4O_3$ (Brenztraubensäure) $+ 2HCl + PCl_3$. Durch PCl_3 oder $POCl_3$ entsteht Dithiophenyldilaktylsäure $C_{18}H_{18}S_2O_5$.

α-**Dithiophenylpropionsäure** $C_{15}H_{14}S_2O_2 = (C_6H_5S)_2C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über erwärmte Thiophenyl-α-Oxypropionsäure (BAUMANN, *B.* 18, 264). [$2C_9H_{10}SO_3 = C_{15}H_{14}S_2O_2 + C_3H_4O_3$ (Brenztraubensäure) $+ H_2O$]. Wird am besten dargestellt durch Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über ein gelinde erwärmtes Gemenge aus 2 Mol. Brenztraubensäure und 3 Mol. Thiophenol (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1787). Man löst das Produkt in Soda und fällt die Lösung durch eine Säure. — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116—117°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas schwerer in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Alkalien oder mit HCl nicht zersetzt. Liefert erst bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid eine kleine Menge eines Anhydrides. Alkoholisches Ammoniak wirkt nicht bei 140°. Durch Natriumamalgam wird in wässeriger Lösung und durch Sn + HCl, in alkoholischer Lösung, leicht Thiophenol abgespalten. — Die Salze sind meist schwer oder gar nicht löslich in Wasser. — $Na.C_{15}H_{13}S_2O_2$. Blumenkohlartige Masse. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Natronlauge (E., B.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln (B.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Der **Aethylester** und das **Chlorid** sind nicht destillirbare Oele.

Amid $C_{15}H_{15}NS_2O = C_{15}H_{13}S_2O.NH_2$. Dicke Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93° (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1789).

Dithiophenyldilaktylsäure $C_{18}H_{18}S_2O_5 = O[C(S.C_6H_5)(CH_3).CO_2H]_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Thiophenyl-α-Oxypropionsäure mit einer Lösung von PCl_3 (oder $POCl_3$) in Benzol (BAUMANN, *B.* 18, 266). $2C_9H_{10}SO_3 = C_{18}H_{18}S_2O_5 + H_2O$. Die abgegossene Benzollöung wird verdunstet. — Gelber Syrup, der bei starkem Abkühlen fest wird. Zersetzt sich, bei langem Stehen mit Wasser, unter Abspaltung von Thiophenol. — Die Salze sind amorph. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelblichweifser, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ammoniak.

β-**Dithiophenylbuttersäure** $C_{16}H_{16}S_2O_2 = (C_6H_5S)_2.C(CH_3).CH_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{18}H_{20}S_2O_2 = C_{16}H_{15}S_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei $^1/_4$stündigem Einleiten von Salzsäuregas (bei höchstens 60—70°) in ein Gemisch aus 2 Mol. Thiophenol und 1 Mol. Acetessigsäureäthylester (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1790). Man lässt das Gemisch einige Stunden stehen, wäscht es dann mit Soda und krystallisirt es aus Alkohol um. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol); lange Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 57—58°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Ligroin, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Löst sich in warmem Vitriolöl mit kirschrother Farbe. Wird von HCl nicht zersetzt, wohl aber beim Erwärmen mit Schwefel-

säure (von 50%). Alkalien bewirken sehr leicht Spaltung in β-Thiophenylisocrotonsäure, Alkohol und Thiophenol.

Thiophenylisocrotonsäure $C_{10}H_{10}SO_2 = CH_2:C(S.C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei ¼—½ stündigem Erwärmen von 10 Thln. β-Dithiophenylbuttersäureäthylester, gelöst in 50 Thln. Natronlauge (von 10%) (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1791). Man fällt mit HCl, destillirt den Niederschlag mit Wasserdämpfen und krystallisirt den nicht flüchtigen Rückstand aus Alkohol um. Entsteht auch aus β-Chlorisocrotonsäure und Natriumthiophenol (E., B.). — Grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 176—177° unter Abgabe von CO_2. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Benzol und Ligroïn; löslich in 50 Thln. kaltem Weingeist. Löst sich in warmem Vitriolöl mit kirschrother Farbe. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Allylthiophenoläther. Wird durch Kochen mit Kalilauge langsam zersetzt, unter Abspaltung von Thiophenol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

γ-Dithiophenylvaleriansäure $C_{17}H_{18}S_2O_2 = (C_6H_5S)_2.C(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge aus Lävulinsäure und Thiophenol (ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1795). — Glänzende Prismen (aus Aether + $CHCl_3$). Schmelzp.: 68—69°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwieriger in Ligroïn. Wird von Alkalien schwer angegriffen. Wird durch Erwärmen mit konc. HCl leicht gespalten in Thiophenol und Lävulinsäure. — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser.

Phenylmercaptursäure $C_{11}H_{13}NSO_3 = CH_3.CO.NH.C(SC_6H_5)(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromphenylmercaptursäure (s. S. 512) mit Natriumamalgam (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 335). — Glänzende Tetraëder. Schmelzp.: 142—143°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol. Ist in alkoholischer Lösung linksdrehend und in alkalischer Lösung rechtsdrehend (BAUMANN, *B.* 15, 1732). Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sehr leicht in Essigsäure und Phenylcysteïn. Starke Säure. — $Ba(C_{11}H_{12}NSO_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag, der sich bald in glänzende Blättchen umwandelt.

Phenylcysteïn $C_9H_{11}NSO_2 = {C_6H_5S \atop CH_3}\!>\!C\!<\!{NH_2 \atop CO_2H}$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylmercaptursäure mit verdünnter Schwefelsäure (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 337). $C_{11}H_{13}NSO_3 + H_2O = C_2H_4O_2$ (Essigsäure) $+ C_9H_{11}NSO_2$. — Blättchen (aus Ammoniak); verlängerte sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 160°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Säuren und Alkalien. Beim Kochen mit Natronlauge wird Thiophenol gebildet. — Das Kupfersalz ist ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und Ammoniak.

Aethylidendiphenylsulfon $C_{14}H_{14}S_2O_4 = CH_3.CH(SO_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation der Verbindung $CH_3.CH(S.C_6H_5)_2$ oder von $CH_3.C(S.C_6H_5)_2.CO_2H$ durch $KMnO_4$ (BAUMANN, *B.* 19, 2815). — *Darstellung.* Man löst 4 g Dithiophenylpropionsäure $CH_3.C(S.C_6H_5)_2.CO_2H$ in 1 l Wasser und (1 Mol.) KOH, giebt allmählich 600 ccm Chamäleonlösung (von 1%) hinzu und leitet fortwährend CO_2 hindurch. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht. — Stark glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101—102°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol und Eisessig. Wird von alkoholischem Kali selbst bei 140° nicht verändert.

Dithiophenyldimethylmethan $(C_6H_5S)_2.C(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus $C_6H_5.SH$, Aceton und HCl, in der Kälte (BAUMANN, *B.* 19, 2804). — Grofse, wasserklare Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 56°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, etwas weniger in Ligroïn. Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 100°.

Dithiophenyldimethylmethan $C_{15}H_{16}S_2O_4 = (C_6H_5.SO_2)_2.C(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln der Verbindung $(C_6H_5S)_2.C(CH_3)_2$ (s. o.) mit $KMnO_4$ und etwas H_2SO_4 (BAUMANN, *B.* 19, 2810). — Kleine Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 97°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Phenylrhodanid $C_7H_5NS = C_6H_5.S.CN$. *Bildung.* Aus Rhodanwasserstoffsäure und schwefelsaurem Diazobenzol (BILLETER, *B.* 7, 1753). $C_6H_5.NN.SO_4H + HSCN = C_6H_5.S.CN + N_2 + H_2S$. Beim Einleiten von Chlorcyan in mit Alkohol angerührtes, Thiophenolblei (BILLETER). $(C_6H_5.S)_2Pb + 2CN.Cl = 2C_6H_5.S.CN + PbCl_2$. — Flüssig. Siedep.: 231° (kor.); spec. Gew. = 1,155 bei 17,5°. Zerfällt mit koncentrirter Salzsäure bei 180—200° in CO_2, NH_3 und Thiophenol $C_6H_5.SH$. Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entstehen sofort Rhodankalium und Thiophenol.

Triphenyltrithiocyanurat $(C_6H_5.SCN)_3$. *Bildung.* Aus Thiophenolnatrium und Cyanurchlorid (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 120). — Glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 97°.

Chlorthiophenol $C_6H_4Cl.SH$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der Chlorbenzolsulfonsäure mit Zink und verdünnter H_2SO_4 (OTTO, *A.* 143, 109). — Vierseitige, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 53—54°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Benzol, Aether und heifsem Alkohol. — $Pb(C_6H_4Cl.S)_2$. Citronengelber Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser oder Alkohol.

p-Chlorphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}ClNSO_3 = CH_3.CO.NH.C(S.C_6H_4Cl)(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Tritt im Harn von Hunden auf, die man mit Chlorbenzol C_6H_5Cl gefüttert hat (JAFFÉ, *B.* 12, 1096). Der Harn von mit Chlorbenzol (Brombenzol, Jodbenzol) gefütterten Hunden hält eine stark linksdrehende, sehr unbeständige Substanz, welche durch Säuren sofort zerlegt wird unter Bildung von Chlor- (resp. Brom-, Jod-) Phenylmercaptursäure und einer anderen, leicht löslichen, einbasischen Säure (BAUMANN, *H.* 8, 191). — *Darstellung.* Wie bei Bromphenylmercaptursäure. — Blättchen (aus Wasser oder Alkohol); dünne wasserhelle, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 153—154°. In Wasser leichter löslich als Bromphenylmercaptursäure. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. — Liefert mit $KMnO_4$ die Säure $C_{11}H_{12}ClNSO_5$. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, **Chlorphenylcysteïn** $C_9H_{10}ClNSO_2$, das bei 182—184° schmilzt und in Nadeln oder dünnen Blättchen krystallisirt.

p-Bromthiophenol $p\text{-}C_6H_4Br.SH$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Brombenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 327). Beim Kochen von Bromphenylmercaptursäure oder Bromphenylcysteïn mit Natronlauge (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 319). — Naphtalinähnliche Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 75° (H., A.); Siedep.: 230—231° (B., P.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Aether und $CHCl_3$; in kaltem Alkohol schwerer als in heifsem. Oxydirt sich leicht an der Luft. Die Lösung in Vitriolöl wird bei 120—125° grün und darüber hinaus indigblau; auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung sofort. Bei anhaltendem Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entsteht Thiophenol. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit Bleizucker einen gelben, amorphen Niederschlag. Liefert mit Chloral ein bei 72° schmelzendes Additionsprodukt (B., *B.* 18, 887).

Acetonbromphenylmercaptol $C_{15}H_{14}Br_2S_2 = (CH_3)_2.C(S.C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus Aceton und p-Bromthiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 888). Man wäscht das Produkt mit Natron und krystallisirt es aus Aether um. — Zolllange, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 89—90°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

Bromphenylthioglykolsäure $C_8H_7BrSO_2 = C_6H_4Br.S.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man versetzt eine ätherische Lösung von phenylthioglykolsaurem Aethylester mit (2 Atomen) Brom, gelöst in CS_2. Der Aether und CS_2 werden abdestillirt und der Rückstand durch alkoholisches Kali verseift (CLAËSSON, *Bl.* 23, 444). — Wenig lösliche Nadeln. Schmelzp.: 112°.

p-Bromphenyl-α-Oxypropionsäure $C_9H_9BrSO_3 = C_6H_4BrS.C(CH_3)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Brenztraubensäure und p-Bromthiophenol (BAUMANN, *B.* 18, 263). — — Krystalle. Schmelzp.: 114,5°. Fast unlöslich in Benzol.

p-Bromphenylmercaptursäure $C_{11}H_{12}BrNSO_3 = CH_3.CO.NH.C(S.C_6H_4Br)(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Im Harn von Hunden, welche mit Brombenzol C_6H_5Br gefüttert wurden (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 309; JAFFÉ, *B.* 12, 1092). Beim Behandeln von Bromphenylcysteïn, gelöst in der 10 fachen Menge Benzols, mit Essigsäureanhydrid (BAUMANN, *B.* 18, 261). — *Darstellung.* Die Säure findet sich im Harn in Form einer komplicirten Verbindung. Frischer Harn enthält nur wenig freie Bromphenylmercaptursäure. Säuert man den Harn mit HCl stark an, so wird, nach einiger Zeit, die Hauptmenge dieser Säure gefällt (BAUMANN, PREUSSE). Der Harn wird mit $^1/_{20}$ Vol. Bleizuckerlösung gefällt, das Filtrat mit $^1/_{10}$ Vol. koncentrirter Salzsäure versetzt und der nach 8—10 Tagen ausgeschiedene Niederschlag zweimal aus Wasser umkrystallisirt. Dann löst man die freie Säure in wenig Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser (B., P.). — Grofse, durchsichtige Prismen (aus Alkohol), die an der Luft allmählich undurchsichtig werden. Schmelzp.: 152—153°. Ist in alkoholischer Lösung linksdrehend und in alkalischer Lösung rechtsdrehend (BAUMANN, *B.* 15, 1732). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether; löslich in 70 Thln. kochenden Wassers (B., P.). In koncentrirter, warmer Salzsäure leichter löslich als in Wasser und daraus unverändert auskrystallisirend. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erhitzen blau; die Färbung verschwindet sofort auf Zusatz von Wasser oder Alkohol (Reaktion des p-Bromthiophenols). Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in NH_3, Essigsäure, p-Bromthiophenol und Brenztraubensäure (BAUMANN, *B.* 18, 259). Mit $KMnO_4$ entsteht die Säure $C_{11}H_{12}BrNSO_5$. Beim Kochen mit starker Salzsäure oder besser mit verdünnter Schwefelsäure tritt Spaltung in Essigsäure und Bromphenylcystëin $C_9H_{10}BrNSO_2$ ein (B., P.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Bromphenylcysteïn und harzige Nebenprodukte. — Einbasische Säure; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich.

Salze: BAUMANN, PREUSSE. — $NH_4.C_{11}H_{11}BrSNO_3$. Prismen, löslich in 34—35 Thln. kalten Wassers. — $Mg.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Seideglänzende Nadeln; löslich in 50 Thln. kaltem und in 15 Thln. heifsem Wasser.

Bromphenylcysteïn $C_9H_{10}BrNSO_2 = \frac{C_6H_4Br.S}{CO_2H}\rangle C\langle\frac{NH_2}{CH_3}$. *Bildung.* Entsteht, neben Essigsäure, beim Kochen von Bromphenylmercaptursäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) oder koncentrirter Salzsäure (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 315). $C_{11}H_{12}BrNSO_3 + H_2O = C_2H_4O_2 + C_9H_{10}BrNSO_2$. — Glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt bei 181° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in verdünnten Mineralsäuren. Wird beim Kochen mit Alkalien langsam zersetzt unter Bildung von p-Bromthiophenol und NH_3. Schwache Base; verbindet sich nicht mit Essigsäure. Das salzsaure und schwefelsaure Salz verlieren, beim Waschen mit Wasser, alle Säure. Verbindet sich auch mit Basen. Löst sich leicht in Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch CO_2 gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge (von 5—6 %), in NH_3, Bromthiophenol und Brenztraubensäure. $C_9H_{10}BrNSO_2 + H_2O = NH_3 + C_6H_4Br.SH + C_3H_4O_3$. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Bromphenylcysteïn entstehen NH_3, HBr, Thiophenol und Gährungsmilchsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, glatt in H_2O und Bromphenylcystoïn. Lässt man aber Essigsäureanhydrid, in Gegenwart von viel Benzol, einwirken, so entsteht Bromphenylmercaptursäure. Verbindet sich mit Kaliumcyanat zum Kaliumsalz einer Uramidosäure $C_{10}H_{11}BrN_2SO_3$. — $Cu(C_9H_9BrNSO_2)_2$. Blauer, krystallinischer Niederschlag. — $C_9H_{10}BrNSO_2.HCl$. Lange, dicke Nadeln oder Säulen. Wird durch Wasser völlig zerlegt.

Bromphenylcystoïn $C_9H_8BrNSO = \frac{C_6H_4Br.S}{CH_3}\rangle C\langle\frac{NH}{CO}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromphenylmercaptursäure oder Bromphenylcysteïn mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BAUMANN, PREUSSE). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Säuren und Alkalien, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in NH_3, Bromthiophenol und Brenztraubensäure.

p-Nitrothiophenol $C_6H_5NSO_2 = C_6H_4(NO_2).SH$. *Bildung.* Man kocht einige Minuten lang p-Chlornitrobenzol mit alkoholischem Kaliumsulfid, fällt durch Wasser unverändertes Chlornitrobenzol und Dinitrodiphenyldisulfid und dann durch HCl Nitrothiophenol. Letzteres wird durch Lösen in wässeriger Natronlauge und Fällen mit HCl gereinigt (WILLGERODT, *B.* 18, 331). — Krystalle (aus Aether oder $CHCl_3$). Schmelzp.: 77°. Reichlich löslich in heifsem Wasser oder Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Aceton, wenig in heifsem Eisessig oder Ligroïn.

op-Dinitrothiophenol $C_6H_4N_2O_4S = C_6H_3(NO_2)_2.SH$ ($SH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Eintragen von (je 1,5 g) Chlor-op-Dinitrobenzol, gelöst in Alkohol, in (je 40 ccm) einer Lösung von KHS (dargestellt durch Lösen von 5 g KOH in wenig Wasser, Zusatz von Alkohol von 90 % bis zu 200 ccm und Uebersättigen der Lösung mit H_2S) (WILLGERODT, *Ber. d. Freiburg. naturf. Ges.* 8, 289). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, fällt mit HCl und reinigt das gefällte Dinitrothiophenol durch Lösen in Natron und Fällen mit HCl. — Nadeln. Schmelzp.: 131°. Aeufserst löslich in Alkohol, wenig in Wasser. Oxydirt sich, im gelösten Zustande, leicht an der Luft zu Tetranitrodiphenyldisulfid.

Ein isomeres (?) Dinitrothiophenol entsteht bei gelindem Erwärmen von op-Dinitrophenylrhodanid mit Vitriolöl (AUSTEN, SMITH, *Am.* 8, 90). $C_6H_3(NO_2)_2.SCN + 2H_2O = C_6H_3(NO_2)_2SH + CO_2 + NH_3$. Man fällt die Lösung mit Wasser. — Hellgelbes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 195°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wenig löslich in Nitrobenzol, leicht in warmer koncentrirter Salpetersäure.

Methyläther $C_7H_7N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitrothiophenol (Schmelzp.: 131°) mit alkoholischem Kali und CH_3J (WILLGERODT, *B.* 18, 330). — Kleine Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 126°. Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwieriger in Alkohol, Eisessig und Ligroïn.

Aethyläther $C_8H_9N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Wie der Methyläther (WILLGERODT. *B.* 18, 330). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 113°.

Isopropyläther $C_9H_{11}N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.C_3H_7$. Ziemlich dicke, gelbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93—94° (WILLGERODT, *B.* 18, 330).

Isobutyläther $C_{10}H_{13}N_2SO_4 = C_6H_4N_2SO_4.C_4H_9$. Warzen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71—72° (WILLGERODT, *B.* 18, 331).

op-Dinitrophenylrhodanid $C_7H_3N_3SO_4 = C_6H_3(NO_2)_2.SCN$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von Brom-op-Dinitrobenzol mit KSCN und Holzgeist (AUSTEN, SMITH,

Am. 8, 90). — Kleine, gelbe Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 139°. Mäfsig löslich in kochendem $CHCl_3$. Schwer reducirbar. Liefert mit Salpeterschwefelsäure Tetradinitrodiphenylsulfid (Schmelzp.: 245°). Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Dinitrothiophenol (Schmelzp.: 195°).

Trinitrothiophenol (Thiopikrinsäure) $C_6H_3N_3SO_6 = C_6H_2(NO_2)_3.SH$ ($SH:NO_2:NO_2:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von (1 g) K_2S in 20—25 ccm Alkohol (von 90%), allmählich und unter Abkühlen, mit der Lösung von (1 g) Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ in Alkohol (von 90%), lässt einige Zeit stehen und zerlegt das ausgeschiedene Kaliumsalz durch HCl (WILLGERODT, *Ber. d. Freiburg. naturf. Ges.* 8, 305). — Sehr kleine, gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 114° und explodirt bei 115° sehr heftig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und Alkohol. — K.Ā. Rothbraune Nadeln. Explodirt heftig bei 140°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Chlornitrothiophenol $C_6H_4ClNSO_2 = C_6H_3Cl(NO_2).SH$. 1. Nitro-m-Chlorthiophenol ($SH:Cl:NO_2 = 1:3:6$). *Bildung.* Aus Chlor-o-Dinitrobenzol ($NO_2:Cl:NO_2 = 1:3:6$) und alkoholischem KHS (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 82). $C_6H_3Cl(NO_2)_2 + KHS = C_6H_3Cl(NO_2).SH + KNO_2$. — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure von 90%). Schmelzp.. 171°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, schwer in Essigsäure (von 90%), sehr schwer in Alkohol. Fast unlöslich in CS_2.

2. Nitro-p-Chlorthiophenol ($SH:NO_2:Cl = 1:2:4$). *Bildung.* Aus p-Dichlornitrobenzol und alkoholischem KHS (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 79). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 212—213°. Schwer löslich in Alkohol, CS_2, Ligroïn.

Uebergiefst man dieses Chlornitrothiophenol mit Alkohol und Ammoniak und leitet H_2S ein, so entsteht ein Körper $C_{12}H_8Cl_2N_2S_3 = (SH.C_6H_3Cl.N)_2S$, den man durch Waschen mit CS_2 vom beigemengten Schwefel befreit und dann aus Eisessig umkrystallisirt (BEILSTEIN, KURBATOW). — Der Körper bildet gelbe Nadeln, schmilzt bei 147° und löst sich ziemlich leicht in Essigsäure (von 90%), schwer in Alkohol und gar nicht in CS_2. Er verbindet sich mit 2 Mol. Salzsäure. — Erhitzt man den Körper $C_{12}H_8Cl_2N_2S_3$ mit mäfsig starker Salpetersäure, so tritt eine lebhafte Oxydation und Bildung von Schwefelsäure ein. Bei der Destillation des Produktes mit Wasser verflüchtigen sich Nadeln $C_6H_3ClN_2S = C_6H_3Cl\langle{N \atop S}\rangle N$. Diese Nadeln schmelzen bei 103,5° und lösen sich leicht in Ligroïn, CS_2, Alkohol, Benzol (BEILSTEIN, KURBATOW).

Amidothiophenol $C_6H_7NS = NH_2.C_6H_4.SH$. 1. o-Amidothiophenol. *Bildung.* Aus dem Chlorid der o-Nitrobenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HOFMANN, *B.* 13, 20). Beim Kochen von Benzanilid $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5$ mit Schwefel entsteht das Anhydroderivat $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.C_6H_5$, welches beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und Amidophenol zerfällt (HOFMANN, *B.* 12, 2363). — *Darstellung.* Man erhitzt 15—20 Minuten lang 1 Thl. Oxalamidothiophenol mit 3 Thln. Kalihydrat auf 200°, neutralisirt das Produkt mit HCl und destillirt das abgeschiedene Amidothiophenol (HOFMANN, *B.* 13, 1230). — Nadeln. Schmelzp.: 26°; Siedep.: 234°. Zerfällt, beim Erhitzen mit HJ, in Anilin und H_2S. Absorbirt, in alkoholischer Lösung, leicht Cyan und liefert Oxalamidothiophenol $C_6H_4(NS).C.C(NS).C_6H_4$. Geht durch Oxydationsmittel ($FeCl_3$ . . .) leicht in das Disulfid $[S(C_6H_4.NH_2)]_2$ über. Beim Behandeln mit Säurechloriden entstehen Anhydrobasen: $NH_2.C_6H_4.SH + C_7H_5O.Cl = NH(C_7H_5O).C_6H_4SH + HCl = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.C_6H_5 + H_2O + HCl$; ebenso beim Kochen mit Säuren: $[NH_2.C_6H_4.SH + CHO.OH = 2H_2O + C_6H_4(NS).CH]$ und beim Erhitzen mit Aldehyden oder Nitrilen.

Methenylamidothiophenol $C_7H_5NS = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Amidothiophenol mit Ameisensäure, am Kühler. Beim Behandeln von salzsaurem Amidothiophenol mit Cyankalium. $C_6H_4(NH_2).SH + HCN = C_7H_5NS + NH_3$. Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Formanilid mit Schwefel (HOFMANN, *B.* 13, 1224). — *Darstellung.* Man behandelt das Chlorid $C_6H_4(NS)CCl$ (s. S. 515) mit Zinn und koncentrirter Salzsäure oder besser, man erhitzt das Chlorid mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einige Stunden auf 100°, im Rohr. — Flüssig. Siedep.: 230°. Schwerer als Wasser. Kaum löslich in Wasser; leicht löslich in CS_2 und Alkohol. Reagirt neutral. Wird von pulverigem Kupfer bei 250° nicht angegriffen. Geht, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 160°, in das Chlorid $C_6H_4(NS)CCl$ über. Verbindet sich direkt mit Brom — $(C_7H_5NS.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche, rhombische Tafeln oder Nadeln. — $C_7H_5NS.HCl.AuCl_3$. — $C_7H_5NS.CH_3J$. *Darstellung.* Aus C_7H_5NS und CH_3J bei 100°. — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in warmem Wasser.

Chlorid $C_7H_4NSCl = C_6H_4(NS).CCl$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Phenylsenföl und PCl_5 auf 160° (HOFMANN, *B.* 12, 1127). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei + 24° (H., *B.* 13, 9). Erstarrt, nach dem Verflüssigen, nur sehr langsam. Siedep.: 248°. Leicht löslich in Alkohol, daraus durch Wasser fällbar. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in o-Amidothiophenol, CO_2 und HCl. — $C_7H_4NSCl.HCl$. Krystalle, wenig löslich in Aether, $CHCl_3$ oder Benzol. Giebt an Wasser und an Alkohol Salzsäure ab. — Auch das Platindoppelsalz wird von Wasser zersetzt.

Oxymethenylamidothiophenol (Oxyphenylsenföl) $C_7H_5NSO = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.OH$. *Bildung.* Beim Kochen des Chlorids $C_6H_4(NS)CCl$ (s. o.) mit Alkohol (HOFMANN, *B.* 12, 1128). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in festen Alkalien und in sehr viel Ammoniak.

Aethyläther $C_9H_9NSO = C_6H_4(NS)C.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorid C_7H_4NSCl (s. o.) und Natriumalkoholat (HOFMANN, *B.* 13, 10). Beim Erhitzen von Phenylthiourethan mit rothem Blutlaugensalz und Natronlauge (JACOBSON, *B.* 19, 1811). $N(C_6H_5).C(SH).OC_2H_5 + O = C_9H_9NSO + H_2O$. — Krystalle. Schmelzp.: 25°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Riecht angenehm ätherisch. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Alkohol und Oxymethenylamidothiophenol. Koncentrirtes, wässeriges NH_3 spaltet bei 120° Amidothiophenol ab. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zerlegt. — $(C_9H_9NSO.HCl)_2.PtCl_4$. Prismen.

Acetat $C_9H_7NSO_2 = C_6H_4(NS).C(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Durch Kochen des Oxyds mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°. Indifferent.

Amid $C_7H_6N_2S = C_6H_4(NS).C.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid C_7H_4NSCl und alkoholischem Ammoniak bei 160° (HOFMANN, *B.* 12, 1129). — Blättchen. Schmelzp.: 129° (H., *B.* 13, 11). Destillirt unzersetzt. Sehr beständig. Wird, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, nicht angegriffen. Schwache Base; löst sich nur in koncentrirter Salzsäure. Das Platin- und Golddoppelsalz werden nicht durch Wasser zerlegt. — $(C_7H_6N_2S.HCl)_2.PtCl_4$.

Anilid $C_{13}H_{10}N_2S = C_6H_4(NS).C(NH.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Anilin (HOFMANN, *B.* 12, 1130). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 159° (H., *B.* 13, 12). Destillirt unzersetzt. Wird von Säuren und Alkalien nicht verändert. — $(C_{13}H_{10}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$.

Nitromethenylamidothiophenolchlorid $C_7H_3ClN_2SO_2 = C_6H_3(NO_2)(NS).CCl$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung des Chlorids $C_6H_4(NS)CCl$ in koncentrirter Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure (HOFMANN, *B.* 13, 10). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 192°. Verbindet sich nicht mit Säuren.

Nitromethenylamidothiophenolanilid $C_{13}H_9N_3SO_2 = C_6H_3(NO_2)(NS).C(NH.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Nitrochlorid und Anilin (HOFMANN). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 247°. Schwache Base.

Aethenylamidothiophenol $C_8H_7NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Aus o-Amidothiophenol und Acetylchlorid bei 250° (HOFMANN, *B.* 13, 21). Beim Kochen von Amidothiophenol mit Acetaldehyd oder beim Erhitzen des Amidothiophenols mit Acetonitril auf 180° (HOFMANN, *B.* 13, 1236). $C_6H_7NS + CH_3.CN = C_8H_7NS + NH_3$. Beim Behandeln von Thioacetanilid mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (JACOBSON, *B.* 19, 1072). — Flüssig. Siedep.: 238°. — $(C_8H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln oder Prismen.

Propenylamidothiophenol $C_9H_9NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_2H_5$. *Bildung.* Aus o-Amidothiophenol und Propionylchlorid bei 150° (HOFMANN, *B.* 13, 21). — Flüssig. Siedep.: 252°. — $(C_9H_9NS.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse Prismen.

Pentenylamidothiophenol $C_{11}H_{13}NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_4H_9$. *Bildung.* Aus o-Amidothiophenol und Isovalerylchlorid (HOFMANN). — Flüssig. Schwer löslich in koncentrirten Säuren. — $(C_{11}H_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Oxäthenylamidothiophenol $C_8H_7NSO = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Amidothiophenol mit Chloressigsäure (HOFMANN, *B.* 13, 1234). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Unlöslich in H_2O, HCl und NH_3; leicht löslich in Natronlauge und daraus durch Säuren fällbar.

Oxalamidothiophenol $C_{14}H_8N_2S_2 = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemisches von Amidothiophenol und Oxalsäure mit etwas PCl_3; beim Erhitzen von Amidothiophenol mit Oxalester auf 250°; bei längerem Kochen von

(5 Thln.) Acetanilid mit (3 Thln.) Schwefel; beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Amidothiophenol. $2C_6H_7NS + 2CN = C_{14}H_8N_2S_2 + 2NH_3$; beim Erhitzten von Methenylamidothiophenol mit Phenylchlorsenföl C_7H_4ClNS (aus Phenylsenföl und PCl_5).$C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle CH + C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.Cl = C_{14}H_8N_2S_2 + HCl$; beim Erhitzen von Methenylamidothiophenol mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid auf 150°; beim Erhitzen von Phenylchlorsenföl mit Zink (HOFMANN, *B.* 13, 1229). $2C_7H_4ClNS = C_{14}H_8N_2S_2 + Cl_2$. — Glänzende Blätter. Schmilzt gegen 300° und destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Etwas löslich in siedendem Toluol und daraus in mikroskopischen Prismen krystallisirend. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter. Löslich in Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali auf 200°, glatt in Oxalsäure und Amidothiophenol. Beim Erhitzen mit HJ und Phosphor entstehen Anilin, H_2S und Aethenylamidothiophenol.

Tetronamidothiophenol $C_{16}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.CH_2.CH_2.C\langle{N \atop S}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Amidothiophenol mit Succinamid; entsteht aber nicht aus Amidothiophenol und Bernsteinsäureanhydrid oder Succinylchlorid (HOFMANN, *B.* 13, 1231). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Amidothiophenol. Wird von HJ (und Phosphor) äufserst schwer angegriffen. Verbindet sich mit Säuren. — Das Hydrochlorid bildet gelbe Nadeln, welche von Wasser sofort zerlegt werden. — Das Chloroplatinat krystallisirt und ist schwer löslich. — — $C_{16}H_{12}N_2S_2.HCl.AuCl_3$. Gelbe, etwas lösliche Nadeln.

2. m-Amidothiophenol. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure (GLUTZ, SCHRANK, *J. pr.* [2] 2, 224). — Oelig. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht ein amorpher, orangerother Körper $C_6H_4(OH)(SH)$ mit sauren Eigenschaften. — $C_6H_7NS.HCl$. Krystallwarzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzp.: 232° (BIEDERMANN, *B.* 8, 1675). Sublimirbar. Die alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Platinchlorid einen gelben, pulverigen Niederschlag $(C_6H_6NS.HCl)_2.Pt.PtCl_4$ (?) (B.).

Dimethylamidothiophenol $C_8H_{11}NS = N(CH_3)_2.C_6H_4.SH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dithiodimethylanilin $[N(CH_3)_2.C_6H_4.S—]_2$ mit Zinn und HCl (MERZ, WEITH, *B.* 19, 1575). — Flüssig. Nicht destillirbar. Löslich in Natronlauge. Oxydirt sich an der Luft schnell zu Dithiodimethylanilin. — $Pb(C_8H_{10}NS)_2$. Blutkuchenartige Masse, die sich bei längerem Stehen in mennigfarbene Blättchen umwandelt.

Chloramidothiophenol $C_6H_6ClNS = C_6H_3Cl(NH_2).SH$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der m-Chlornitrobenzolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (ALLERT, *B.* 14, 1435). — Schmelzp.: 130°. Aus dem Verhalten des salzsauren Salzes gegen Säuren und Säurechloride folgt, dass in diesem Chloramidothiophenol die Gruppen NH_2 und SH nicht neben einander gelagert sind. — $C_6H_6ClNS.HCl$. Fleischfarbene Nadeln, die bei 100° alle Salzsäure verlieren.

Phenylsulfid $C_{12}H_{10}S = (C_6H_5)_2S$. *Bildung.* Bei der Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium (STENHOUSE, *A.* 140, 288). Aus Phenol und P_2S_5 (KEKULÉ, *Z.* 1867, 194). Bei der Destillation von Thiophenolblei (KEKULÉ). $(C_6H_5S)_2Pb = (C_6H_5)_2S + PbS$. Aus Thioanilin $[C_6H_4(NH_2)]_2S$ und Aethylnitrit (KRAFFT, *B.* 7, 385). Beim Behandeln einer sauren Diazobenzollösung mit H_2S (GRAEBE, MANN, *B.* 15, 1683). — *Darstellung.* Man behandelt benzolsulfonsaures Natrium mit P_2S_5 und rektificirt das Produkt über pulverförmigem Kupfer (SPRING, KRAFFT, *B.* 7, 385). Man versetzt eine saure, durch Eis gekühlte, Diazobenzollösung mit Schwefelammonium, lässt stehen, bis der anfangs gebildete Niederschlag sich in ein Oel umgewandelt hat, kocht dieses einige Stunden am Kühler und destillirt es dann (GR., M.). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 272,5°; spec. Gew. = 1,119 (STENHOUSE). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, in allen Verhältnissen mit Aether, CS_2, Benzol mischbar. Die alkoholische Lösung wird nicht gefällt durch $AgNO_3$, $HgCl_2$; mit $PtCl_4$ entsteht ein schwacher Niederschlag. Wird von Oxydationsmitteln (starker Salpetersäure) in Sulfobenzid $(C_6H_5)_2SO_2$ übergeführt. Leitet man Phenylsulfid durch eine glühende Röhre, so entsteht Diphenylensulfid $(C_6H_4)_2S$, neben Wasserstoff, H_2S, Benzol und einem oberhalb 330° siedenden Körper $C_{18}H_{12}S$ (?), der aus Eisessig in Nadeln krystallisirt und bei 197° schmilzt (GRAEBE, *A.* 174, 186).

Dichlorphenylsulfid $C_{12}H_8Cl_2S = (C_6H_4Cl)_2S$. *Bildung.* Beim Chloriren von Phenylsulfid. Aus Thioanilin $[C_6H_4(NH_2)]_2S$ durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor (KRAFFT, *B.* 7, 1165). — Schmelzp.: 88—89°.

Dibromphenylsulfid $C_{12}H_8Br_2S = (C_6H_4Br)_2S$. *Bildung.* Aus Phenylsulfid und Brom. Aus Thioanilin durch Austausch von NH_2 gegen Brom (KRAFFT). — Blättchen. Schmelzp.: 109—110°.

Dijodphenylsulfid $C_{12}H_8J_2S = (C_6H_4J)_2S$. *Bildung.* Aus Phenylsulfid mit Jod und Jodsäure. Aus Thioanilin durch Austausch von NH_2 gegen Jod (KRAFFT). — Schmelzp.: 138—139°.

Tetranitrophenylsulfid $C_{12}H_6N_4SO_8 = [C_6H_3(NO_2)_2]_2S$. 1. op-Tetranitrophenylsulfid ($S:NO_2:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Aus Chlor-op-Dinitrobenzol (Schmelzp.: 50°) und alkoholischem KHS oder Schwefelammonium (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 77), wobei das Chlordinitrobenzol im Ueberschuss bleiben muss (WILLGERODT, *Ber. d. Freiburger naturf. Gesellsch.* 8, 296). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 193°. Fast unlöslich in Alkohol, Benzol, CS_2; schwer löslich in Eisessig, leicht in koncentrirter Salpetersäure. Geht bei der Oxydation in Tetranitrosulfonbenzid über.

2. Ein isomeres (?) Tetranitrophenylsulfid entsteht beim Erhitzen von Bromdinitrobenzol (Schmelzp.: 87°, aus o-Dibrombenzol bereitet) mit Rhodanammonium und wässerigem Alkohol bei 160° (AUSTEN, *B.* 8, 1184).

3. op-Tetranitrophenylsulfid (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Brom-op-Dinitrophenylrhodanid mit einem Gemisch aus rauch. HNO_3 und Vitriolöl (AUSTEN, SMITH, *Am.* 8, 91). — Hellgelbe, dicke, durchsichtige Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 245°.

Pentanitrophenylsulfid (m-Dinitrophenylpikrylsulfid) $C_{12}H_5N_5SO_{10} = C_6H_3(NO_2)_2.S.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1,8 g Chlor-m-Dinitrobenzol in 10 ccm einer alkoholischen Lösung von K_2S (enthaltend 1 g K_2S) und dann von 2,2 g Pikrylchlorid $C_6H_2(NO_2)_3Cl$ (WILLGERODT, *Ber. d. Freiburger naturf. Gesellsch.* 8, 301). — Grofse, dicke, gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 217°. Löslich in Eisessig, Benzol und Aceton, fast unlöslich in Ligroïn.

Hexanitrophenylsulfid (Pikrylsulfid) $C_{12}H_4N_6SO_{12} = [C_6H_2(NO_2)_3]_2S$. *Bildung.* Aus Pikrylchlorid und alkoholischem Kaliumsulfid (WILLGERODT, *Ber. d. Freiburger naturf. Gesellsch.* 8, 307). Man kocht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus und krystallisirt ihn aus Eisessig um. — Goldgelbe, längliche Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 226°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn, äufserst leicht in Aceton.

Dichlordinitrophenylsulfid $C_{12}H_6Cl_2N_2O_4 = (C_6H_3Cl.NO_2)_2S(S:NO_2:Cl = 1:2:4)$. *Bildung.* Aus p-Dichlornitrobenzol und alkoholischem KS (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 79). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig von 90%). Schmelzp.: 149—150°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Essigsäure, fast unlöslich in Alkohol.

Diamidophenylsulfid (Thioanilin) $C_{12}H_{12}N_2S = (NH_2.C_6H_4)_2S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel (MERZ, WEITH, *B.* 4, 384). $2C_6H_5.NH_2 + S_2 = (C_6H_4.NH_2)_2S + H_2S$. Aus Phenylsulfid durch Nitriren und Reduktion des gebildeten Dinitrophenylsulfids $(C_6H_4.NO_2)_2S$ (KRAFFT, *B.* 7, 384). Bei der Einwirkung von Chlorschwefel oder Bromschwefel auf Anilin entsteht nur wenig Thioanilin (SCHMIDT, *B.* 11, 1168). — *Darstellung.* Man erhitzt (2 Mol.) Anilin mit (1 At.) Schwefel auf 150—160° und fügt allmählich überschüssige Bleiglätte hinzu. Das Produkt wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand, zur Entfernung des Anilins, mit Wasser destillirt und dann mit verd. HCl ausgezogen. Die salzsaure Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit viel Wasser übergossen. Aus der wässerigen Lösung entfernt man, durch wenig Alkali, ein Harz, dann fällt man das Thioanilin durch Natron völlig aus, löst es in Aetheralkohol und schlägt durch verd. H_2SO_4 Thioanilinsulfat nieder (MERZ, WEITH). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Geruchlos. Schmelzp.: 105°. Zerfällt bei der Destillation in Anilin, Schwefel u. s. w. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, leicht in Weingeist, Aether und heifsem Benzol. Wird von konc. HCl und alkoholischem Kali bei 200° nicht angegriffen. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Salpetersäure wirkt beim Erwärmen sehr heftig ein und erzeugt Schwefelsäure und Pikrinsäure. Mit Aethylnitrit entsteht Phenylsulfid. — Zweisäurige Base. Die Salze reagiren sauer. Erwärmt man ihre Lösung mit Eisenchlorid, so tritt sehr rasch eine intensiv blaue bis blauviolette Färbung ein. Beim Erwärmen von Thioanilin mit konc. H_2SO_4 färbt sich die Lösung blau, dann violett. Giefst man die blaue Lösung in Wasser, so nimmt sie eine rothe Farbe an (empfindliche Reaktionen, M., W.).

Salze: MERZ, WEITH. — $C_{12}H_{12}N_2S.2HCl + 2H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Aether, Weingeist, kalter koncentrirter Salzsäure. — $C_{12}H_{12}N_2S.HCl + 2H_2O$. — $C_{12}H_{12}N_2S.2HCl.PtCl_4$. Gelbe, blättrig-krystallinische Fällung. — $C_{12}H_{12}N_2S.H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln oder Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol. — $(C_{12}H_{12}N_2S)_2.H_2SO_4 + H_2O$. — Oxalat $C_{12}H_{12}N_2S.C_2H_2O_4$. Feine Nadeln, wenig löslich in heifsem Wasser.

Tetramethylthioanilin $C_{16}H_{20}N_2S = S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Das rhodanwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht, neben CS_2, H_2S und NH_3, beim Erwärmen von 2 Thln. Persulfocyansäure mit 3 Thln. Dimethylanilin (TURSINI, *B.* 17, 586). Wäscht

man das Rohprodukt mit Alkohol und behandelt es dann mit Aether, so löst dieser freies Tetramethylthioanilin. Das ungelöste rhodanwasserstoffsaure Salz giebt, nach dem Lösen in HCl, auf Zusatz von Alkali ebenfalls die freie Base, welche man durch Behandeln mit Sn + HCl entfärbt und dann aus der sauren Lösung durch Alkali niederschlägt. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Destillirt fast unzersetzt. Bleibt beim Schmelzen mit Kali unverändert. Konc. HCl wirkt bei 200° nicht ein. — Die Salze sind sehr unbeständig. — Rhodanid $C_{16}H_{20}N_2S.CNSH$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Aether. — Pikrat $C_{16}H_{20}N_2S.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Diacetylthioanilin $C_{16}H_{16}N_2O_2S = S(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Thioanilin mit Eisessig (MERZ, WEITH, *B.* 4, 390). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213,5—215°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether, kaum in Wasser. Wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 verseift.

Thiosulfocarbanilid. *Bildung.* Beim Kochen von Thioanilin mit Alkohol und CS_2 entweicht H_2S, und es scheidet sich ein mikrokrystallinischer Niederschlag aus, der sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löst und wahrscheinlich aus einem Gemenge von $CS(NH.C_6H_4.S.C_6H_4.NH_2)_2$ und $CS(NH.C_6H_4.S.C_6H_4.NH)_2.CS$ besteht (MERZ, WEITH, *B.* 4, 390).

Thiosulfanilin $C_{24}H_{22}N_4S_3 = S[C_6H_3(NH_2).S.C_6H_4.NH_2]_2$. *Bildung.* Harziges Nebenprodukt bei der Bildung von Thioanilin durch Kochen von Anilin mit Schwefel (MERZ, WEITH, *B.* 4, 391). — Helle Flocken. Schmilzt gegen 100°. Löslich in Alkohol und in koncentrirter Salzsäure, unlöslich in verdünnter Salzsäure.

Thiodiphenylamin $C_{12}H_9NS = S\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle NH$. *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von je 1500 g Diphenylamin mit 570—600 g Schwefel (BERNTHSEN, *A.* 230, 77). $NH(C_6H_5)_2 + S_2 = NH(C_6H_4)_2S + H_2S$. Sobald die Entwickelung von H_2S fast aufhört, destillirt man das Rohprodukt, fraktionnirt das Destillat und krystallisirt es aus Alkohol um. Oder man löst das Destillat in (18 Thln.) Aether und fällt, durch Einleiten von Salzsäuregas, beigemengtes Diphenylamin. Entsteht auch aus Diphenylamin und Chlorschwefel; beim Erhitzen von salzsaurem Diphenylamin mit $Na_2.S_2O_3$; aus Diphenylamin und Sb_2S_5 (B.). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von o-Amidothiophenol mit Brenzkatechin auf 220—240° (BERNTHSEN, *B.* 19, 3255). $NH_2.C_6H_4.SH + C_6H_4(OH)_2 = C_{12}H_9NS + 2H_2O$. — Gelbliche, glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°; Siedep.: 371°. Siedep.: 290° bei 40 mm. Sublimirt leicht in Blättchen. Mäfsig löslich in kaltem Aether, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und sehr wenig in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt; ebenso die eisessigsaure Lösung durch HNO_3. Liefert mit rauchender Salpetersäure Mononitro- und dann α- und β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd. Beim Erhitzen mit Zinkstaub wird Diphenylamin gebildet. Zerfällt, beim Kochen mit Kupferpulver, in CuS und Carbazol $C_{12}H_9N$. Liefert, beim Erwärmen mit Schwefelsäure, Thionol $C_{12}H_7NSO_2$ (S. 523). Wird von Zn + H_2SO_4 nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Benzoësäure und $ZnCl_2$ wird Phenylakridin gebildet. Thiodiphenylamin verbindet sich weder mit Basen, noch mit Säuren. — Charakteristische Reaktion auf Thiodiphenylamin. Man übergiefst wenig Thiodiphenylamin mit einigen Tropfen Eisessig und dann mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, fügt zur Lösung etwas Wasser und kocht mit salzsaurer Zinnchlorürlösung. Die farblose Lösung befreit man durch Zink vom Zinn und giefst dann Eisenchlorid hinzu. Es entsteht ein rothvioletter Niederschlag, der sich beim Verdünnen mit rothvioletter Farbe löst (B., *B.* 16, 2898; vgl. *A.* 230, 84).

Methylthiodiphenylamin $C_{13}H_{11}NS = S(C_6H_4)_2.N(CH_3)$. *Bildung.* Aus 15 g Thiodiphenylamin, 5 ccm Methyljodid und 15 ccm Holzgeist bei 100° (BERNTHSEN, *A.* 230, 88). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,3°. Destillirt fast unzersetzt bei 360—365°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig; mäfsig in Aether, leicht in Benzol. Löslich in Vitriolöl mit rothbrauner Farbe. Giebt mit $KMnO_4$ das Sulfon $C_{13}H_{11}NSO_2$ und mit rauchender HNO_3 das Sulfoxyd $C_{13}H_9(NO_2)_2SO$. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid bräunlichgelb gefärbt. Reaktion auf Methylthiodiphenylamin: B., *A.* 230, 90.

Aethylthiodiphenylamin $C_{14}H_{13}NS = S(C_6H_4)_2.N(C_2H_5)$. Lange, dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 102° (B., *A.* 230, 94). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schwach gelbbraun gefärbt.

Acetylthiodiphenylamin $C_{14}H_{11}NSO = S(C_6H_4)_2.N(C_2H_3O)$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Thiodiphenylamin mit Essigsäureanhydrid (BERNTHSEN, *A.* 230, 95). — Dünne, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—197,5°. Wenig löslich in heifsem Eisessig, Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Beim Behandeln mit $KMnO_4$ wird Essigsäure abgespalten.

Thiodiphenylurethan $C_{15}H_{13}NSO_2 = S(C_6H_4)_2 . N . CO_2 . C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von je 5 g Thiodiphenylamin mit 3 g Aethylchlorformiat $ClCO_2.C_2H_5$ (und dem gleichen Vol. Aether) auf 120° (FRÄNKEL, *B.* 18, 1845). — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn.

Thiodiphenylcarbaminchlorid $C_{13}H_8NClSO = S(C_6H_4)_2.N.COCl$. *Bildung.* Aus Thiodiphenylamin und $COCl_2$, gelöst in Toluol, bei 100° (FRÄNKEL, *B.* 18, 1846). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 167,5°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in Ligroïn, sehr leicht in $CHCl_3$. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin auf 180°, Thiodiphenyl und Carbanilid.

Dithiotetraphenylharnstoff $C_{25}H_{16}N_2S_2O = CO(N.C_{12}H_8S)_2$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen von 8 g Thiodiphenylamin mit 10 g Thiodiphenylcarbaminchlorid und 12 g Benzol auf 200° (FRÄNKEL, *B.* 18, 1848). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 223—225°. Sehr wenig löslich in Aether und in siedendem Alkohol, mäfsig leicht in heifsem Benzol oder Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$. Löst sich unzersetzt in heifser, rauchender Salpetersäure.

Benzoylthiodiphenylamin $C_{19}H_{13}NSO = S(C_6H_4)_2 . N . C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Thiodiphenylamin, Benzoylchlorid und Ligroïn, im Rohr, bei 100° (FRÄNKEL, *B.* 18, 1844). — Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 167° und schmilzt bei 170,5°. Ziemlich schwer löslich in Aether, leichter in heifsem Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$

Amidothiodiphenylamin $C_{12}H_{10}N_2S = NH\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3(NH_2)}\rangle S$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrodiphenylaminsulfoxyd mit Zinn und Salzsäure (BERNTHSEN, *A.* 230, 101). Entsteht auch beim Erhitzen von p-Amidodiphenylamin mit Schwefel (B., *A.* 230, 106). $C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2 + 2S = C_{12}H_{10}N_2S + H_2S$. — *Darstellung.* Man übergiefst 20 g Thiodiphenylamin allmählich mit einem Gemisch aus 80 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 80 ccm Wasser, fällt dann mit Wasser und erwärmt den gewaschenen Niederschlag mit 50 ccm Zinnchlorürlösung (von 30 %), 150 ccm koncentrirter Salzsäure, 100 ccm H_2O und 60 g Zinn. Nach beendeter Reduktion giebt man direkt 50 g Zink hinzu, lässt erkalten und filtrirt. Der Niederschlag wird in verd. HCl gelöst, die Lösung durch wenig $SnCl_2$ und Zink entfärbt und im verschlossenen Kolben stehen gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle löst man in wenig heifsem Wasser, giebt koncentrirte Salzsäure und $ZnCl_2$ hinzu, übersättigt das beim Erkalten auskrystallisirende Doppelsalz mit NaOH und schüttelt mit Aether aus. — Atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Siedet theilweise unzersetzt. Leicht oxydirbar. Wird von Eisenchlorid zu Imidothiodiphenylamin $C_{12}H_8N_2S$ oxydirt.

$C_{12}H_{10}N_2S.HCl$. Kleine, fettglänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

α-(p-)**Diamidothiodiphenylamin** $C_{12}H_{11}N_3S = NH\langle{C_6H_3(NH_2) \atop C_6H_3(NH_2)}\rangle S$. 1. α-(p-)Derivat (Leukothionin). *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Thionin $C_{12}H_9N_3.S.HCl$ (S. 521) mit Schwefelammonium (BERNTHSEN, *A.* 230, 113). Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser. Beim Behandeln von α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd $NH(C_6H_3.NO_2)_2SO$ mit Zinn und Salzsäure (B., *A.* 230, 123). Beim Erhitzen von p-Diamidodiphenylamin $NH(C_6H_4.NH_2)_2$ mit Schwefel (B., *A.* 230, 126). — Krystallaggregate. Oxydirt sich, im feuchten Zustande, äufserst rasch zu Thionin. Liefert mit Methyljodid, bei 110°, die Verbindung $C_{12}H_6N_3S(CH_3)_5.(CH_3J)_2$. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid scheint ein Triacetylderivat zu entstehen. — Das Sulfat ist selbst in heifsem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln.

2. β-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd (S. 520) mit Sn und HCl (BERNTHSEN, *A.* 230, 134). — Wird von $FeCl_3$ zu Isothionin oxydirt.

Methyldiamidothiodiphenylamin $C_{13}H_{13}N_3S = N(CH_3)\langle{C_6H_3(NH_2) \atop C_6H_3(NH_2)}\rangle S$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methyldinitrothiodiphenylamin mit Sn + HCl (BERNTHSEN, *A.* 230, 130). — Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Leicht oxydirbar. Die verdünnte Lösung des salzsauren Salzes wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt; der entstandene Farbstoff ist aber sehr veränderlich. — $C_{13}H_{13}N_3S.2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Salzsäure.

α-(p-)**Tetramethyldiamidothiodiphenylamin** (Leukomethylenblau) $C_{16}H_{19}N_3S = NH\langle{C_6H_3.N(CH_3)_2 \atop C_6H_3.N(CH_3)_2}\rangle S$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methylenblau $C_{16}H_{18}N_3S.Cl$ mit einer alkalischen Lösung von $Na_2.S_2O_4$ (BERNTHSEN, *A.* 230, 147). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus und destillirt die Aetherlösung im Kohlensäurestrom. —

Breite, atlasglänzende Nadeln (aus Aether). Oxydirt sich, im feuchten Zustande, ungemein leicht an der Luft zu Methylenblau. Wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol. — $C_{16}H_{19}N_3S.2HCl.ZnCl_2$. Prismen (MÖHLAU, *B.* 16, 2728; 17, 102).

Jodmethylat $C_{19}H_{27}N_3SJ_2 = N(CH_3)\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S {N(CH_3)_3J \atop N(CH_3)_3J}$. *Bildung.* Aus Leukomethylenblau, Methyljodid und Holzgeist bei 110° (BERNTHSEN, *A.* 230, 151). Aus α-Diamidothiodiphenylamin oder Thionin mit CH_3J und Holzgeist bei 110° (BERNTHSEN, *A.* 230, 114). — Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch warme Natronlauge nicht zersetzt. Giebt mit Eisenchlorid keinen Farbstoff.

Die freie Base, aus dem Jodid mit Ag_2O abgeschieden, ist amorph, bräunlich, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie zerfällt bei der trockenen Destillation in Holzgeist und Pentamethylleukothionin (?).

Nitrodiphenylaminsulfoxyd $C_{12}H_8N_2SO_3 = NH\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3(NO_2)}\rangle SO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Thiodiphenylamin mit Salpetersäure (BERNTHSEN, FRÄNCKEL, *B.* 17, 2858). — Liefert mit Sn + HCl Amidothiodiphenylamin.

Dinitrodiphenylaminsulfoxyde $C_{12}H_7N_3SO_5 = NH\langle{C_6H_3(NO_2) \atop C_6H_3(NO_2)}\rangle SO$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Thiodiphenylamin in 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,44) bei 0° entstehen zwei Verbindungen $C_{12}H_7N_3SO_5$. Bleibt das Gemenge über Nacht stehen, so krystallisirt das α-Derivat aus, während das β-Derivat gelöst bleibt (BERNTHSEN, *A.* 230, 116).

a. α-(p-)Derivat. *Darstellung.* Siehe oben. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit verdünnter HNO_3, dann mit Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgekocht und aus heifsem Anilin umkrystallisirt. — Gelbrothe Nädelchen oder kleine Prismen (aus Anilin). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas leichter in Eisessig. Schwer löslich in siedendem Anilin. Löslich mit blutrother Farbe in Alkalien, selbst in NH_3 und daraus durch CO_2 fällbar. Wird durch Sn + HCl zu α-Diamidothiodiphenylamin reducirt.

Acetylderivat $C_{14}H_9N_3SO_6 = C_2H_3O.N(C_6H_3.NO_2)_2.SO$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Acetylthiodiphenylamin in $7\frac{1}{2}$ Thln. eines Gemisches aus gleichen Theilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und Eisessig bei höchstens + 4° (BERNTHSEN, *A.* 230, 122). — Hellgelbe, feine Nädelchen. Löst sich schon in ganz verdünnter Kalilauge. Wird durch Sn + HCl zu α-Diamidothiodiphenylamin reducirt.

b. β-Derivat. *Darstellung.* Siehe das α-Derivat. Man fällt die saure Mutterlauge vom α-Derivat mit Wasser und digerirt den Niederschlag mit Alkohol (BERNTHSEN, *A.* 230, 133). — Citronengelbes Pulver. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol, Aether u. s. w. Leicht löslich in rauchender Salpetersäure, ziemlich leicht in Anilin. Löst sich in Alkalien mit blutrother Farbe. Wird von Sn + HCl zu β-Diamidothiophenylamin reducirt.

Methyldinitrodiphenylaminsulfoxyd $C_{13}H_9N_3SO_5 = N(CH_3)\langle{C_6H_3(NO_2) \atop C_6H_3(NO_2)}\rangle SO$. *Bildung.* Beim Eintragen von 4,7 g Methylthiodiphenylamin in 20 g rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (BERNTHSEN, *A.* 230, 128). — Kleine Nadeln. Unlöslich in verdünnten Alkalien. Wird von Sn + HCl zu Methyldiamidothiodiphenylamin reducirt.

Methyldiphenylaminsulfon $C_{13}H_{11}NSO_2 = CH_3.N\langle{C_6H_4 \atop C_6H_4}\rangle SO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Methylthiodiphenylamin mit Chamäleonlösung (BERNTHSEN, *A.* 230, 92). — *Darstellung.* Man tröpfelt langsam die Lösung von 8 g $KMnO_4$ in 240 g H_2O in ein kochendes Gemisch von 6 g Methylthiodiphenylamin und 120 g H_2O, so dass die Flüssigkeit nie nennenswerth roth erscheint, lässt dann erkalten, filtrirt und kocht das Ungelöste wiederholt mit $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ l Alkohol aus. — Kleine Spiefse (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich in kochendem Vitriolöl mit königsblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser violettbraun wird. Indifferent.

Imidothiodiphenylimid $C_{12}H_8N_2S = N\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3}\rangle S_{NH}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer salzsauren Lösung von Amidothiodiphenylamin mit Eisenchlorid (BERNTHSEN, *A.* 230, 103). — Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, in rostbraunen, kleinen Nadeln gefällt. Etwas löslich in Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol mit gelbrother bis braunrother Farbe, weniger in Aether. Wird von alkoholischem Schwefelammonium in Amidothiodiphenylamin zurück verwandelt. — Die Salze färben Seide

violettroth. — $C_{12}H_8N_2S.HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — $(C_{12}H_8N_2S.HCl)_2.ZnCl_2$. Lange, schwarzbraun-violette Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol.

Phenylenviolett $C_{12}H_9N_3S$. 1. Thionin (LAUTH'sches Violett, Amimidothiodiphenylimid) $S\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle N{NH_2 \atop NH}$ (?). *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei successivem Behandeln einer Lösung von salzsaurem m-Phenylendiamin mit H_2S und $FeCl_3$ (LAUTH, *B.* 9, 1035). o- und p-Phenylendiamin geben, unter diesen Umständen, keinen Farbstoff (KOCH, *B.* 12, 2069). $2C_6H_8N_2 + H_2S + 3O = C_{12}H_9N_3S + NH_3 + 3H_2O$. Beim Behandeln von α-(p-)Diamidothiodiphenylamin $NH\langle{C_6H_3(NH_2) \atop C_6H_3(NH_2)}\rangle S$ mit $FeCl_3$ (BERNTHSEN, *A.* 230, 123). — Die freie Base, aus dem Hydrochlorid durch NH_3 abgeschieden, bildet kleine, braunschwarze Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn. Ziemlich schwer löslich in Alkohol; die Lösung ist violett bis violettroth und fluorescirt rothbraun. Etwas löslich in Aether, sehr wenig in kaltem Benzol, ziemlich löslich in $CHCl_3$ (BERNTHSEN, *A.* 230, 112). Die Lösung in Vitriolöl ist grün; auf Zusatz von Wasser wird die Lösung blau und dann violett. Die Lösung in wenig HCl wird durch konc. HCl blau. Wird durch Reduktionsmittel in farbloses Leukothionin $C_{12}H_{11}N_3S$ umgewandelt. Bei der Einwirkung von Alkalien entsteht erst Thionolin $C_{12}H_8N_2SO$ und dann Thionol $C_{12}H_7NSO_2$.

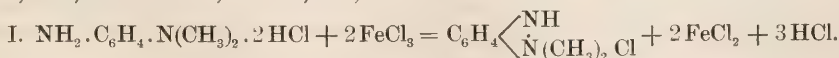
Salze: KOCH, *B.* 12, 2070. — $C_{12}H_9N_3S.HCl + 2H_2O$. Grüne, kantharidenglänzende, kleine Nadeln oder dünne Prismen. Wird aus der wässerigen Lösung, durch koncentrirte Salzsäure, fast völlig ausgefällt, löst sich aber in überschüssiger, koncentrirter Salzsäure mit dunkelblauer Farbe. Absorptionsspektrum: BERNTHSEN, *A.* 230, 111. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe und rothbrauner Fluorescenz. — $(C_{12}H_9N_3S.HCl)_2.ZnCl_2 + H_2O$. — $(C_{12}H_9N_3S.HCl)_2.HgCl_2$. — $C_{12}H_9N_3S.HNO_3 + 2H_2O$. — $(C_{12}H_9N_3S)_2.H_2SO_4 + H_2O$. — $(C_{12}H_9N_3S)_2.C_2H_2O_4 + 4H_2O$.

Acetylderivat $C_{14}H_{11}N_3SO = C_{12}H_8N_3S.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Phenylenviolett, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KOCH, *B.* 12, 2071). — Krystallinische, farblose Masse.

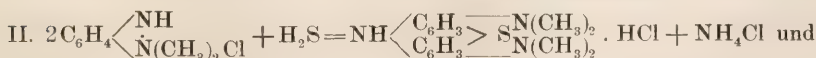
2. Isothionin (β-Violett). *Bildung.* Beim Behandeln von β-Diamidothiodiphenylamin $NH\langle{C_6H_3(NH_2) \atop C_6H_3(NH_2)}\rangle S$ mit Eisenchlorid (BERNTHSEN, *A.* 230, 135). — Dunkel graubraunes, glitzerndes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, kaum in kaltem Ligroïn, wenig in kaltem $CHCl_3$, leicht in Alkohol. Die Lösung in wenig Salzsäure wird durch koncentrirte Salzsäure nicht blau, sondern bleibt violettroth. Die Lösung in Vitriolöl ist grün. Zweisäurige Base. — $C_{12}H_9N_3S.2HCl$. Kleine, dunkle Nadeln. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

Dimethylthionin $C_{14}H_{13}N_3S = N\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{NH.CH_3 \atop N.CH_3}$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht beim Behandeln einer salzsauren Lösung von p-Methylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.NH(CH_3)$ mit H_2S und Eisenchlorid (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* 20, 931). Man fällt die Lösung mit $ZnCl_2$ und NaCl. — Die freie Base, aus dem Hydrochlorid durch NaOH gefällt, ist ein Krystallpulver, das sich schwer in Aether und Alkohol löst. Die ätherische Lösung ist rothgelb; die alkoholische Lösung ist tiefblau und fluorescirt stark roth. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, allmählich in Methylamin und Methylthionolin $C_{13}H_{10}N_2SO$. — Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser mit blauer Farbe und brauner Fluorescenz. — $C_{14}H_{14}N_3SJ$. Wird aus dem Hydrochlorid, durch KJ, dargestellt. Dunkelblaues, undeutlich krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser, gar nicht in KJ. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol. Färbt Seide blau.

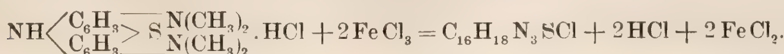
Methylenblau (Tetramethylthioninchlorid) $C_{16}H_{18}N_3SCl + 3H_2O = N\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2.Cl} + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Dimethylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, in saurer Lösung, mit H_2S und dann mit Eisenchlorid (KOCH, *B.* 12, 593; BERNTHSEN, *A.* 230, 137).



$$\text{I. } NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2.2HCl + 2FeCl_3 = C_6H_4\langle{NH \atop N(CH_3)_2Cl} + 2FeCl_2 + 3HCl.$$



$$\text{II. } 2C_6H_4\langle{NH \atop N(CH_3)_2Cl} + H_2S = NH\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2}.HCl + NH_4Cl \text{ und}$$



$$NH\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2}.HCl + 2FeCl_3 = C_{16}H_{18}N_3SCl + 2HCl + 2FeCl_2.$$

Beim Behandeln der Base $C_{16}H_{19}N_3$ (Schmelzp.: 215°), von Tetramethyldiamidodiphenylamin oder von Dimethylphenylengrün mit H_2S und Eisenchlorid (MÖHLAU, *B.* 16, 2729; vgl. dagegen NIETZKI, *B.* 17, 224). Der gebildete Farbstoff wird durch $NaCl + ZnCl_2$ ausgefällt. — Dunkelblaue, mikroskopische Blättchen. Verliert bei 100° $2H_2O$, bei 130° $2^1/_2 H_2O$ und bei 150° $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch H_2S oder $Na_2S_2O_3$ entfärbt; schwache Oxydationsmittel stellen die Färbung wieder her. Wird von $Na_2.S_2O_4$ zu Leukomethylenweifs $C_{16}H_{19}N_3S$ reducirt. Die stark verdünnte, wässerige Lösung behält ihre blaue Farbe auch nach dem Zusatz von NH_3 (charakteristisch). Wird von rauchender Salzsäure bei 260° zerstört unter Bildung von H_2S. Bei längerem Kochen mit verd. HNO_3 entsteht H_2SO_4. Kalilauge bewirkt Zersetzung unter Bildung von Methylenviolett, Methylenazur, Leukomethylenblau, Dimethylamin u. s. w. Bei tagelangem Behandeln mit Kali entsteht Thionol $C_{12}H_7NSO_2$ (S. 523). Giebt mit $ZnCl_2$, $HgCl_2$, $K_2Cr_2O_7$ Niederschläge. Absorptionsspektrum des Methylenblaus: B., *A.* 230, 144. — $C_{16}H_{18}N_3S.J$. Voluminöser Niederschlag. Krystallisirt aus viel heifsem Wasser in dunkel bronzeglänzenden Nadeln (B.).

Die freie Base, aus dem Chlorid durch Ag_2O abgeschieden, ist dunkelblau, amorph, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Sehr unbeständig.

Dichlormethylenblaujodid $C_{16}H_{16}Cl_2N_3S_3.J$. *Bildung.* Beim Behandeln der verdünnten salzsauren Lösung des Dimethyldichlor-p-Phenylendiamins $N(CH_3)_2.C_6H_2Cl_2.NH_2$ (NH_2 : Cl : N : Cl = 1 : 2 : 4 : 5) (erhalten aus salzsaurem Nitrosodimethylanilin und HCl bei 100°) mit H_2S und Eisenchlorid und dann mit KJ (MÖHLAU, *B.* 19, 2012). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Wasser).

Methylenroth $C_{16}H_{18}N_4S_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylenblau, beim Behandeln von p-Dimethylamidoanilin mit Eisenchlorid und H_2S (BERNTHSEN, *A.* 230, 165). Die Mutterlauge von der Darstellung des Methylenblaus wird mit roher Karbolsäure geschüttelt und die Karbolsäure mit Aetheralkohol ausgezogen. Hierdurch erhält man das Hydrochlorid des Methylenroths. — Das Hydrochlorid $C_{16}H_{18}N_4S_4.2HCl$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen, grünen, glänzenden Prismen, die sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether lösen. Die wässerige oder alkoholische Lösung ist purpurfarben. Wird von kochender Salzsäure nicht verändert. Wird durch Alkalien sofort zerstört. Mit Zn + HCl wird H_2S abgespalten. — $C_{16}H_{18}N_4S_4.2HCl.ZnCl_2 + H_2O$ (KOCH).

Methylenviolett (Dimethylthionolin) $C_{14}H_{12}N_2SO = N\!\left\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\right\rangle\!S\,{N(CH_3)_2 \atop O}$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln von Methylenblau mit Alkalien (BERNTHSEN, *A.* 230, 171). $C_{16}H_{18}N_3SCl + H_2O = C_{14}H_{12}N_2SO + NH(CH_3)_2 + HCl$. — *Darstellung.* Man kocht Mythylenblau mit viel Wasser und Silberoxyd 1—$1^1/_2$ Tage lang, lässt erkalten und entzieht dem Niederschlage, durch Alkohol, das Methylenviolett. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Aeufserst wenig löslich in kaltem Wasser. Die Lösung in Alkohol ist violett und fluorescirt rothbraun. Sehr wenig löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Anilin. Löst sich in Vitriolöl mit violettblauer Farbe. Absorptionsspektrum: B., *A.* 230, 174. — $C_{14}H_{12}N_2SO.HCl$. Lange, schwarze, grünlich glänzende Nadeln. Fast unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure. Färbt Seide und Baumwolle violett.

Methylenazur $C_{16}H_{18}N_3SO_2J = N\!\left\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\right\rangle\!SO_2\,{N(CH_3)_2 \atop N(CH_3)_2J}$. *Bildung.* Entsteht, neben Methylenviolett u. s. w., bei längerem Kochen von Methylenblau mit Ag_2O und viel Wasser (BERNTHSEN, *A.* 230, 175). — *Darstellung.* Das wässerige Filtrat vom Methylenviolett wird mit einer alkalischen Zinnchlorürlösung und Alkohol versetzt und die (bei Luftabschluss) ausgeschiedenen Krystalle von Leukomethylenazur in verd. HCl gelöst, mit (nicht überschüssigem) Eisenchlorid versetzt und mit NaCl ausgefällt. Den Niederschlag löst man in salzsäurehaltigem Wasser und fällt mit KJ das Jodid. — Das Jodid $C_{16}H_{18}N_3SO_2J$ krystallisirt aus Wasser in feinen, grünglänzenden, dünnen Nadeln. Wird aus der wässerigen Lösung durch KJ völlig gefällt. Die violette Farbe der wässerigen Lösung wird durch Alkalien sofort zerstört, unter Abscheidung der freien Base. Beim Kochen mit Natron entweicht Dimethylamin. Wird durch $(NH_4)_2S$ u. s. w. leicht reducirt. — $C_{16}H_{18}N_3SO_2Cl$. Dunkle Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt Seide wie Methylenblau. Absorptionsspektrum: B., *A.* 230, 181.

Diäthylthionin $C_{16}H_{17}N_3S = N\!\left\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\right\rangle\!S\,{NH.C_2H_5 \atop N.C_2H_5}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer salzsauren Lösung von p-Aethylphenylendiamin $NH_2.C_6H_4.NH(C_2H_5)$ mit H_2S und Eisenchlorid (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* 20, 933). — Verhält sich ganz wie Dimethylthionin. — $C_{16}H_{18}N_3SJ$.

Oxythiodiphenylamin $C_{12}H_9NSO = NH\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3}\rangle S_{OH}$. *Bildung.* Beim Schmelzen, in möglichst niedriger Temperatur, von 10 g p-Oxydiphenylamin mit 3,5 g Schwefel (BERNTHSEN, *A.* 230, 182). $C_6H_5.NH.C_6H_4.OH + S_2 = C_{12}H_9NSO + H_2S$. Man wäscht das Produkt mit HCl, nimmt das Ungelöste in Alkohol auf und fällt die Lösung mit Wasser. — Weifslich grünes Pulver, das sich bald dunkler grün und zuletzt braun färbt unter Bildung von Oxythiodiphenylimid. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Destillirt unter sehr starker Zersetzung.

Oxythiodiphenylimid $C_{12}H_7NSO = N\langle{C_6H_4 \atop C_6H_3}\rangle S_O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Oxythiodiphenylamin an der Luft, namentlich in Gegenwart von Alkalien, durch Eisenchlorid u. s. w. (BERNTHSEN, *A.* 230, 182). — Braunes Pulver. Unlöslich in Wasser, ungemein schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Aceton, schwer in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Anilin. Unlöslich in Alkalien. Löst sich mit blauschwarzer Farbe in Vitriolöl. Wird durch $SnCl_2$ oder $(NH_4)_2S$ in Oxythiodiphenylamin umgewandelt.

Thionolin $C_{12}H_8N_2SO = N\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{NH_2 \atop O}$. *Bildung.* Beim Sättigen einer salzsauren Lösung von p-Amidophenol mit H_2S und darauf folgenden Zusatz von Eisenchlorid (BERNTHSEN, *A.* 230, 202). $2C_6H_4(NH_2).OH + H_2S + 6FeCl_3 = C_{12}H_8N_2SO + H_2O + 6HCl + 6FeCl_2$. Beim Kochen von 1 Thl. Thionin mit 500 Thln. Wasser (BERNTHSEN). $C_{12}H_9N_3S + H_2O = C_{12}H_8N_2SO + NH_3$. — Gelbbraune, schmale Blättchen oder flache Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol mit purpurrother Farbe und braunrother Fluorescenz. Sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Aether. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Zerfällt, beim Erhitzen mit Vitriolöl, in NH_3 und Thionol. Verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Basen.

Methylthinolin $C_{13}H_{10}N_2SO = N<{C_6H_3 \atop C_6H_3}>S^{NH.CH_3}$ (O). *Bildung.* Bei längerem Kochen von Dimethylthionin mit Wasser (BERNTHSEN, GOSKE, *B.* 20, 933). $C_{14}H_{13}N_3S + H_2O = C_{13}H_{10}N_2SO + NH_2.CH_3$. — Schwärzliches Pulver. Schwer löslich in heifsem Wasser oder Alkohol. Die alkoholische Lösung ist blauviolett und fluorescirt roth. Zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 70%), in Methylamin und Thionol.

Dioxythiodiphenylamin (Leukothionol) $C_{12}H_9NSO_2 = NH\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{OH \atop OH}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer sehr verdünnten ammoniakalischen Lösung von Thionol mit Zinkstaub (BERNTHSEN, *A.* 230, 192). Man säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Oxydirt sich äufsert leicht, namentlich in Gegenwart von Alkalien, zu Thionol.

Triacetylderivat $C_{18}H_{15}NSO_5 = C_2H_3O.N\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{O.C_2H_3O \atop O.C_2H_3O}$. *Bildung.* Durch Aufkochen von Leukothionol mit Essigsäureanhydrid (BERNTHSEN, *A.* 230, 194). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156°.

Dioxythiodiphenylimid (Thionol) $C_{12}H_7NSO_2 = N\langle{C_6H_3 \atop C_6H_3}\rangle S{OH \atop O}$. *Bildung.* Bei 25stündigem Erwärmen von 50 g reinem Thiodiphenylamin mit 200 g H_2O und 1 kg Vitriolöl auf 150—160° (BERNTHSEN, *A.* 230, 188). $C_{12}H_9NS + 2H_2O = C_{12}H_7NSO_2 + H_6$. Man giefst das Produkt in Wasser, übersättigt mit Natron, digerirt einige Zeit auf dem Wasserbade und filtrirt. Dem Filtrat setzt man so viel HCl hinzu, dass es etwa 5% freie Salzsäure enthält, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Das auskrystallisirte Hydrochlorid löst man in verd. NH_3 und neutralisirt die Lösung mit Essigsäure. Entsteht, in kleiner Menge, bei tagelangem Kochen von Methylenblau mit Kalilauge (BERNTHSEN, *A.* 230, 196). $C_{16}H_{19}N_3SO + H_2O = C_{12}H_7NSO_2 + 2NH_2(CH_3)_2$. Beim Behandeln von Thionin $C_{12}H_9N_3S$ (S. 521) mit Alkalien oder Schwefelsäure (B., *A.* 230, 197). $C_{12}H_9N_3S + 2H_2O = C_{12}H_7NSO_2 + 2NH_3$. — Braunrother Niederschlag, der, nach dem Trocknen, beim Reiben grünen Metallglanz annimmt. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leichter in Anilin (mit rothbrauner Farbe). Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe, in koncentrirter Salzsäure und in Alkalien mit violetter Farbe. Wird durch Reduktionsmittel sehr leicht in Leukothionol umgewandelt; mit Essigsäureanhydrid entsteht sogar direkt Triacetylleukothionol. Verbindet sich mit Basen und Säuren. — $BaO.C_{12}H_7NSO_2$ (bei 100°). Entsteht aus Thionol und $BaCO_3$. Krusten oder grünglänzende Blättchen. — $Ag_2O.C_{12}H_7NSO_2$ (bei 100°). Brauner, amorpher Niederschlag. — $(C_{12}H_7NSO_2)_2.H_2SO_4$. Feine, grüne Nadeln.

Oxyphenylsulfid $C_{12}H_{10}SO_2 = (OH.C_6H_4)_2S$. *Bildung.* Durch Behandeln von Thioanilin mit salpetriger Säure (KRAFFT, *B.* 7, 1165). — Blättchen. Schmelzp.: 143—144°.

Phenylsulfidsulfonsäure $(SO_3H.C_6H_4)_2S$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Phenylsulfid in rauchender Schwefelsäure (KRAFFT). — Die Salze krystallisiren gut.

Diphenylsulfoxyd $C_{12}H_{10}SO = (C_6H_5)_2SO$. *Bildung.* Beim Einleiten von SO_2 in ein erhitztes Gemisch aus 100 g Benzol und 35 g Chloraluminium (COLBY, LOUGHLIN, *B.* 20, 195). Beim Eintragen von 30 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 70 g Benzol und 16 g $SOCl_2$ (C., L.). Man giefst das Produkt in Wasser, löst die gefällte Thonerde in NaOH und verjagt aus der abgehobenen Benzolschicht das Benzol. Der Rückstand wird aus Ligroïn umkrystallisirt. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 70,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroïn. Wird von $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung, zu Sulfobenzid oxydirt. Natrium bewirkt Reduktion zu Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$.

Dinitrodiphenylsulfoxyd $C_{12}H_8N_2SO_5 = (C_6H_4.NO_2)_2SO$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Vermischen der Lösungen von (1 Mol.) Diphenylsulfoxyd und (2 Mol.) $NaNO_3$ in Vitriolöl und 2stündigem Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade (COLBY, LOUGHLIN, *B.* 20, 198). — Mikroskspische Krystalle. Schmelzp.: 116°. Sehr löslich in Aether, Benzol, Eisessig und CS_2.

Diphenylsulfon (Sulfobenzid) $C_{12}H_{10}SO_2 = (C_6H_5)_2S.O_2$. *Bildung.* Aus Benzol und SO_3 oder $H_2S_2O_7$ (MITSCHERLICH, *A.* 12, 208); aus Benzol und SO_3HCl (KNAPP, *Z.* 1869, 41). Bei der Oxydation von Phenylsulfid mit Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE, *A.* 140, 290; KEKULÉ, *Z.* 1867, 195). Bei der Destillation von Benzolsulfonsäure (FREUND, *A.* 120, 81). Aus Benzolsulfonsäurechlorid, Benzol und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2066). Beim Erhitzen von Benzolsulfochlorid mit Quecksilberdiphenyl und Benzol auf 160° (OTTO, *B.* 18, 248). $Hg(C_6H_5)_2 + C_6H_5.SO_2Cl = (C_6H_5)_2SO_2 + C_6H_5.HgCl$. — *Darstellung.* Aus Benzol und SO_3HCl (KNAPP). Man löst überschüssiges Benzol in rauchender Schwefelsäure (BERTHELOT, *B.* 9, 349). — Monokline Prismen (aus Benzol), Blättchen (aus Alkohol), feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 128—129° (FREUND; OTTO, *A.* 136, 160). Siedep.: 376,4° bei 722,1 mm von 0° (CRAFTS, *A. ch.* [5] 14, [1878]). Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem, ziemlich löslich in Benzol. Geht, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure, in Benzolsulfonsäure über. PCl_5 wirkt bei 160—170° nach der Gleichung ein: $(C_6H_5)_2SO_2 + PCl_5 = C_6H_5Cl + C_6H_5.SO_2Cl + PCl_3$ (OTTO). Dieselbe Zerlegung erfolgt beim Erhitzen im Chlorstrome auf 130°. Bei der Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte entsteht $C_6H_5Cl_7$ u. s. w. (OTTO, *A.* 141, 93). Wirkt Chlor, bei Gegenwart von Jod, auf Sulfobenzid ein, so entsteht gechlortes Sulfobenzid. Wird von einem Gemenge von Zink und Schwefelsäure nicht angegriffen (OTTO, *A.* 145, 37). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, SO_2, Phenol und Diphenyl, neben wenig Thiophenol und Phenylsulfid (OTTO, *B.* 19, 2425).

Chlorsulfobenzid $C_{12}H_9ClSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Aus C_6H_5Cl, $C_6H_5.SO_2Cl$ und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2067). — Blättchen. Schmelzp.: 91,5° (O., *B.* 19, 2418). Siedep.: 388,6—389,4° bei 718,5 mm (CRAFTS). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Dichlorsulfobenzid $C_{12}H_8Cl_2SO_2 = (C_6H_4Cl)_2SO_2$. 1. o-Dichlorsulfobenzid. *Bildung.* Aus o-Dichlorbenzol und SO_3 (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 10, 414). — Krystalle. Schmelzp.: 173—174°. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 360°. Fast unlöslich in Alkohol.

2. m-Dichlorsulfobenzid ($C_6H_5.SO_2.C_6H_3Cl_2$?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf, mit Jod versetztes, Sulfobenzid (GRUBER, OTTO, *A.* 149, 180). — Dickliches, terpentinartiges Oel. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in Alkohol.

3. p-Dichlorsulfobenzid. *Bildung.* Entsteht, neben viel Chlorbenzolsulfonsäure, aus Chlorbenzol und SO_3HCl (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2065). Aus C_6H_5Cl und SO_3 (OTTO, *A.* 145, 28). — Blättchen. Schmelzp.: 147° (B., O.); 140—141° (O.). Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit überschüssiger Schwefelsäure auf 140—150°, in Chlorbenzolsulfonsäure über. Zerfällt, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, in Benzol, Chlorbenzolsulfonsäure und Benzolsulfonsäure.

p-Dibromsulfobenzid $C_{12}H_8Br_2SO_2 = (C_6H_4Br)_2SO_2$. *Bildung.* Aus Brombenzol und SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 321) oder SO_3 (NÖLTING, *B.* 8, 594). Lässt sich durch Behandeln eines Gemisches von C_6H_5Br und $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Chloraluminium darstellen (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2065 u. 2067). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 172° (B., O.). Siedet unzersetzt. In heifsem Alkohol schwer löslich.

Nitrosulfobenzid $C_{12}H_9NSO_4 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Sulfobenzid mit rauchender Salpetersäure (GERICKE, *A.* 100, 208). — Mikroskopische

Krystalle. Schmelzp.: 90—92°. Zersetzt sich bei 250° vollständig. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

Dinitrosulfobenzid $C_{12}H_8N_2SO_6 = [C_6H_4(NO_2)]_2SO_2$. *Bildung.* Aus Sulfobenzid und Salpeterschwefelsäure; auch bei anhaltendem Kochen von Sulfobenzid mit rauchender Salpetersäure (GERICKE, *A.* 100, 211). Aus Nitrobenzol und SO_3 (SCHMID, NÖLTING, *B.* 9, 79). Entsteht nicht beim Behandeln eines Gemenges von Nitrobenzol und $C_6H_5.SO_2Cl$ mit $AlCl_3$ (BECKURTS, OTTO). — Sehr kleine, rhombische Tafeln. Sehr wenig löslich in Alkohol (Unterschied von Nitrosulfobenzid). Leicht löslich in heifsem Eisessig, wenig in Aether. Schmelzp.: 164° (G.); 197° (SCH., N.).

op-**Tetranitrosulfobenzid** $C_{12}H_6N_4SO_{10} = [C_6H_3(NO_2)_2]_2SO_2$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von op-Tetranitrophenylsulfid $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) auf 120° im Rohr (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 197, 78). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 240—241°. Fast unlöslich in Alkohol, CS_2, Benzol, sehr schwer löslich in Eisessig.

Amidosulfobenzid $C_{12}H_{11}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* Aus Nitrosulfobenzid und alkoholischem Schwefelammonium (GERICKE, *A.* 100, 209). — Mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. — $C_{12}H_{11}NSO_2$. HCl. Röthliche, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 90°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{12}H_{11}NSO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelblichbrauner Niederschlag, löslich in kaltem Alkohol.

Diamidosulfobenzid $C_{12}H_{12}N_2SO_2 = [C_6H_4(NH_2)]_2SO_2$. *Bildung.* Aus Dinitrosulfobenzid und alkoholischem Schwefelammonium (GERICKE). — Kleine vierseitige Prismen. Schmelzp.: 168° (SCHMID, NÖLTING, *B.* 9, 80). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht beim Erwärmen. — $C_{12}H_{12}N_2SO_2.2HCl$. Vierseitige, rhombische Prismen. — $C_{12}H_{12}N_2SO_2.2HCl.PtCl_4$. Braunrother Niederschlag.

Dimethylamidosulfobenzid $C_{14}H_{15}NSO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ und Dimethylanilin (MICHLER, *B.* 10, 1742), neben einem blauen Farbstoff (HASSENCAMP, *B.* 12, 1275) und Tetramethyldiamidodiphenylmethan $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (MICHLER, MEYER, *B.* 12, 1791). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82° (M., M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt mit Salzsäure bei 180° in CH_3Cl, Anilin und Benzol. Wird von Zink und Schwefelsäure glatt in Dimethylanilin und Thiophenol $C_6H_5(SH)$ gespalten. Giebt mit rauchender Salpetersäure Tetranitromethylanilin und Nitrobenzolsulfonsäuren.

Diacetamidosulfobenzid $C_{16}H_{16}N_2SO_4 = SO_2(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Aethylschwefelsäurechlorid $C_2H_5O.SO_2.Cl$ auf Acetanilid (WENGHÖFFER, *J. pr.* [2] 16, 459). — Nadeln (aus Aether). Giebt, bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, Chinon.

Dianilidodinitrosulfobenzid $[NH(C_6H_5).C_6H_3(NO_2)]_2SO_2$ s. Phenolsulfonsäure.

Oxysulfobenzid $C_{12}H_{10}SO_3 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.OH$. **Benzolsulfinsäureester** $C_6H_5.SO_2.OC_6H_4.SO_2.C_6H_5$ s. S. 430.

m-**Sulfobenzidsulfonsäure** $C_{12}H_{10}S_2O_5 + 2H_2O = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.SO_3H + 2H_2O$. *Bildung.* Bei 40stündigem Erhitzen von Sulfobenzid mit 1 Mol. SO_3HCl auf 150° (OTTO, *B.* 19, 2418; vgl. *B.* 11, 2075). Man giefst das Produkt in Wasser, verdunstet die filtrirte Lösung im Wasserbade und neutralisirt den Rückstand mit $BaCO_3$. Aus der Lösung der Baryumsalze krystallisirt zunächst das Salz der Sulfobenzidsulfonsäure. — Faserig-krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Wird von $KMnO_4$ zu CO_2, Oxalsäure und H_2SO_4 oxydirt. Trockenes Chlor bewirkt Spaltung in SO_2Cl_2, C_6H_5Cl u. s. w. Wässeriges Brom wirkt schwer ein. Wird von Zink und HCl nicht verändert. Beim Schmelzen mit Kali resultiren Phenol und SO_2. Liefert mit Benzol und P_2O_5 bei 180° das m-Sulfon $C_6H_4(SO_2.C_6H_5)_2$. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Kleine Warzen. — $K.\bar{A} + H_2O$. Kleine, glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Glänzende Blättchen. Reichlich löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Warzen. Reichlich löslich in heifsem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Reichlich löslich in heifsem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 7^1/_2H_2O$. Grünliche, blumenkohlartige Gebilde. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylester $C_{14}H_{14}S_2O_5 = C_{12}H_9S_2O_5.C_2H_5$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 89° (OTTO). Leicht löslich in Weingeist, schwer in Aether.

Phenylester $C_{18}H_{14}S_2O_5 = C_{12}H_9S_2O_5.C_6H_5$. Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 106° (OTTO). Leicht löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{12}H_9S_2O_4Cl = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.SO_2Cl$. Nadeln oder Rhomben. Schmelzp.: 98—99° (OTTO, *B.* 19, 2420). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_{12}H_{11}NS_2O_4 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.SO_2.NH_2$. Kleine, fettglänzende Nadeln. Schmelzp.: 154° (OTTO).

Anilid $C_{18}H_{15}NS_2O_4 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.SO_2.NH(C_6H_5)$. Warzen. Schmelzp.: 130 bis 131° (OTTO). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Phenylen-m-Diphenyldisulfon $C_{18}H_{14}S_2O_4 = C_6H_4(SO_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Bei 24stündigem Erhitzen von 45 g Sulfobenzidsulfonsäure mit 22 g Benzol und 35 g P_2O_5 auf 160—190° (OTTO, *B.* 19, 2421). Aus m-Benzoldisulfochlorid $C_6H_4(SO_2Cl)_2$, Benzol und P_2O_5 bei 160—180° (OTTO). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 190—191°. Destillirt unzersetzt. Wenig löslich in heifsem Alkohol oder Benzol, leicht in siedendem Eisessig. Wird von wässerigem Kali nicht verändert. Alkoholisches Kali bewirkt bei 170° Spaltung in Benzolsulfinsäure und Diphenylsulfonphenyläther $O(C_6H_4.SO_2.C_6H_5)_2$.

Diphenylsulfonphenyläther $C_{24}H_{18}S_2O_5 = O(C_6H_4.SO_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylen-m-Diphenylsulfon mit alkoholischem Kali auf 160—170° (OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 186). $2C_6H_4(SO_2.C_6H_5)_2 + 2KOH = O(C_6H_4.SO_2.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.SO_2K + H_2O$. — Kleine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 69—70°. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird, in saurer Lösung, nicht reducirt; beim Behandeln der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam wird aber Benzol abgeschieden. Koncentrirtes, wässeriges NH_3 wirkt bei 100° nicht ein.

Sulfobenziddisulfonsäure $SO_2(C_6H_4.SO_3H)_2(SO_2 : SO_3H = 1 : 3)$ (?). *Bildung.* Bei 24stündigem Erhitzen von 300 g Sulfobenzid mit 340 g SO_3HCl auf 150—160° (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 3125). — Langfaserige, zerfliefsliche Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Beim Erhitzen mit Benzol und P_2O_5 auf 200° entsteht ein bei 192—193° schmelzender Körper $SO_2(C_6H_4.SO_2.C_6H_5)_2$ (?). — $Na_2.C_{12}H_8S_3O_8 + 3H_2O$. Kleine Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Kleine Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A} + 6\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Blättchen. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Warzen. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$. Kleine Nadeln. Reichlich löslich in heifsem Wasser. — $Cu.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Blaugrüne Warzen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Chlorid $C_{12}H_8S_3O_6.Cl_2$. Kleine Blättchen. Schmelzp.: 175—176° (OTTO, RÖSSING). Unlöslich in Aether. Ziemlich leicht löslich in Benzol und in heifsem Alkohol.

Der **Diäthylester** schmilzt bei 81—82° und wird durch Kochen mit Alkohol rasch verseift.

Das **Amid** bildet Nadeln, die bei 242° schmelzen; — das in Blättchen krystallisirende **Anilid** schmilzt bei 212° (O., R.).

Phenyldisulfid $C_{12}H_{10}S_2 = (C_6H_5)_2S_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Thiophenol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (VOGT, *A.* 119, 148) oder besser mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,11—1,12) (OTTO, *A.* 143, 213). Aus Thiophenol und PCl_5 (V.). Beim Oxydiren von Thiophenol mit Chromsäuregemisch (KEKULÉ, *Z.* 1867, 194). Eine mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung von Thiophenol oxydirt sich an der Luft rasch zu Phenyldisulfid. Phenyldisulfid entsteht ferner bei der Einwirkung von konc. H_2SO_4 auf Thiophenol (STENHOUSE, *A.* 149, 250) oder von $SO_3.HCl$ (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2065). $2C_6H_5.SH + SO_3.HCl = (C_6H_5)_2S_2 + SO_2 + HCl + H_2O$. Bei der Destillation von Thiophenolquecksilber (OTTO, DREHER, *A.* 154, 178). $(C_6H_5S)_2Hg = (C_6H_5)_2S_2 + Hg$ (Thiophenolblei zerfällt in Phenylsulfid und PbS). Aus Natriumthiophenol und Jod (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 330). Beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit 3 Mol. Thiophenol auf 110° (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1589). $C_6H_5.SO_2H + 3C_6H_5.SH = 2(C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O$. Daraus erklärt sich, warum beim Behandeln von sulfinsauren Salzen mit Wasserstoff, in der Hitze, nur Disulfide entstehen, während bei gewöhnlicher Temperatur die Sulfinsäuren zu Thiophenolen reducirt werden. — Nadeln. Schmelzp.: 60—61°; Siedep.: 310° (GRAEBE, *A.* 174, 189). Zerfällt, bei längerem Kochen, in Schwefel und Phenylsulfid. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, CS_2, Benzol. Geht durch Zink und verdünnte Schwefelsäure oder durch Zinkstaub oder durch HJ und rothen Phosphor in Thiophenol über. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Benzolsulfonsäure oxydirt. Trockenes Chlor wirkt substituirend, mit feuchtem Chlor entsteht Benzolsulfonsäurechlorid (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1637). Alkoholisches Kali erzeugt Thiophenol und Benzolsulfinsäure. $2(C_6H_5)_2S_2 + 4KOH = 3C_6H_5.SK + C_6H_5.SO_2K + 2H_2O$. Beim Kochen mit alkoholischem K_2S entsteht Thiophenol. $(C_6H_5)_2S_2 + 2K_2S = 2C_6H_5.SK + K_2S_2$.

Bromid $(C_6H_5)_2S_2.Br_2$. Phenyldisulfid verbindet sich lebhaft mit Brom (WHEELER, *Z.* 1867, 436). — Blättchen. Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol.

Dichlorphenyldisulfid $(C_6H_4Cl)_2S_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chlorthiophenol $C_6H_4Cl.SH$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12) (OTTO, *A.* 143, 111). — Grofse, dünne, sechsseitige Tafeln. Geruchlos. Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol. Wird durch Zink und verdünnte H_2SO_4 zu Chlorthiophenol reducirt.

p-Dibromphenyldisulfid $(C_6H_4Br)_2S_2$. *Bildung.* Beim Oxydiren von p-Bromthiophenol an der Luft (HÜBNER, ALSBERG, *A.* 156, 328). — Blättchen. Schmelzp.: 93,5°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Verhält sich gegen Vitriolöl wie p-Bromthiophenol (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 5, 320).

p-Dinitrophenyldisulfid $C_{12}H_8N_2S_2O_4 = (C_6H_4.NO_2)_2S_2$. *Bildung.* Aus p-Chlornitrobenzol und alkoholischem Kaliumsulfid (WILLGERODT, *B.* 18, 333). — Kurze Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 181°.

m-Tetranitrophenyldisulfid $C_{12}H_6N_4S_2O_8 = [C_6H_3(NO_2)_2]_2S_2$ (S : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* m-Dinitrothiophenol $C_6H_3(NO_2)_2.SH$ oxydirt sich in alkoholischer Lösung leicht, an der Luft, zu Tetranitrophenyldisulfid. Es wird in derselben Weise oxydirt durch Chlor, Jod u. s. w. (WILLGERODT, *Ber. d. Freiburg. naturf. Ges.* 8, 298; vgl. *B.* 9, 978; 10, 1686). — Gelbe Nadeln. Explodirt gegen 280°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in heifsem Anilin. Ziemlich leicht, aber nicht unzersetzt, löslich in Alkalisulfiden und Alkalisulfhydraten.

Diamidophenyldisulfid $C_{12}H_{12}N_2S_2 = (C_6H_4.NH_2)_2S_2$. 1. o-Diamidophenyldisulfid. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Amidothiophenol an der Luft oder rascher, in salzsaurer Lösung, mit $FeCl_3$ (HOFMANN, *B.* 12, 2363). — Blättchen. Schmelzp.: 93°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. H_2S, in die warme salzsaure Lösung geleitet, scheidet Schwefel aus und bildet Amidothiophenol. — Basisch. Das salzsaure Salz bildet Blättchen und löst sich sehr schwer in salzsäurehaltigem Wasser.

2. p-Diamidophenyldisulfid (Pseudodithioanilin). *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetanilid mit Chlorschwefel auf 100° entstehen Dithioacetanilid und Trithioacetanilid. Aus der Lösung des Produktes in Eisessig krystallisirt zunächst das schwerer lösliche Trithioacetanilid aus. Das Dithioacetanilid zerlegt man durch Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 (SCHMIDT, *B.* 11, 1171). — Lange, dünne, grünliche Nadeln (aus viel siedendem Wasser). Schmelzp.: 78—79°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Benzol, CS_2, Ligroïn. Zweisäurige Base. — $C_{12}H_{12}N_2S_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Sehr feine, kleine Nadeln.

Dithiodimethylanilin $C_{16}H_{20}N_2S_2 = S_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Aus Dimethylanilin und Chlorschwefel (MERZ, WEITH, *B.* 19, 1571; vgl. HANNIMANN, *B.* 10, 403). — *Darstellung.* Man giefst die Lösung von 1 Vol. (1 Mol.) Chlorschwefel in 8 Vol. Ligroïn allmählich in eine Lösung von (3 Mol.) Dimethylanilin in Ligroïn, löst den erhaltenen Niederschlag in HCl und kocht die Lösung mit Natronlauge, um Dimethylanilin zu entfernen. Der Rückstand wird mit etwas warmem Weingeist gewaschen und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. — Kleine, gelbe, stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in CS_2, schwerer in heifsem Benzol, Alkohol, Aether und Ligroïn. Wird von konc. HCl bei 190° nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 230° entstehen CuS und Dimethylanilin. Geht beim Behandeln mit ammoniakalischer Silberlösung oder mit Eisenchlorid über in Dioxydimethylanilin $O_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ (s. Phenyläther S. 424). Wird durch Sn + HCl oder durch Natriumamalgam in das äufserst leicht oxydirbare Dimethylamidothiophenol $N(CH_3)_2.C_6H_4.SH$ reducirt. — $(C_{16}H_{20}N_2S_2)_2.PtCl_4$. Gelber, flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Lösung von Dithiodimethylanilin in salzsäurehaltigem, wässerigem Weingeist mit $PtCl_4$.

Dithioacetanilid $C_{16}H_{16}N_2O_2S_2 = (C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2S_2$. *Bildung.* Siehe p-Diamidophenyldisulfid (SCHMIDT, *B.* 11, 1171). — Undeutliche Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 215—217°. Löst sich nur in Eisessig und in siedendem Alkohol.

Dithioanilin (?) $C_{12}H_{10}N_2S_2 = (NH_2.C_6H_3)_2S_2$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig Amidothiophenol (Thioanilin), bei der Einwirkung von Bromschwefel auf eine Lösung von Anilin in Benzol (SCHMIDT, *B.* 11, 1169). — Harzig. Löst sich in koncentrirter Salzsäure.

Trithioacetanilid $C_{16}H_{16}N_2O_2S_3 = S_3(C_6H_4.NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Siehe p-Diamidophenyldisulfid (SCHMIDT, *B.* 11, 1170). — Kleine Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 213—214°. Löst sich nur in Alkohol und Eisessig. Wird bei längerem Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure verseift. Das freie Trithioanilin scheint ein Harz zu sein.

Benzolthiosulfonsäurephenylester (Phenyldisulfoxyd, Oxyphenyldisulfid) $C_{12}H_{10}S_2O_2 = C_6H_5.SO_2.SC_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzolsulfinsäure mit Wasser auf 130° (OTTO, *A.* 145, 318). $3C_6H_5.SO_2H = C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + C_6H_5.SO_3H + H_2O$. Dieselbe Reaktion erfolgt auch schon beim raschen Einkochen einer wässerigen Lösung von Benzolsulfinsäure und beim Behandeln des Natriumsalzes der Sulfinsäure mit koncentrirter Schwefelsäure oder mit Phosphorsäureanhydrid. Eine kleine Menge der Verbindung wird auch bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) auf Thiophenol gebildet (OTTO, PAULY, *B.* 9, 1640; 10, 2181). Entsteht, neben Phenylbenzolsulfazid, beim Erwärmen von Benzolsulfinsäure mit Phenylhydrazin und koncentrirter Salzsäure (ESCALES, *B.* 18, 893). — Lange, vierseitige Nadeln (aus Alkohol). Monokline Krystalle (KÖBIG, FOCK, *B.* 15, 131). Schmelzp.: 45° (O., P.). Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, heifsem Benzol und Alkohol. Wird von Zink und Schwefelsäure in Thiophenol übergeführt. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Benzolsulfinsäure und Phenyldisulfid (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 1236). $3C_6H_5.SO_2.SC_6H_5 + 2H_2O = 4C_6H_5.SO_2H +$

$(C_6H_5)_2S_2$. Chamäleonlösung oxydirt zu Benzolsulfonsäure (OTTO, PAULY, *B.* 11, 2071). Beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub tritt Bildung von Benzolsulfinsäure und Thiophenol ein. $2(C_6H_5)_2S_2O_2 + 2Zn = (C_6H_5.SO_2)_2Zn + (C_6H_5.S)_2Zn$. Das Umgekehrte dieser Reaktion — eine Synthese des thiosulfonsauren Phenyls aus Benzolsulfinsäure und Thiophenol — ist bis jetzt nicht geglückt. Es setzen sich Benzolsulfonsäurechlorid und Thiophenolsalz um nach der Gleichung: $2C_6H_5.SO_2Cl + 2(C_6H_5S)_2Pb = PbCl_2 + (C_6H_5.SO_2)_2Pb + 2(C_6H_5)_2S_2$ (O., P., *B.* 10, 2183). Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Thiophenol und benzolthiosulfonsaurem Phenylester entstehen Benzolsulfinsäure und Phenyldisulfid (P., O., *B.* 10, 2184; 11, 2071). $(C_6H_5)_2S_2O_2 + C_6H_5.SH = C_6H_5.SO_2H + (C_6H_5)_2S_2$. Mit Zinkthiophenol erfolgt diese Umsetzung, in alkoholischer Lösung, schon in der Kälte: $2(C_6H_5)_2S_2O_2 + (C_6H_5S)_2Zn = (C_6H_5.SO_2)_2Zn + 2(C_6H_5)_2S_2$.

Bromid $(C_{12}H_{10}S_2O_2)_2.Br_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Oxyphenyldisulfid mit Bromwasser (OTTO, *A.* 145, 319; 149, 110). — Gelbliches, dickflüssiges Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol und Aether. Zerfällt beim Auflösen in heifsem, koncentrirtem Ammoniak in Benzolsulfonsäureamid und Phenyldisulfid. $(C_{12}H_{10}S_2O_2)_2Br_2 + 2NH_3 = 2C_6H_5.SO_2.NH_2 + (C_6H_5)_2S_2 + 2HBr$.

Chlorbenzolthiosulfonsäurechlorphenylester (Chlorphenyldisulfoxyd) $C_{12}H_8Cl_2S_2O_2 = C_6H_4Cl.SO_2S.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Chlorbenzolsulfinsäure $C_6H_4Cl.SO_2H$ mit Wasser auf 130° (OTTO, *A.* 145, 323). — Kleine, vierseitige, rhombische Säulen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 136—138°. Leicht löslich in Aether, Benzol und heifsem Weingeist. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Chlorthiophenol $C_6H_4Cl.SH$ reducirt.

2. Thiokresole $C_7H_8S = CH_3.C_6H_4.SH$.

1. **Thio-o-Kresol.** *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Brom-o-Toluolsulfonsäure wird, durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, p-Brom-o-Thiokresol dargestellt und Letzteres 6 Wochen lang, in kalter, alkoholischer Lösung, mit Natriumamalgam behandelt (HÜBNER, POST, *A.* 169, 30). — Blätter. Schmelzp.: 15°; Siedep.: 188° (H., P.). Siedep.: 193° (VALLIN, *B.* 19, 2953). — $(C_7H_7S)_2Pb$. Ziegelrother Niederschlag.

p-Amido-o-Thiokresol $C_7H_9NS = NH_2.C_7H_6.SH$ ($CH_3 : NH_2 : SH = 1:4:2$). *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Nitro-o-Toluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HESS, *B.* 14, 488). — Schmelzp.: 42°. Riecht schwach mercaptanartig. Löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. Oxydirt sich langsam an der Luft, schneller beim Kochen mit Eisenchlorid und Salzsäure zu Amidotolyldisulfid. — $C_7H_9NS.HCl$. Prismen oder sechsseitige Tafeln.

Acetat $C_9H_{11}NSO = NH(C_2H_3O).C_7H_6.SH$. *Darstellung.* Aus Amidothiokresol und Essigsäureanhydrid (HESS). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Salzsäure.

Ein isomeres **o-Amido-o-Thiokresol** (?) entsteht durch Reduktion des Chlorides (Schmelzp.: 36°) der zweiten o-Nitrotoluolsulfonsäure (HESS). — Flüssig. Wird von Eisenchlorid nicht oxydirt. — $C_7H_9NS.HCl + H_2O$. Sechsseitige Tafeln.

2. **Thio-m-Kresol** *Bildung.* Aus m-Toluolsulfonsäurechlorid mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 51). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 195—205° (VALLIN, *B.* 19, 2953). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkohol.

o-Brom-m-Thiokresol $CH_3.C_6H_3Br.SH$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der o-Brom-m-Toluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 41). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol.

p-Amido-m-Thiokresol $C_7H_9NS = CH_3.C_6H_3(NH_2).SH$ ($CH_3 : NH_2 : SH = 1:4:3$). *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Toluidin-m-Sulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HESS, *B.* 14. 492). — Dickflüssiges Oel. Oxydirt sich langsam an der Luft. Liefert, beim Kochen mit organischen Säuren, Anhydrobasen. — $C_7H_9NS.HCl$. Nadeln.

Methenylamidothiokresol $C_8H_7NS = CH_3.C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Kochen von salzsaurem p-Amido-m-Thiokresol mit Ameisensäure (HESS, *B.* 14, 492). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 15°. Siedep.: 255°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Säuren Salze, die aber beim Eindampfen zerfallen. — $(C_8H_7NS.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Aethenylamidokresol $C_9H_9NS = CH_3.C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Amido-m-Thiokresol und Essigsäureanhydrid (HESS). — Gleicht der Methenylverbindung. — $(C_9H_9NS.HCl)_2.PtCl_4$.

Tolyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (CH_3.C_6H_4)_2S_2$. *Bildung.* Aus m-Thiokresol und verdünnter Salpetersäure (HÜBNER, POST, *A.* 169, 51). — Bleibt bei —22° flüssig. Siedet unter Zersetzung.

o-Dibromtolyldisulfid $(CH_3.C_6H_3Br)_2S_2$. *Bildung.* Aus o-Brom-m-Thiokresol und verdünnter HNO_3 (POST, HÜBNER, *A.* 169, 42). — Lange Nadeln (aus einem Gemisch von Alkohol und Xylol). Schmelzp.: 76—78°. In Alkohol wenig löslich.

3. **Thio-p-Kresol.** *Bildung.* Aus dem Chlorid der p-Toluolsulfonsäure mit Zink und verd. H_2SO_4 (JAWORSKY, *Z.* 1865, 222). — Grofse Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 43°. Siedep.: 188° (J.). Siedep.: 194° (VALLIN, *B.* 19, 2953); 190,2—191,7° (CRAFTS, *B.* 19, 3130). Krystallisirt sehr leicht. Löst sich leicht in Aether, schwerer in Alkohol. Löst sich beim Erwärmen in konc. H_2SO_4 mit blauer Farbe (Unterschied vom isomeren Benzylmercaptan) (MÄRCKER, *A.* 136, 79). Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) zu Toluoldisulfoxyd $C_7H_7.SO_2.S.C_7H_7$ (S. 531) und Toluolsulfonsäure, resp. Nitrotoluolsulfonsäure oxydirt. — $Hg(C_7H_7S)_2$. Blätter. — $C_7H_7S.HgCl$. Blättchen (MÄRCKER).

Methyltolylsulfon $C_8H_{10}SO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Tolylsulfonessigsäure $CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2.CO_2H$ mit koncentrirter Kalilauge (OTTO, *B.* 18, 161). Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Methyljodid (OTTO). — Kleine, glänzende Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 86—87°. Reichlich löslich in siedendem Wasser und noch leichter in Alkohol.

Thiokresoläthyläther (Aethyltolylsulfid) $C_9H_{12}S = C_2H_5.SC_7H_7$. *Darstellung.* Aus $(C_7H_7.S)_2Zn$ und Aethylbromid (OTTO, *B.* 13, 1277). — Flüssig. Siedep.: 220—221°; spec. Gew. = 1,0016 bei 17,5°.

Aethyl-p-Tolylsulfon $C_9H_{12}SO_2 = C_7H_7.SO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Erwärmen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit Alkohol und C_2H_5J; durch Oxydation von Aethyl-p-Tolylsulfid mit $KMnO_4$ (OTTO, *B.* 13, 1276). Beim Erwärmen von α-p-Tolylsulfonpropionsäure $C_7H_7.SO_2.CH(CH_3).CO_2H$ mit koncentrirter Kalilauge (OTTO, *B.* 18, 161). — Trimetrische (FOCK, *J.* 1882, 1011) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55—56°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in warmem Alkohol.

p-Tolylsulfonäthylchlorid $C_9H_{11}ClSO_2 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Tolylsulfonäthylalkohol (s. u.) mit PCl_5 (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 357). — Glänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 78—79°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol.

Jodäthylester $C_9H_{11}JSO_2 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH_2J$. *Bildung.* Aus p-Tolylsulfonäthylalkohol (s. u.) und koncentrirter Jodwasserstoffsäure bei 160° (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 357). — Kleine, glasglänzende Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 99,5—100,5°. Reichlich löslich in siedendem Alkohol und Benzol.

Ditolylsulfonäthylamin $C_{18}H_{23}NS_2O_4 = NH(C_2H_4.SO_2.C_7H_7)_2$. *Bildung.* Durch 30stündiges Erhitzen von 20 g Aethylenditolylsulfon mit 150 ccm wässerigem Ammoniak (von 10%) (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 359). — $C_{18}H_{23}NS_2O_4.HCl$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 200—201° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser. — $C_{18}H_{23}NS_2O_4.HCl.AuCl_3$. Lange, dunkelgelbe Nadeln.

p-Tolylsulfonäthylalkohol $C_9H_{12}SO_3 = C_7H_7.SO_2.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit Chloräthylalkohol und Weingeist auf 150°; beim allmählichen Eintragen von 18 ccm Kalilauge (von 33%) in ein heifs gehaltenes Gemisch aus 20 g Aethylenditolylsulfon und 150 ccm Wasser und 15stündigen Erhitzen des Gemisches (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 355). — Lange, bitter schmeckende Nadeln (aus Weingeist) Schmelzp.: 54—55°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol.

Polymerer Ditolylsulfonäthylester $C_{18}H_{22}S_3O_4 = (C_7H_7.SO_2.C_2H_4)_2S$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen im Dampfbade von 40 g p-Toluolsulfinsäureäthylenester mit der Lösung von 80 g KOH in 40 ccm Wasser (OTTO, *J. pr.* [2] 30, 358). Man verdünnt das Produkt mit Wasser und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Dicke Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83—84°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylenditolylsulfon $C_{16}H_{18}S_2O_4 = (C_7H_7.SO_2)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Beim Kochen von 20 Thln. p-toluolsulfinsaurem Natrium mit 11 Thln. Aethylenbromid und Alkohol (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 354). — Feine, glasglänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 200—201°. Wird von Zn + HCl nicht verändert. Natriumamalgam bewirkt Spaltung in Aethylalkohol und Toluolsulfinsäure, resp. Thiokresol. Verdünnte Kalilauge spaltet in Tolylsulfonäthylalkohol und Toluolsulfinsäure, während mit koncentrirter Kalilauge der Ester $(C_7H_7.SO_2.C_2H_4)_2O$ entsteht. Ammoniak liefert den Amidoester $(C_7H_7.SO_2.C_2H_4)_2NH$. Anilin wirkt bei 160° nicht ein. Alkoholisches Cyankalium erzeugt Aethylencyanid und Toluolsulfinsäure.

Aethylenphenyl-p-Tolylsulfon $C_{15}H_{16}S_2O_4 = C_6H_5.SO_2.C_2H_4.SO_2.C_7H_7$. *Bildung.* Aus p-toluolsulfinsaurem Natrium und Benzolsulfinsäurechloräthylester (OTTO, *J. pr.* [2]

30, 199). — Kleine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Reichlich löslich in siedendem Alkohol.

p-Tolylsulfonessigsäure $C_9H_{10}SO_4 = CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Abdampfen der mit Alkali neutralisirten Lösungen von p-Tolylsulfinsäure und Chloressigsäure (GABRIEL, *B.* 14, 834). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 117,5—118,5°. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_9H_9SO_4$. Glänzende, rhombische Tafeln (aus heifsem Wasser).

Phenyltolylsulfon $C_{13}H_{12}SO_2 = p\text{-}C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäure, Toluol und P_2O_5, oder aus p-Toluolsulfonsäure, Benzol und P_2O_5 (MICHAEL, ADAIR, *B.* 11, 116). Aus Benzolsulfonsäurechlorid, Toluol und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2068). Aus p-Toluolsulfochlorid, Quecksilberdiphenyl und Benzol bei 120° (OTTO, *B.* 18, 249). — Rhomboëdrische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 124,5°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Eisessig. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 20° 1,62 Thl. (B., O.). Geht durch Oxydationsmittel in p-Sulfobenzidcarbonsäure $C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CO_2H$ (s. Benzoësulfonsäure) über.

Dimethylamidophenyl-p-Tolylsulfon $C_{15}H_{17}NSO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dimethylanilin und p-Toluolsulfochlorid $C_7H_7SO_2.Cl$, neben einem blauen Farbstoff und einer basischen Verbindung (MICHLER, MEYER, *B.* 12, 1793). — Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, mit Salzsäure bei 180°, in CH_3Cl, Anilin, Toluol und H_2SO_4. Wird von Zink und Schwefelsäure in Thio-p-Kresol und Dimethylanilin gespalten.

o-Amido-p-Thiokresol $C_7H_9NS = NH_2.C_6H_3(CH_3).SH$ ($CH_3 : NH_2 : SH = 1:2:4$). *Bildung.* Aus dem Chlorid der o-Nitro-p-Toluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (HESS, *B.* 14, 490). Zähflüssiges Oel, das sich an der Luft zu einem krystallisirten Disulfid oxydirt. — $C_7H_9NS.HCl$. Kurze Nadeln.

Acetat $C_9H_{11}NSO = NH(C_2H_3O).C_7H_6.SH$. Schmelzp.: 240° (HESS).

p-Tolylsulfid $C_{14}H_{14}S = (CH_3.C_6H_4)_2S$. *Darstellung.* Durch trockene Destillation von p-Thiokresolblei $(C_7H_7S)_2Pb$ (OTTO, *B.* 12, 1176). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 56 bis 57°. Destillirt unzersetzt über 300°. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in heifsem Alkohol und Benzol, in siedendem Eisessig und in Aether. Geht bei der Oxydation, durch Kaliumpermanganat, in Di-p-Tolylsulfon $(C_7H_7)_2SO_2$ über.

Diamidotolylsulfid (Thiotoluidin) $C_{14}H_{16}N_2S = [NH_2.C_6H_3(CH_3)]_2S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Schwefel auf 140°, unter Zusatz von Bleiglätte (MERZ, WEITH, *B.* 4, 393). — Blätter (aus Weingeist). Schmelzp.: 103°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Aether. Ziemlich leicht in Weingeist. — $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl$. Lange Prismen.

Salze: TRUHLAR, *B.* 20, 666. — $C_{14}H_{16}N_2S.2HCl.PtCl_4$. — $C_{14}H_{16}N_2.HBr$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol. — $C_{14}H_{16}N_2S.2HJ$. Flache Nadeln. — $C_{14}H_{16}N_2S.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch kochendes Wasser, unter Abscheidung von Thiotoluidin, gröfstentheils zersetzt. — Pikrat $C_{14}H_{16}N_2S.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Seideglänzende, gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 179°. Kaum löslich in kaltem Wasser und Aether, ziemlich leicht in heifsem Benzol, leicht in kaltem Alkohol und in heifsem Wasser.

Diacetylderivat $C_{18}H_{20}N_2SO_2 = [NH(C_2H_3O).C_6H_3(CH_3)]_2S$. *Bildung.* Aus Thiotoluidin und Essigsäureanhydrid (TRUHLAR, *B.* 20, 667). — Atlasglänzende Nädelchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 211°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, spärlich in Aether.

Thiotolylurethan $C_{20}H_{24}N_2SO_4 = [NH(CO_2.C_2H_5).C_6H_3.CH_3]_2S$. *Bildung.* Beim Eintragen von Chlorameisensäureäthylester in eine Benzollösung von p-Thiotoluidin (TRUHLAR, *B.* 20, 668). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 113°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Thiotolyldiharnstoff $C_{16}H_{18}N_4SO_2 = [NH_2.CO.NH.C_6H_3(CH_3)]_2.S$. *Bildung.* Aus salzsaurem Thiotoluidin und Kaliumcyanat (TRUHLAR, *B.* 20, 669). — Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 in seideglänzenden Nadeln, die bei 150–151° schmelzen. Bei 100–110° entweicht nur $^1/_4$ des Benzols. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Aether und in verdünnten Säuren.

Dithiotolylthioharnstoff $C_{30}H_{28}N_4S_2O_2 = CO\begin{matrix}\diagup NH.C_6H_3(CH_3).S.C_6H_3(CH_3).NH \diagdown \\ \diagdown NH.C_6H_3(CH_3).S.C_6H_3(CH_3).NH \diagup\end{matrix}CO$. *Bildung.* Beim Einleiten von $COCl_2$ in eine Benzollösung von Thiotoluidin (TRUHLAR, *B.* 20, 671). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Etwas löslich in Alkohol, wenig in Aether, kaum in Benzol.

Thiotolyldithioharnstoff $C_{16}H_{18}N_4S_3 = [NH_2.CS.NH.C_6H_3(CH_3)]_2S$. *Bildung.* Beim Abdampfen von salzsaurem Thiotoluidin mit $NH_4S.CN$ (TRUHLAR, *B.* 20, 669). —

Amorphes Pulver. Schmelzp.: 120—121°. Schwer löslich in Aether und in verdünnten Säuren, leicht in heifsem Benzol und Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

Thiotolyldiphenylthioharnstoff $C_{28}H_{26}N_4S_3 = [NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_3(CH_3)]_2S$. *Bildung.* Aus Thiotoluidin und Phenylsenföl (TRUHLAR, *B.* 20, 670). — Prismatische Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Alkohol, verdünnten Säuren und Benzol, sehr leicht in Aether. Bei der Destillation wird s-Diphenylthioharnstoff $CS(NH.C_6H_5)_2$ gebildet.

Dithiotolyldithioharnstoff $C_{30}H_{28}N_4S_4 = CS\left\langle\begin{matrix}NH.C_6H_3(CH_3).S.C_6H_3(CH_3).NH\\NH.C_6H_3(CH_3).S.C_6H_3(CH_3).NH\end{matrix}\right\rangle CS$. *Bildung.* Beim Kochen von Thiotoluidin mit CS_2 und Alkohol (TRUHLAR, *B.* 20, 672). — Pulver. Schmelzp.: 228—231°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Dithiotolyldiguanidin $C_{30}H_{30}N_6S_2 = NH:C\left\langle\begin{matrix}NH.C_6H_3(CH_3).S.C_6H_3(CH_3).NH\\NH.C_6H_3(CH_3).S.C_6H_3(CH_3).NH\end{matrix}\right\rangle C:NH$. *Bildung.* Bei dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von Dithiotolyldithioharnstoff mit überschüssigem, alkoholischem NH_3 und HgO (TRUHLAR, *B.* 20, 673). Man fällt die filtrirte Lösung durch Wasser und NaCl. — Amorphes Pulver. Schmilzt bei 194—196° unter Zersetzung. Leicht löslich in Benzol und in heifsem Alkohol, schwerer in Aether. — $C_{30}H_{30}N_6S_2.2HCl.PtCl_4$. Braunes, amorphes Pulver. Etwas löslich in Alkohol.

Dithiotolyldiphenylguanidin $C_{42}H_{38}N_6S_2 = N(C_6H_5):C[NH.C_6H_3(CH_3)S.C_6H_3(CH_3).NH]_2C:N.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Dithiotolyldithioharnstoff mit überschüssigem Anilin und HgO (TRUHLAR, *B.* 20, 674). — Harzig. Schmelzp.: 118—119°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Thiotolyldiphenylguanidin $C_{28}H_{28}N_6S = [NH(C_6H_5).C(NH).NH.C_6H_3(CH_3)]_2S$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thiotolyldiphenylthioharnstoff mit alkoholischem NH_3 und HgO (TRUHLAR, *B.* 20, 675). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_{28}H_{28}N_6S.2HCl.PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

Thiotolyltetraphenyldiguanidin $C_{40}H_{36}N_6S = [NH(C_6H_5).C(N.C_6H_5).NH.C_6H_3(CH_3)]_2S$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Thiotolyldiphenylthioharnstoff mit Anilin und HgO (TRUHLAR, *B.* 20, 675). — Graues, amorphes Pulver. Schmelzp.: 106°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Di-p-Tolylsulfon (Sulfotoluid) $C_{14}H_{14}SO_2 = p-(CH_3.C_6H_4)_2SO_2$. *Bildung.* Aus Toluol und SO_3 (OTTO, GRUBER, *A.* 154, 193). Aus p-Toluolsulfonsäure, Toluol und P_2O_5 bei 150—170° (MICHAEL, ADAIR, *B.* 10, 584). Aus p-Toluolsulfonsäurechlorid, Toluol und Chloraluminium (OTTO, BECKURTS, *B.* 11, 2068). Bei der Oxydation von p-Tolylsulfid $(CH_3.C_6H_4)_2S$ mit $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung (OTTO, *B.* 12, 1177). — Monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 158° (B., O.). Siedep.: 404,6—405,2° bei 713,9 mm (CRAFTS, *B.* 12, 1177). Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, leichter in siedendem Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Beim Erhitzen mit PCl_5 oder im Chlorstrome scheinen Substitutionsprodukte zu entstehen (O., G.). Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in SO_2, p-Kresol und Diphenyl (OTTO, *B.* 19, 2426).

Phenyl-p-Tolyldisulfid $C_{13}H_{12}S_2 = C_6H_5.S_2.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung von Thiophenol und p-Thiokresol mit einer ätherischen Lösung von Brom (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 3133). — Dickliches Oel. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Mischbar mit Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol, in $(C_6H_5.S)_2Zn$ und $(CH_3.C_6H_4.S)_2Zn$.

Tolyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (CH_3.C_6H_4)_2S_2$. *Bildung.* Eine mit NH_3 versetzte alkoholische Lösung von p-Thiokresol bleibt an der Luft stehen (MÄRCKER, *A.* 136, 88). Aus p-Thiokresol und SO_3HCl (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2066). — Grofse Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 43° (B., O.). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

p-Toluolthiosulfonsaurer Tolylester (p-Toluoldisulfoxyd) $C_{14}H_{14}S_2O_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.S.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Thiokresol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (MÄRCKER, *A.* 136, 83). Beim Erhitzen von p-Toluolsulfinsäure mit Wasser auf 130° (OTTO, GRUBER, *A.* 145, 13). — Grofse, monokline Prismen (KÖBIG, FOCK, *B.* 15, 131; *J.* 1882, 1013) (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 76° (OTTO, LÖWENTHAL, GRUBER, *A.* 149, 102). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Aether. Wird von Zink und Schwefelsäure zu p-Thiokresol reducirt. Koncentrirte Salpetersäure oxydirt zu Nitrotoluolsulfonsäure. Beim Kochen mit Kalilauge tritt Spaltung in Toluolsulfinsäure und Tolyldisulfid $(C_6H_4.CH_3)_2S_2$ ein (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 1240).

Bromid $(C_{14}H_{14}S_2O_2)_2Br_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Toluoldisulfoxyd mit Bromwasser (OTTO, GRUBER, LÖWENTHAL, *A.* 149, 105). Bei längerer Einwirkung von überschüssigem Bromwasser entsteht p-Toluolsulfonsäurebromid. — Kleine Nadeln (aus

Benzol). Leicht löslich in Aether und Benzol. Zerfällt, durch wässeriges Ammoniak, in Toluolsulfamid $C_7H_7SO_2.NH_2$, Tolyldisulfid und HBr. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Toluolsulfonsäure, Toluolsulfinsäure, HBr und Tolyldisulfid.

3. Thioxylenol $C_8H_{10}S = (CH_3)_2.C_6H_3.SH$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der (rohen) Xylolsulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure (YSSEL, *Z.* 1865, 360). — Flüssig. Siedep.: 213°; spec. Gew. = 1,036 bei 13°. — $(C_8H_9S)_2Hg$. Weiſse Schuppen. — $(C_8H_9S)_2Pb$. Gelbes Pulver.

Xyloldisulfoxyd $C_{16}H_{18}S_2O_2 = C_8H_9.SO_2.SC_8H_9$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Xylolsulfinsäure mit Wasser auf 150—160° (OTTO, LINDOW, *A.* 146, 239). — Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Thioxylenol reducirt. Giebt mit Brom ein nicht krystallisirendes Additionsprodukt.

Phenylxylylsulfon $C_{14}H_{14}SO_2 = C_6H_5.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäurechlorid, m-Xylol und Chloraluminium (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2069). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 80°. Unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Sulfoxylid $[C_6H_3(CH_3)_2]SO_2$ und **Tolylxylylsulfon** $CH_3.C_6H_4.SO_2.C_6H_3(CH_3)_2$: BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 2069.

4. Thiophenole $C_9H_{12}S = (CH_3)_3.C_6H_2.SH$.

1. **Thiopseudocumenol** ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : SH = 1:2:4:5$). *Bildung.* Aus dem Chlorid der Pseudocumolsulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure (BEILSTEIN, KÖGLER, *A.* 137, 322). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 86—87°; Siedep.: 235°.

$(C_9H_{11}S)_2Hg$. Farblose Nadeln (aus Alkohol) (RADLOFF, *B.* 11, 32).

Pseudocumyldisulfid $(C_9H_{11})_2S_2$. *Bildung.* Aus Thiopseudocumenol und Pseudocumolsulfinsäure, mit Alkohol, bei 140° (RADLOFF). — Krystalle. Schmelzp.: 115°.

2. **Thiomesitol** ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : SH = 1:3:5:6$). *Bildung.* Aus Mesitylensulfonsäurechlorid mit Zink und H_2SO_4 (HOLTMEYER, *Z.* 1867, 688). — Flüssig. Siedep.: 228 bis 229°; spec. Gew. = 1,0192. — $Hg(C_9H_{11}S)_2$. Nadeln. — $Ag.C_9H_{11}S$. Hellgelber Niederschlag.

Mesityldisulfid $(C_9H_{11})_2S_2$. *Bildung.* Hellgelbe Blättchen oder Tafeln. Schmelzpunkt: 125° (HOLTMEYER).

5. Thiophenole $C_{10}H_{14}S = CH_3.C_6H_3(C_3H_7).SH$.

1. **Thiothymol** ($CH_3 : SH : C_3H_7 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus Thymol und P_2S_3 (FITTICA, *A.* 172, 325). — Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 230—231°; spec. Gew. = 0,989. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu Toluylsulfonsäure $CH_3.C_6H_3(CO_2H).SO_3H$ (Schmelzp.: 190°) oxydirt. — $Hg(C_{10}H_{13}S)_2$. Grünliche, rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. $(C_{10}H_{13}S)_2Pb$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol).

2. **Thiocarvakrol** ($CH_3 : SH : C_3H_7 = 1:2:4$). *Bildung.* Aus Campher und P_2S_5, neben Cymol $C_{10}H_{14}$ (FLESCH, *B.* 6, 478). Aus Carvakrol $C_{10}H_{14}O$ und Schwefelphosphor oder aus Cymolsulfonsäurechlorid und Wasserstoff (RODERBURG, *B.* 6, 669; KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 934). — Flüssig. Siedep.: 235—236°; spec. Gew. = 0,9975 bei 17,5° (FLESCH). Brom wirkt substituirend. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht eine Toluylsulfonsäure $CH_3.C_6H_3(CO_2H).SO_3H$ (BECHLER, *J. pr.* [2] 8, 168). $(C_{10}H_{13}S)_2Hg$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109° (FITTICA, *A.* 172, 327). — $C_{10}H_{13}S.HgCl$. *Darstellung.* Beim Eingieſsen einer alkoholischen Lösung von Thiocarvakrol in überschüssige, alkoholische Sublimatlösung. $C_{10}H_{13}S.Ag$. Gelber, feinkrystallinischer Niederschlag. Gieſst man eine alkoholische Lösung von Thiocarvakrol in überschüssige Silberlösung, so entsteht ein weiſser, gelatinöser Niederschlag, der sich bald in glänzende Blättchen umwandelt: $C_{10}H_{13}SAg.AgNO_3$ (FLESCH; FLEISCHER, KEKULÉ).

Methyläther $C_{11}H_{16}S = CH_3S.C_{10}H_{13}$. Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 244°; spec. Gew. = 0,986. Beim Ueberleiten über glühendes Kupfer entsteht Dimethylpropylbenzol $(CH_3)_2.C_6H_3.C_3H_7$ (?).

Cymyldisulfid $C_{20}H_{26}S_2 = (C_{10}H_{13})_2S_2$. *Darstellung.* Eine alkalische Lösung von Thiocarvakrol wird mit Jod versetzt (FLESCH, *B.* 6, 480). Nicht unzersetzt siedendes Oel.

3. **Thiodurol** $(CH_3)_4.C_6H_4.SH$.

Sulfodurid $C_{20}H_{26}SO_2 = [(CH_3)_4.C_6H]_2SO_2$. *Bildung.* Siehe Durolsulfonsäure (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2843). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 37°. Destillirt unzersetzt im Vakuum. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 200° glatt gespalten in Durol und H_2SO_4. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

6. Pentamethylthiophenol $C_{11}H_{16}S = (CH_3)_5.C_6.SH$.

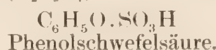
Sulfon $C_{22}H_{30}SO_2 = [(CH_3)_5.C_6]_2SO_2$. *Bildung.* Aus Pentamethylbenzol und SO_3HCl (JACOBSEN, *B.* 20, 900). Lange, feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 98,5°. Zersetzt sich bei der Destillation, unter Abscheidung von Pentamethylbenzol. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von konc. HCl bei 170° in Pentamethylbenzol und H_2SO_4 zerlegt.

C. Phenolsulfonsäuren $HO.C_nH_{2n-8}.SO_3H$ und Phenolschwefelsäuren $C_nH_{2n-7}O.SO_3H$.

Die Phenole verbinden sich noch leichter wie die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Schwefelsäure zu Sulfonsäuren. Schon bei Digestion mit gewöhnlicher Schwefelsäure gehen die Phenole völlig in Sulfonsäuren über. Erhitzt man stärker, so werden Disulfonsäuren und Oxysulfone gebildet. Mit rauchender Schwefelsäure und Phenol wird, bei 190°, sogar eine Trisulfonsäure erhalten. Phenolsulfonsäuren entstehen ferner: 1) beim Erhitzen von Disulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Kali auf 180°. $C_6H_4(SO_3K)_2 + 2\,KOH = KO.C_6H_4.SO_3K + K_2SO_3 + H_2O$. 2) Beim Behandeln der Sulfonsäuren des Anilins und seiner Homologen mit salpetriger Säure. — Die Phenolsulfonsäuren sind kräftige und sehr beständige Säuren, die nur beim Schmelzen mit Aetzkali den Schwefelsäurerest abgeben und dann Oxyphenole $C_nH_{2n-8}(OH)_2$ liefern.

Eine Reihe isomerer Phenolschwefelsäuren erhält man beim Behandeln von Phenolalkalisalzen mit pyroschwefelsaurem Kalium ($K_2S_2O_7$).


$HO.C_6H_4.SO_3H$
Phenolsulfonsäure


$C_6H_5O.SO_3H$
Phenolschwefelsäure.

Die Phenolschwefelsäuren sind merkwürdig durch ihr Vorkommen im Harn. Sie sind beständig gegen Alkalien, zerfallen aber leicht beim Digeriren mit Mineralsäuren in Phenole und Schwefelsäure. Beim Erhitzen für sich gehen sie in die beständigeren Phenolsulfonsäuren über.

Der Wasserstoff der OH-Gruppe in den Phenolsulfonsäuren kann durch Metalle oder Alkyle vertreten werden, unter denselben Bedingungen wie in den Phenolen selbst. Die Alkylsulfonsäuren, z. B. $CH_3O.C_6H_4.SO_3H$, erhält man sehr leicht beim Behandeln der Phenoläther mit Schwefelsäure; oder man erhitzt die Phenolsulfonsäuren mit (2 Mol.) Alkali und dem Alkyljodid. Die Alkylsulfonsäuren verhalten sich ganz wie die Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}. — Die Phenolsulfonsäuren theilen mit den Phenolen die Eigenschaft, leicht Substitutionsprodukte zu liefern. Man erhält solche durch direktes Chloriren, Nitriren u. s. w. der Phenolsulfonsäuren oder durch Behandeln der substituirten Phenole mit Schwefelsäure. Je mehr negative Elemente oder Gruppen in die Phenolsulfonsäuren eintreten, um so leichter wird der Wasserstoff des OH-Restes durch Metalle vertretbar. In demselben Maſse verlieren aber auch die substituirten Phenolsulfonsäuren an Beständigkeit. Durch überschüssiges Chlor, Salpetersäure u. s. w. wird der SO_3H-Rest aus Phenolsulfonsäuren verdrängt. Namentlich Salpetersäure bewirkt leicht eine solche Spaltung. Dies Verhalten giebt eine bequeme und vortheilhafte Darstellungsmethode der höher nitrirten Phenole ab. Da starke Salpetersäure zu heftig auf Phenole einwirkt, so löst man das Phenol in koncentrirter Schwefelsäure und behandelt das Produkt allmählich mit überschüssiger Salpetersäure. Man gelangt nun rasch und gefahrlos zum Endprodukt der Nitrirung (Darstellung von Pikrinsäure u. s. w.).

Von den Oxysulfonen ist nur ein Glied aus dieser Körperklasse dargestellt: das Oxysulfobenzid (Oxyphenylsulfon) $(OH.C_6H_4)_2SO_2$. Man erhält es beim Erhitzen von Phenol mit koncentrirter Schwefelsäure. Es ist ein krystallisirter, nicht flüchtiger Körper, in welcher der Wasserstoff der HO-Gruppe durch Metalle u. s. w. vertreten werden kann. Chlor, Brom u. s. w. wirken sehr leicht ein und erzeugen Substitutionsprodukte, die sich wie kräftige zweibasische Säuren verhalten. Es lassen sich zwei Atome Wasserstoff in jedem C_6H_4-Rest vertreten. Während so aus dem Oxysulfobenzid z. B. leicht ein Tetrabromderivat bereitet werden kann $(OH.C_6H_2Br_2)_2SO_2$, wird aber aus den Aethern des Oxysulfobenzids nur ein Dibromprodukt erhalten, wie $(CH_3O.C_6H_3Br)_2SO_2$ u. s. w. — Vielleicht lässt sich Oxysulfobenzid durch Oxydation von Oxyphenylsulfid $(OH.C_6H_4)_2S$ (S. 524) darstellen.

1. Phenolsulfonsäuren $C_6H_6SO_4 = OH.C_6H_4.SO_3H$.

1. **o-Säure.** *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Behandeln von Phenol mit koncentrirter Schwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 199). Bleibt das Gemenge bei gewöhnlicher

Temperatur stehen, so wird zunächst wesentlich o-Säure gebildet. Erwärmt man, so bildet sich p-Säure, und bei längerem Erwärmen auf 100—110° ist schliefslich nur p-Säure vorhanden (KEKULÉ, *B.* 2, 330; vgl. POST, *A.* 205, 64). — *Darstellung.* Gleiche Theile Phenol und koncentrirte Schwefelsäure werden gemischt und nach einigen Tagen mit Wasser verdünnt. Man entfernt die freie Schwefelsäure durch Bleioxyd und stellt dann Kalisalze dar. Erst krystallisirt das p-sulfonsaure Salz in wasserfreien Blättchen, später das o-Salz in wasserhaltigen Prismen (KEKULÉ). — Man stelle möglichst grofse Krystalle dar und lasse dieselben kurze Zeit an der Luft liegen. Das o-Salz verwittert allein und kann dann ausgelesen werden (POST). Die freie o-Phenolsulfonsäure geht beim Erwärmen in die p-Säure über (KEKULÉ, *B.* 2, 330). Je höher dabei erhitzt wird, um so schneller erfolgt die Umwandlung (POST). Beim Schmelzen der o-Säure mit Aetzkali (oder mit Aetznatron (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 301) entsteht wenig Brenzkatechin o-$C_6H_4(OH)_2$ (KEKULÉ, *Z.* 1867, 643; BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 973). In der Kalischmelze wird aufserdem etwas δ-Diphenol gebildet (HERZIG, *M.* 1, 668). Behandelt man o-phenolsaures Kalium mit Benzoylchlorid, so wird Chlorkalium abgeschieden, und man erhält, nach dem Zusatz von Aether, Phenylbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_5$. Wirkt Benzoylchlorid auf das p-Salz ein, so wird HCl abgeschieden, und man erhält das Kaliumsalz der Benzoylphenolsulfonsäure $C_7H_5O.OC_6H_4.SO_3K$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 77; 1869, 296). — Wirkt stärker antiseptisch als Phenol; wird daher als „Aseptol" angewandt (SERRANT, *J. Th.* 1885, 497).

Salze: BARTH, SENHOFER. — $Na.C_6H_5SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Lange, rhombische, flache Nadeln. Krystallisirt wahrscheinlich auch wasserfrei; wenigstens liefern die Krystalle $K.\bar{A} + 2H_2O$ beim Umkrystallisiren, nicht wieder Krystalle mit $2H_2O$ (HERZIG). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinisch. Sehr löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Undeutliche Tafeln. Einmal ausgeschieden, löst es sich sehr schwer.

2. **m-Säure.** *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von m- (oder p-) benzoldisulfonsaurem Kalium mit (3 Thln.) Aetzkali auf 170—180° (BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 969). $C_6H_4(SO_3K)_2 + KHO = C_6H_4(OH)(SO_3K) + K_2SO_3$. Aus m-Anilinsulfonsäure und salpetriger Säure (?) (BERNDSEN, *A.* 177, 90). — Die freie Säure krystallisirt mit $2H_2O$ in feinen Nadeln. Sie verliert im Vakuum oder bei 100° $1\frac{1}{2}H_2O$. Mit Eisenchlorid erzeugt sie eine violette Färbung. Beim Erhitzen mit Kali auf 250° wird glatt Resorcin m-$C_6H_4(OH)_2$ gebildet.

Salze: BARTH, SENHOFER. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Flache Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Schuppige Masse. Schmelzp.: 200—210°. — $K_2.C_6H_4SO_4 + H_2O$. Entsteht beim Versetzen des Monokaliumsalzes mit alkoholischem Kali. — $Ba(C_6H_5SO_4)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse, hellgrüne Tafeln.

Nach SOLOMANOW (*Z.* 1869, 294) soll eine kleine Menge m-Phenolsulfonsäure auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol, in der Kälte, entstehen, was KEKULÉ (*B.* 2, 331) bestreitet. SOLOMANOW's Angaben stimmen jedenfalls mit den Beobachtungen von BARTH und SENHOFER nicht überein. Das Kaliumsalz enthält nach S. $2\frac{1}{2}H_2O$ und schmilzt nicht bei 240°. Andererseits hat KEKULÉ beim Schmelzen seiner p-Phenolsulfonsäure mit Kali Resorcin erhalten. Reine p-Phenolsulfonsäure giebt aber, bei dieser Reaktion, kein Resorcin, dies thut nur m-Phenolsulfonsäure. Die Möglichkeit der Bildung von m-Phenolsulfonsäure aus Phenol und Schwefelsäure ist daher nicht ausgeschlossen.

s-**Diphenylglycerinätherdisulfonsäure** $C_{15}H_{16}S_2O_9 = (SO_3H.C_6H_4O.CH_2)_2CH.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von s-Diphenylglycerinäther mit Vitriolöl (RÖSSING, *B.* 19, 66). — Dickflüssig. Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, in K_2SO_3, Resorcin und Glycerin. — $K_2.\bar{A}$ (bei 110°). — $Ba.\bar{A}$ (bei 110°). Krystallinisch.

3. **p-Säure.** *Bildung.* Aus Phenol und Schwefelsäure in der Wärme (s. o-Phenolsulfonsäure). Aus Phenol und SO_3HCl (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 298). Beim Erwärmen von p-Diazobenzolsulfonsäure $\overline{N_2.C_6H_4.SO_3}$ mit Wasser (SCHMITT, *A.* 120, 148). — Die freie Säure ist ein Syrup. Ihr Kaliumsalz wird von Kali erst über 320° angegriffen; dabei entsteht kein Resorcin (BARTH, SENHOFER, *B.* 9, 973; vgl. KEKULÉ, *Z.* 1867, 643); auch nicht beim Schmelzen mit Natron (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 309). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit PCl_5 entstehen $SOCl_2$, $POCl_3$, p-Dichlorbenzol und p-Chlorphenolphosphorsäurechlorid $C_6H_4Cl.O.POCl_2$ (KEKULÉ, *B.* 6, 943). Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Braunstein und Schwefelsäure wird Chinon gebildet (SCHRADER, *B.* 8, 760).

Salze: BARTH, SENHOFER. — MENZNER (*A.* 143, 175) stellte Salze aus roher Phenolsulfonsäure dar. Dieselben werden daher häufig mit o-phenolsulfonsauren Salzen gemengt gewesen sein. $NH_4.C_6H_5SO_4$ (M.). — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Monokline Prismen

(SCHADWELL, *J.* 1881, 874). — K.Ā. Sechsseitige Tafeln. Rhombische Krystalle (BODEWIG, *J.* 1877, 558). Schmilzt nicht bei 260° (B., S.). — Mg.$Ā_2$ + 7H_2O (M.). — Ca.$Ā_2$ + 6H_2O (M.). — Ba.$Ā_2$ + 3H_2O. Nadeln (FREUND, *A.* 120, 85). Löslich in 2¼ Thln. Wasser von 15° (STÄDELER, *A.* 144, 296). — $Ba.C_6H_4SO_4 + 2H_2O$. Sehr schwer löslich. Entsteht beim Versetzen des einbasischen Barymsalzes mit heifsem Barythydrat (STÄDELER). — Zn.$Ā_2$ + 7H_2O (M.). Monokline Krystalle (CALDERON, *J.* 1880, 372). — Pb.$Ā_2$ + 2H_2O. Lange Nadeln (B., S.). — Mn.$Ā_2$ + 7H_2O (M.). — Co.$Ā_2$ + 8H_2O (FREUND). — Ni.$Ā_2$ + 8H_2O (FREUND). — Cu.$Ā_2$ + 10H_2O. Dicke, blaue Platten (B., S.). — Ag.A (SCHMITT, *A.* 120, 151).

p-phenolsulfonsaures Anilin krystallisirt in kleinen Blättchen, die sich leicht in heifsem Wasser lösen und ziemlich leicht in kaltem. Das Salz schmilzt bei 170° und zerfällt in höherer Temperatur glatt in Phenol und p-Anilinsulfonsäure (KOPP, *B.* 4, 978; PRATESI, *B.* 4, 970). $C_6H_7N + C_6H_5O.SO_3H = NH_2.C_6H_4(SO_3H) + C_6H_5.OH$. — Das Anilinsalz der o-Phenolsulfonsäure zerfällt in gleicher Weise (KOPP). — o-Toluidinsalz. Tafelförmige Prismen. Schmilzt gegen 192°. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 10,7 Thle. Salz (LECCO, *J.* 1874, 747). — p-Toluidinsalz. Prismen. Schmelzp.: 202°. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 5,18 Thle. (LECCO).

Phenolsulfonsäurephenylester $C_{12}H_{10}SO_4 = OH.C_6H_4.SO_2.OC_6H_5$. *Bildung.* Beim Mischen von SO_3HCl mit 2 Mol. Phenol (MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 169; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 298). — Syrup. Spec. Gew. = 1,25 (M.). Zerfällt, beim Lösen in Wasser, in Phenol und Phenolsulfonsäure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Anhydrid der Phenolsulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_7 = (SO_3H).C_6H_4.O.SO_2.C_6H_4(OH)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (p-?) Phenolsulfonsäure mit überschüssigem $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 178, 171; vgl. MAIKOPAR, *Z.* 1869, 299). Man destillirt das überschüssige Phosphoroxychlorid ab und wäscht den Rückstand mit wenig Wasser. Er wird hierauf in viel Wasser, in der Wärme, gelöst und durch ¼ Vol. Salzsäure und Abkühlen auf 0° ausgefällt. — Pulver. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, wenig in wasserfreiem Aether, äufserst wenig löslich in verdünnten Säuren. Verhält sich wie Gerbsäure: fällt Albuminate und Alkaloïde, gerbt thierische Haut, entfärbt Jodstärke. Giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung. — Einbasische Säure. Das Kalium- und Natriumsalz sind orangefarben, glasartig, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

Acetat $C_{14}H_{12}S_2O_8 = C_{12}H_9(C_2H_3O)S_2O_7$. Entsteht beim Kochen des Anhydrids $C_{12}H_{10}S_2O_7$ mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Gelbes Pulver, löslich in viel Wasser und daraus durch Säuren und Salze fällbar.

p-Phenolsulfonsäure (?). Beim Kochen des Diazoderivates der Hydrazobenzoldisulfonsäure mit Wasser entsteht eine Phenolsulfonsäure, welche beim Kochen mit Chromsäuregemisch Chinongeruch entwickelt, und deren Salze mit Eisenchlorid eine violette Färbung geben (BRUNNEMANN, *A.* 202, 348). $C_{12}H_{10}N_4S_2O_8 + H_2O = 2C_6H_6SO_4 + N_4 + O$. — $K.C_6H_5SO_4$ + ½H_2O. Sechsseitige Tafeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol.

4. **Phenylschwefelsäure** $C_6H_5O.SO_2.OH$. *Vorkommen.* Normal im Pferdeharn, in kleinerer Menge im Harne vom Menschen und Hunde (BAUMANN, *B.* 9, 55; *H.* 2, 335). — *Bildung.* Innerlich eingenommenes Phenol erscheint im Harn als Phenylschwefelsäure (BAUMANN). — *Darstellung.* 100 Thle. Phenol und 60 Thle. KHO werden in 80—90 Thln. Wasser gelöst und in die 60—70° warme Lösung 125 Thle. feingepulvertes $K_2S_2O_7$ allmählich eingetragen. Das Gemenge wird 8—10 Stunden lang auf 60—70° erwärmt und dann mit siedendem Alkohol (von 95%) extrahirt (BAUMANN, *B.* 11, 1907). — Die freie Phenylschwefelsäure ist sehr unbeständig. In wässeriger oder alkoholischer Lösung zerfällt sie rasch in Phenol und Schwefelsäure. — Das Kaliumsalz $K.C_6H_5SO_4$ krystallisirt aus starkem Alkohol in Blättchen, aus Alkohol von 60° in rhombischen Tafeln (BODEWIG, *J.* 1877, 558). Es löst sich in 7 Thln. Wasser von 15°. Kaum löslich in kaltem, absolutem Alkohol, etwas leichter in siedendem. Sehr beständig gegen Alkalien; wird von koncentrirter Kalilauge selbst bei 150° nur langsam angegriffen; zerfällt aber beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf über 100°. Das trockene Salz zersetzt sich zum Theil schon unter 100°; bei 150—160° geht es, unter Schmelzung, völlig in das isomere p-phenolsulfonsaure Kalium über. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zerfällt es rasch in Phenol und $KHSO_4$ (BAUMANN, *B.* 11, 1908). — $Ba(C_6H_5SO_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Phenoldisulfonsäuren $C_6H_6S_2O_7 = OH.C_6H_3(SO_3H)_2$. 1. *α*-Säure (OH : SO_3H : SO_3H = 1 : 2 : 4 ?). *Bildung.* Aus Diazobenzolsulfat und koncentrirter Schwefelsäure (GRIESS, *A.* 137, 69). Beim Erwärmen von Phenol mit Schwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1866, 693). — *Darstellung.* 1 Thl. Phenol wird mit 4 Thln. eines Gemisches gleicher Theile rauchender und englischer Schwefelsäure gelinde im Wasserbade erhitzt, bis SO_2 auftritt. Dann ver-

dünnt man mit Wasser und sättigt mit Baryt. Aus der Lösung krystallisirt disulfonsaures Baryum (KEKULÉ, *Lehrb. d. org. Chemie* 3, 236). — Die freie Säure krystallisirt in warzig gruppirten Nadeln. Sie ist zerfliefslich und löst sich äufserst leicht in Wasser und Alkohol. Mit Salpetersäure liefert sie, schon in der Kälte, Pikrinsäure. Die freie Säure und ihr Baryumsalz geben mit Eisenchlorid eine rubinrothe Färbung (STÄDELER, *A.* 144, 299). Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ und Brenzkatechinsulfonsäure und beim Schmelzen mit Aetznatron dieselben Produkte, sowie Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (BARTH, SCHMIDT, *B.* 12, 1260).

Salze: WEINHOLD, *A.* 143, 58; vgl. ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 270. Die zweibasischen Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die dreibasischen Salze lösen sich schwer in Wasser. — $K_2.C_6H_4S_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$. Monokline Prismen (W.). Hält $1H_2O$ (KEKULÉ). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Orthorhombische Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem (1 Thl. löst sich in 5,1 Thle. Wasser von 15°) (STÄDELER). Fast unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_6H_3S_2O_7)_2 + 6H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen einer heifsen Lösung des Dibaryumsalzes mit Barythydrat in undeutlichen Krystallen mit $3H_2O$ aus. Schwer löslich in Wasser; löst sich viel leichter in einer Lösung des neutralen Salzes und krystallisirt daraus mit $6H_2O$ (STÄDELER; vgl. GRIESS). — $Pb_3(C_6H_3S_2O_7)_2 + 6H_2O$. Eine heifse Lösung des Dibleisalzes scheidet beim Erkalten Schuppen des Tribleisalzes ab. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. — $Ag_2.C_6H_4S_2O_7$. Warzen oder Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (GRIESS).

2. β-Säure. *Bildung.* Man erhitzt $\frac{1}{2}$ Stunde lang Phenoltrisulfonsäure mit etwas Wasser und 3 Thln. Kali auf 150° (SENHOFER, *J.* 1879, 749). — Syrupöse Masse; zersetzt sich beim Trocknen. Geht beim Erhitzen mit Kali auf 240° in eine Dioxybenzolsulfonsäure über. — $K_2.C_6H_4S_2O_7 + 3\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. — $Pb.\bar{A} + 4H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in Wasser.

Phenoltrisulfonsäure $C_6H_6S_3O_{10} = OH.C_6H_2(SO_3H)_3$ ($OH : SO_3H : SO_3H : SO_3H = 1:2:4:6$?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 6 Thln. Phenol mit 30 Thln. Vitriolöl und 15 Thln. P_2O_5 auf 180° (SENHOFER, *A.* 170, 110). Aus Oxysulfobenzid $(OH.C_6H_4)_2SO_2$ und (3 Thln.) rauchender Schwefelsäure bei 180—190° (ANNAHEIM, *A.* 172, 30). — Die freie Säure krystallisirt im Vakuum, über Schwefelsäure, in Nadeln oder kurzen Prismen. Sie hält bei 100° noch $3\frac{1}{2}H_2O$ zurück. Sie ist sehr zerfliefslich und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung. Von Salpetersäure wird sie nicht angegriffen, wohl aber von Bromwasser. Giebt, beim Erhitzen mit Kali, β-Phenoldisulfonsäure.

Salze: SENHOFER. — $Na_3.C_6H_3S_3O_{10} + 3H_2O$. — $K_3.C_6H_3S_3O_{10} + 4H_2O$. Tafeln. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $K_4.C_6H_2S_3O_{10} + 2H_2O$. Lange flache Nadeln. — $Ba_3(C_6H_3S_3O_{10})_2 + 4H_2O$. Schuppen. Hält $10H_2O$ (ANNAHEIM). Sehr schwer löslich in Wasser. — $Cd_3(C_6H_3S_3O_{10})_2 + 7H_2O$. — $Pb_2.C_6H_2S_3O_{10}.2Pb(OH)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. — $Ag_3.C_6H_3S_3O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Phenoltetrasulfonsäure (?) $OH.C_6H(SO_3H)_4$ (?). *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen von 1 Thle. Phenol mit 4 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 190—200° (ANNAHEIM, *A.* 172, 33). — $C_6H_2O(SO_3K)_4$. Kleine Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Phenoltetrasulfonschwefelsäure $OH.C_6(SO_3H)_4.SO_4H$ s. Hydrochinon.

Sulfonsäuren der Phenoläther. **Anisolsulfonsäuren** $C_7H_8SO_4 = CH_3O.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anisol mit Schwefelsäure entstehen p- und o-Anisolschwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 201; CAHOURS, *A.* 52, 33). Beim Erhitzen von Methyloxysulfobenzid $(CH_3O.C_6H_4)_2SO_2$ mit Schwefelsäure auf 160—180° entsteht Anisolschwefelsäure (ANNAHEIM, *A.* 172, 47), wahrscheinlich die p- und o-Säure. Eine Trennung der beiden isomeren Säuren ist nicht gut ausführbar. Rein erhält man jede der Säuren, wenn man p- oder o-phenolsulfonsaures Kalium mit Kali, Methyljodid und Holzgeist im Rohr erhitzt (KEKULÉ). — Beide Kalisalze $CH_3O.C_6H_4.SO_3K$ krystallisiren in flachen Nadeln, lösen sich leicht in Alkohol und sehr leicht in Wasser. Das o-Salz $C_7H_7SO_4.K + H_2O$ (HAITINGER, *M.* 4, 173) ist löslicher als das p-Salz. Es liefert beim Schmelzen mit viel Kali Brenzkatechin o-$C_6H_4(OH)_2$ und giebt mit PCl_5 das **Chlorid** $CH_3O.C_6H_4.SO_2Cl$, das bei 55° schmilzt und von Zn + HCl in Thiobrenzkatechinmethyläther $CH_3O.C_6H_4.SH$ übergeführt wird (HAITINGER). — $(CH_3O.C_6H_4.SO_3)_2.Ca + 4H_2O$. Lange Nadeln (ANNAHEIM).

Anisoldisulfonsäure $C_7H_8S_2O_7 = CH_3O.C_6H_3(SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus Anisol oder Anissäure und rauchender Schwefelsäure (ŽERVAS, *A.* 103, 342). Aus Methyloxysulfobenzid und koncentrirter Schwefelsäure bei 160—180°, neben Anisolmonosulfonsäure (ANNAHEIM, *A.* 172, 47). — $CH_3O.C_6H_3(SO_3)_2Ba + 4H_2O$. Monokline Krystalle (A.). Hält bei 100° $1H_2O$ zurück (Z.).

Phenetolsulfonsäuren $C_8H_{10}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Das p- und o-Derivat werden aus p- oder o-phenolsulfonsaurem Kalium mit Kali, Aethyljodid und

Alkohol erhalten (KEKULÉ, *Z.* 1867, 200). — p-phenetolsulfonsaures Kalium krystallisirt aus Alkohol in langen, platten Nadeln, das o-Salz in Blättchen. Dieses ist in Alkohol weit löslicher als das p-Salz. — Beim Behandeln von Phenetol $C_2H_5O.C_6H_5$ mit koncentrirter Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch Baryt trennt. Das schwerer lösliche Baryumsalz (der p-Säure?) $(C_2H_5O.C_6H_4.SO_3)_2Ba + 4H_2O$ krystallisirt, löst sich fast gar nicht in kaltem Wasser und wenig in heifsem. — Das leichter lösliche Baryumsalz (der o-Säure?) ist amorph und sehr leicht löslich (OPL, LIPPMANN, Z. 1869, 470).

Phenetoldisulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_3(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von diazobenzoldisulfonsaurem Kalium (aus Anilin-o-Disulfonsäure dargestellt) mit absolutem Alkohol, unter Druck (ZANDER, *A.* 198, 25). $C_6H_3N_2S_2O_6.K + C_2H_6O = C_2H_5O.C_6H_4.S_2O_6.K + N_2$. — Sehr zerfliefsliche, feine Nadeln. — $K_2.C_8H_8S_2O_7 + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$ oder $+ 3H_2O$. Krystallisirt beim raschen Eindampfen mit $2H_2O$, sonst mit $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

Chlorid $C_2H_5O.C_6H_3(SO_2Cl)_2$. Sechsseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 106 bis 108° (ZANDER).

Amid $C_2H_5O.C_6H_3(SO_2.NH_2)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 233° (ZANDER).

Aethylendiphenolsulfonsäure $C_{14}H_{14}S_2O_8 = C_2H_4(OC_6H_4.SO_3H)_2$. *Bildung.* Aus Aethylendiphenyläther und konc. H_2SO_4 bei 120° (LIPPMANN, *Z.* 1869, 447). — $C_2H_4(OC_6H_4.SO_3)_2Ba$ (bei 120°). Krystallpulver, in siedendem Wasser wenig löslich. — $Pb.\bar{A}$ (bei 120°). Blätter, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem.

Phenyloxydisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_7 = O(C_6H_4.SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phenyläther $(C_6H_5)_2O$ mit dem gleichen Volumen koncentrirter Schwefelsäure auf 100° (FITTIG, *A.* 125, 329; HOFFMEISTER, *A.* 159, 204). — Die freie Säure ist ein Syrup, der bei langem Stehen im Exsiccator krystallisirt. Zerfliefslich. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Reaktion. — $Na_2.C_{12}H_8S_2O_7 + xH_2O$. Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}$ (bei 120°) Krystallpulver. Löst sich in heifsem Wasser nur wenig mehr als in kaltem. Das trockene Salz löst sich nur langsam in Wasser. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Warzen, leicht löslich in Wasser (H.).

Sulfonsäuren der substituirten Phenole. **Chlorphenolsulfonsäuren** $C_6H_5ClSO_4 = OH.C_6H_3Cl.SO_3H$. 1. γ- oder o-Chlorphenolsulfonsäure $C_6H_5ClSO_4 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Chlorphenol mit rauchender Schwefelsäure. Wirkt letztere in der Kälte auf Chlorphenol ein, so entsteht daneben wenig der δ-Säure. Man verdünnt die Masse mit Wasser, setzt Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu und erhält beim Verdunsten zunächst Krystalle des Calciumsalzes und dann das γ-Salz (KRAMERS, *A.* 173, 331). — Die freie Säure scheidet sich aus heifser, wässeriger Lösung in Blättchen mit $1H_2O$ ab. Sie ist zerfliefslich. Löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Zersetzt sich über 80°. — $Na.C_6H_4ClSO_4 + H_2O$. — $Na_2.C_6H_3ClSO_4 + 3H_2O$. Fast unlöslich in Alkohol. (Das Mononatriumsalz ist in Alkohol äufserst löslich). — $K.C_6H_4ClSO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Grofse Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 7,11 Thln. Wasser von 9°. — $K_2.C_6H_3ClSO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Monokaliumsalz und (1 Mol.) Aetzkali. — Blätter; sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_6H_4ClSO_4)_2 + H_2O$. Krystalle, sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.C_6H_3ClSO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2,64 Thln. Wasser von 12°. In Alkohol fast unlöslich. In der wässerigen Lösung wird durch CO_2 Calciumcarbonat gefällt. — $Ba(C_6H_4ClSO_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Pb(C_6H_4ClSO_4)_2 + 4H_2O$. Kleine rhombische Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.C_6H_3ClSO_4 + H_2O$. Pulver. In kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol gar nicht. — $Cu(C_6H_4ClSO_4)_2 + 4H_2O$.

2. δ- oder o-Chlorphenolsulfonsäure. *Bildung.* Siehe γ-o-Chlorphenolsulfonsäure (KRAMERS). — $K.C_6H_4ClSO_4$. Blättchen. — $Ca.C_6H_3ClSO_4 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 44,58 Thln. Wasser von 11°. Unlöslich in Alkohol.

3. o-Chlorphenolsulfonsäure (?) (β-Säure). *Bildung.* Beim Lösen von (nicht völlig reinem) p-Chlorphenol in (1 Mol.) rauchender Schwefelsäure erhielten PETERSEN und BAEHR (*A.* 157, 129) einmal, ausser der p-Chlorphenolsulfonsäure, noch eine kleine Menge einer anderen Säure. Aus der Lösung der gemischten Kaliumsalze krystallisirte zunächst das Kaliumsalz der zweiten Säure in wasserfreien kleinen Säulen. — $K.C_6H_4ClSO_4$. In Wasser etwas schwerer löslich als das Salz der p-Chlorphenolsulfonsäure. Schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich erst über 350° unter Schwärzung.

Das Kaliumsalz verhält sich gegen Reagenzien ganz wie jenes der p-Chlorphenolschwefelsäure. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Pyrogallol, mit Eisenchlorid erzeugt es dieselbe violette Färbung wie das Salz der p-Säure, und mit Salpetersäure wird eben-

falls p-Chlordinitrophenol gebildet. Vielleicht sind diese Reaktionen durch einen Rückhalt an p-Salz zu erklären.

4. p-Chlorphenolsulfonsäure (α-Säure). *Bildung.* Beim Lösen von p-Chlorphenol in (1 Mol.) rauchender Schwefelsäure bei 100°. Wird über 100° erhitzt oder mehr rauchende Schwefelsäure genommen, so entsteht Disulfonsäure. Man entfernt die freie Schwefelsäure durch Baryt und neutralisirt dann mit K_2CO_3 (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 128). — Die freie Säure krystallisirt mit $1 H_2O$ in Tafeln. Zerfliefslich. Schmelzp.: 75—76°. Giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensive bläulich-violette Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Pyrogallol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) erzeugt p-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80,5°). Die Salze lösen sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol. — $NH_4.C_6H_4ClSO_4$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 230°. — $Li.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A}$. Nadeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse monokline Pyramiden. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 9,25 Thln. Wasser von 20°; in 2,24 Thln. von 100°. Krystallisirt aus starkem Weingeist mit $1 H_2O$ in quadratischen Täfelchen und aus absolutem Alkohol, wasserfrei, in kleinen Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol. — $Ba.C_6H_3ClSO_4 + 2H_2O$. Fällt in kleinen Nadeln aus beim Versetzen einer heifsen Lösung des einbasischen Salzes mit Barytwasser. Sehr schwer löslich in Wasser. — $3Pb.\bar{A}_2 + 2PbO + 4H_2O$. Scheidet sich bei einigem Stehen in Krystallen aus, wenn eine Lösung des Kaliumsalzes mit Bleizucker versetzt wird. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Aeufserst leicht löslich in Wasser.

p-Chlorphenetolsulfonsäure $C_2H_5O.C_6H_3Cl.SO_3H$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz der p-Chlorphenolsulfonsäure mit KHO und Aethyljodid bei 140° (PETERSEN, BAEHR). — $C_8H_8ClSO_4.K$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Schmelzp.: 260°.

Chlorphenoldisulfonsäure $C_6H_5ClS_2O_7 = OH.C_6H_2Cl(SO_3H)_2$. 1. Säure aus Trichlorphenol ($OH : SO_3H : Cl : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Entsteht, neben Dichlorphenolsulfonsäure, aus Trichlorphenol und Kaliumsulfit bei 170° (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 447). — Giebt, beim Behandeln mit koncentrirter Salpetersäure, p-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80,5°).

2. Aus p-Chlorphenol und überschüssiger, rauchender Schwefelsäure bei 100° (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 153). — Wahrscheinlich identisch mit der obigen Säure. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich.

Dichlorphenolsulfonsäuren $C_6H_4Cl_2SO_4 = OH.C_6H_2Cl_2.SO_3H$. 1. Dichlor-o-Phenolsulfonsäure ($OH : Cl : Cl : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus op-Dichlorphenol und SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 678). Aus Trichlorphenol und Kaliumsulfit bei 170° (ARMSTRONG, HARROW, *J.* 1876, 447). — Das Kaliumsalz ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Beim Behandeln mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) erzeugt es o-Nitrodichlorphenol (Schmelzp.: 121,5°).

2. Dichlor-p-Phenolsulfonsäure ($OH : Cl : SO_3H : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Chloriren von p-Phenolsulfonsäure (KOLBE, GAUHE, *A.* 147, 76). — *Darstellung.* 10 Thle. trockenes p-sulfonsaures Kalium werden mit 3 Thln. $KClO_3$ innig gemischt und das Gemenge mit 22 Thln. roher Salzsäure übergossen. Bei zu lebhafter Reaktion muss abgekühlt werden. Es scheidet sich dichlorphenolsulfonsaures Kalium aus, das man abfiltrirt, mit Alkohol und Aether wäscht und aus Wasser umkrystallisirt. — ARMSTRONG (*Z.* 1871, 516) wendet 40 Thle. roher Salzsäure an und erhält dann eine Fällung von KCl, während das sulfonsaure Salz in Lösung geht. — Die freie Säure krystallisirt, im Exsiccator, in rhombischen Tafeln oder Säulen. Sie ist zerfliefslich. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit HNO_3 entsteht zunächst Dichlor-p-Nitrophenol und dann o-Chlor-m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 110—111°) (ARMSTRONG). — $K.C_6H_3Cl_2SO_4$ (bei 100°). Schuppen. Leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $Ba.C_6H_2Cl_2SO_4 + 2H_2O$ (bei 100°).

Trichlorphenolsulfonsäure $C_6H_3Cl_3SO_4 = OH.C_6HCl_3.SO_3H$. *Bildung.* Aus Trichlorphenol und SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 679). — Die Säure zerfällt, schon beim Stehen ihrer wässerigen Lösung, in Trichlorphenol und Schwefelsäure.

Trichlordimethylanilen-Amidophenolsulfonsäure $C_{14}H_{13}Cl_3N_2SO_4 = OH.C_6Cl_3(SO_3H).NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Trichlordimethylanilenamidophenol (S. 471) (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 442). — Perlmutterglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und verdünnten Säuren. Löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser unverändert fällbar. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; das Ammoniaksalz verliert beim Abdampfen alles Ammoniak. — Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Bromphenolsulfonsäuren $C_6H_5BrSO_4 = OH.C_6H_3Br.SO_3H$. 1. Brom-o-Phenolsulfonsäure ($OH : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4$)(?). *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässerige Lösung von o-phenolsulfonsaurem Kalium entsteht wesentlich

dibromphenolsulfonsaures Salz, das zunächst auskrystallisirt (SENHOFER, *A.* 156, 114). — Die freie Säure krystallisirt. Sie ist sehr zerfliefslich. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie das gleiche Produkt [$C_6H_3(OH)_3$?], wie die Brom-p-Phenolsulfonsäure. — $K.C_6H_4BrSO_4$. Nadeln. — $Ba(C_6H_4BrSO_4)_2$. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Cu(C_6H_4BrSO_4)_2$.

2. Brom-p-Phenolsulfonsäure ($OH : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässerige Lösung von p-phenolsulfonsaurem Kalium entsteht wesentlich dibromphenolsulfonsaures Salz und nur wenig monobromsulfonsaures. Beim Eindampfen der Lösung krystallisirt zunächst das dibromsulfonsaure Salz aus (SENHOFER, *A.* 156, 108). — $K.C_6H_4BrSO_4$ (getrocknet). Vierseitige, abgestutzte Prismen. Fällt Bleiessig. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung.

Bromphenetolsulfonsäure $C_2H_5O.C_6H_3Br.SO_3H + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von phenetolsulfonsaurem Kalium mit Brom (LIPPMANN, *J.* 1870, 739). — Die freie Säure ist krystallinisch, zerfliefslich. — $K(C_2H_5O.C_6H_3BrSO_3)$. Lange Spiefse. — Das Baryumsalz bildet Schuppen, die auch in heifsem Wasser schwer löslich sind.

Bromphenoldisulfonsäure $C_6H_5BrS_2O_7 = OH.C_6H_2Br(SO_3H)_2$ ($OH : SO_3H : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4 : 6$) (?). *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine wässerige Lösung von α-phenoldisulfonsaurem Kalium scheiden sich zunächst wenige gelbe Krystalle von dibromphenolsulfonsaurem Kalium aus. Aus dem Filtrat krystallisirt das Salz der Bromphenoldisulfonsäure (SCHMIDT, *B.* 11, 852). Wendet man überschüssiges Brom an, so entsteht Tribromphenol und daneben Phenoldisulfonsäure, KBr und H_2SO_4. — Die freie Säure krystallisirt. Sie ist zerfliefslich, löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Aether. Mit Salpetersäure liefert sie Pikrinsäure. Die Säure sowie ihre Salze erzeugen mit Eisenchlorid eine tief rubinrothe Färbung. — $K_2.C_6H_3BrS_2O_7$. Rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, etwas löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$.

Dibromphenolsulfonsäuren $C_6H_4Br_2SO_4 = OH.C_6H_2Br_2.SO_3H$. 1. Dibrom-o-Phenolsulfonsäure ($OH : Br : Br : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung von o-phenolsulfonsaurem Kalium (SENHOFER, *A.* 156, 110). Entsteht in kleiner Menge aus phenoldisulfonsaurem Kalium und (1 Mol.) Brom (SCHMIDT, *B.* 11, 855). — Die freie Säure krystallisirt und ist zerfliefslich. Sie wird durch Bleizucker gefällt (Unterschied von Dibrom-p-Phenolsulfonsäure). Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Die im Vakuum bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 118—120°. — $K.C_6H_3Br_2SO_4$. Nadeln. Krystallisirt auch wasserhaltig in Blättchen. — $K_2.C_6H_2Br_2SO_4$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_3Br_2SO_4)_2$. Schwer lösliche Blättchen. — $Ba.C_6H_2Br_2SO_4$. — $Cd.C_6H_2Br_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Pb.C_6H_2Br_2SO_4$. Wird durch Fällen des Monokaliumsalzes mit Bleizucker erhalten.

2. Dibrom-p-Phenolsulfonsäure ($OH : Br : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Kochen von Dibromdiazobenzolsulfonsäure mit Wasser (SCHMITT, *A.* 120, 161). Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung von p-phenolsulfonsaurem Kalium (SENHOFER, *A.* 156, 103). — Kleine rektanguläre Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach violetteFärbung. Wird von Bleiessig, aber nicht von Bleizucker, gefällt. — $K.C_6H_3Br_2SO_4 + H_2O$. Nadeln. Krystallisirt auch wasserfrei in Blättchen. — $K_2.C_6H_2Br_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen. Entsteht beim Versetzen des sauer reagirenden Monokaliumsalzes mit K_2CO_3. — $Ba(C_6H_3Br_2SO_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Ba.C_6H_2Br_2SO_4 + 4H_2O$. Lange Nadeln, in Wasser leichter löslich als das einbasische Salz.

Nitrophenolsulfonsäuren $C_6H_5NSO_6 = OH.C_6H_3(NO_2).SO_3H$. 1. p-Nitro-o-Phenolsulfonsäure $C_6H_5NSO_6 + 3H_2O$ ($OH : SO_3H : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus p-Nitrophenol und rauchender Schwefelsäure (POST, *A.* 205, 38; KÖRNER, *J.* 1872, 604), aber nicht mit SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 322). Beim Nitriren von o-Phenolsulfonsäure (STUCKENBERG, *A.* 205, 45). — *Darstellung.* Man mischt p-Nitrophenol mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure, unter starker Abkühlung, verdünnt mit Wasser und fällt mit $BaCl_2$. Das Filtrat giebt, nach dem Abdampfen und Neutralisiren mit NH_3, einen Niederschlag des Baryumsalzes der Nitrophenolsulfonsäure (POST). — Die freie Säure krystallisirt in rothen Prismen oder in farblosen Nadeln und Tafeln. Verliert das Krystallwasser bei 100° vollständig und beginnt bei 110° sich zu zersetzen. Mit Eisenchlorid erzeugt die Säure eine tief rothbraune Färbung. Sie ist zerfliefslich.

Salze: KÖRNER. — $Na.C_6H_4NSO_6 + 2H_2O$. Farblose Prismen, äufserst löslich in Wasser. — $Na_2.C_6H_3NSO_6 + 2H_2O$. Gelbrothe Krystalle, wenig löslich. — $K.C_6H_4NSO_6$. Farblose Krystalle, in Wasser wenig löslich. — $K_2.C_6H_3NSO_6 + H_2O$. Orangerothe Nadeln, äufserst löslich in Wasser. — $Ca(C_6H_4NSO_6)_2 + 3H_2O$. Farblose trikline Prismen. — $Ca.C_6H_3NSO_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer

in kaltem, sehr wenig in Alkohol. Verliert erst bei 200° alles Wasser (POST; STUCKENBERG). — $Ba(C_6H_4NSO_6)_2 + H_2O$. — $Ba.C_6H_3NSO_6 + 2H_2O$. Citronengelbe, rhombische Täfelchen. Aeufserst wenig löslich in Wasser (POST). — $Pb(C_6H_4NSO_6)_2 + 1^1/_2 H_2O$. Farblose, atlasglänzende Nadeln; fast unlöslich in Wasser (POST). — $Cu.C_6H_3NSO_6$. Schwarzer, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser; krystallisirt aus NH_3 in kleinen, dunkelgrünen, fast schwarzen Prismen (P.).

2. o-Nitro-p-Sulfonsäure $C_6H_5NSO_6 + 3H_2O$ ($OH:NO_2:SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Aus o-Nitrophenol und rauchender Schwefelsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 641) oder mit SO_3HCl (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 321; vgl. MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 171). Beim Nitriren der p-Phenolsulfonsäure (KOLBE, GAUHE, *A.* 147, 71; vgl. KEKULÉ, *B.* 3, 332; KÖRNER, *J.* 1872, 605). Beim Kochen von Bromnitrobenzolsulfonsäure ($Br:NO_2:SO_3H = 1:2:4$) mit Kalilauge (GOSLICH, *A.* 180, 105). — *Darstellung.* Man löst o-Nitrophenol in rauchender Schwefelsäure, erhitzt nach einiger Zeit gelinde, verdünnt mit Wasser und giebt dann $PbCO_3$ oder $BaCO_3$ hinzu, bis die Flüssigkeit tief orangegelb wird. Man filtrirt und fällt den gelösten Baryt (oder das Blei) aus (KEKULÉ). — 1 Thl. trockenes p-phenolsulfonsaures Kalium wird mit 1 Thl. Salpeter innig gemengt und dann mit 1 Thl. Schwefelsäure, die vorher mit 5 Thln. Wasser verdünnt ist, übergossen. Man erhitzt das Gemenge, bis Gasentwickelung eintritt, und entfernt dann das Feuer. Beim Erkalten krystallisirt nitrophenolsulfonsaures Kalium, das man mit absolutem Alkohol und Aether wäscht und dann aus Wasser umkrystallisirt (KOLBE, GAUHE).

Die freie Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in platten Nadeln. Sie schmilzt bei 51,5° und im wasserfreien Zustande bei 122° (KEKULÉ). Leicht löslich in Wasser und Alkohol und auch etwas in Aether. — $NH_4.C_6H_4(NO_2)SO_4$ (K., G.). — $Na.C_6H_4(NO_2)SO_4 + 3H_2O$. — $Na_2.C_6H_3(NO_2)SO_4 + 3H_2O$ (KEKULÉ). — $K.C_6H_4(NO_2)SO_4$. Blassgelbe Nadeln. — $K_2.C_6H_3(NO_2)SO_4 + H_2O$. Orangerothe Nadeln, in Wasser leichter löslich als das Monokaliumsalz (KEKULÉ; KÖRNER). Hält $2H_2O$ (ARMSTRONG); hält $^1/_2H_2O$ (GOSLICH). — $Ba(C_6H_4.NO_2.SO_4)_2 + H_2O$ (KEKULÉ). — $Ba.C_6H_3(NO_2).SO_4 + 2H_2O$ (K., G.). Rothe Krystalle, wenig löslich in Wasser. — $Pb(C_6H_4.NO_2.SO_4)_2$ (bei 100°). Kurze, dicke, gelbe Nadeln (K., G.). — $Cu(C_6H_4.NO_2.SO_4)_2$ (bei 100°) (K., G.).

Nitrophenoldisulfonsäure $C_6H_5NS_2O_9 = OH.C_6H_2(NO_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Dinitrobenzoldisulfonsäure wird durch Schwefelammonium in Amidonitrobenzoldisulfonsäure übergeführt und Letztere mit salpetriger Säure behandelt (LIMPRICHT, *B.* 8, 289). — Sehr leicht lösliche, mikroskopische Nadeln. — $Ba.C_6H_3NS_2O_9 + 2H_2O$. Wird aus wässeriger Lösung, durch Alkohol, krystallinisch gefällt.

Dinitrophenolsulfonsäure $C_6H_4N_2SO_8 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.SO_3H$. 1. Säure aus Phenoldisulfonsäure. *Bildung.* Beim Nitriren von Phenoldisulfonsäure (POST, *B.* 7, 1323).

2. Dinitro-p-Phenolsulfonsäure $OH.C_6H_2(NO_2)_2.SO_3H + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Eindampfen der Phenolsulfonsäure aus Hydrazobenzoldisulfonsäure (S. 535) mit koncentrirter Salpetersäure (BRUNNEMANN, *A.* 202, 348). Man erhält das saure Kaliumsalz direkt, wenn man eine mit salpetriger Säure gesättigte und gelb gewordene Lösung von m-hydrazobenzoldisulfonsaurem Kalium zur Trockene verdunstet und den Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisirt (BALENTINE, *A.* 202, 358). — Schiefrhombische, grünliche Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether. Verliert bei 100° das Krystallwasser und zersetzt sich bei 160°. $K.C_6H_3N_2SO_8 + ^1/_2H_2O$. Gelbe, vierseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol. $K_2.C_6H_2N_2SO_8 + 2H_2O$. Rothe, rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol (BLNTN). — $Ba.C_6H_2N_2SO_8 + xH_2O$. Krystallisirt schwer; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (BLNTN). Krystallisirt mit $3^1/_2H_2O$ monoklin (BERTRAM, *J.* 1882, 368). — $Pb.C_6H_2N_2SO_8 + xH_2O$. Wie das Baryumsalz (BLNTN).

Trinitrophenol-m-Sulfonsäure $C_6H_3N_3SO_{10} = OH.C_6H(NO_2)_3.SO_3H$ ($OH:NO_2:SO_3H:NO_2:NO_2 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Phenolsulfonsäure mit koncentrirter Salpetersäure (BERNDSEN, *A.* 177, 97). — $K.C_6H_2N_3SO_{10} + H_2O$. Kleine orangerothe, rhombische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_6H_2N_3SO_{10})_2 + 3H_2O$. Gelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Chlornitrophenolsulfonsäuren $C_6H_4ClNSO_6 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).SO_3H$. 1. Chlornitro-p-Sulfonsäure ($OH:Cl:SO_3H:NO_2 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von dichlor-p-phenolsulfonsaurem Kalium mit Salpetersäure, in der Kälte (ARMSTRONG, *Z.* 1871, 519). Beim Nitriren der (welcher?) Sulfonsäure des o-Chlorphenols (ARMSTRONG, *B.* 7, 405). — Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, o-Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 111°) und mit Chlor Dichlor-o-Nitrophenol (Schmelzp.: 121°). — $K.C_6H_3ClNSO_6 + ^1/_2H_2O$. Hellgelbe Nadeln, sehr leicht löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem. — $K_2.C_6H_2ClNSO_6$. Aeufserst leicht löslich in heifsem Wasser, mäfsig in kaltem.

2. Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von nitrophenol-p-sulfonsaurem Kalium erhielten ARMSTRONG und BROWN (*Soc.* [2] 10, 869) eine Chlornitrophenolsulfonsäure, deren Dikaliumsalz kleine orangegelbe, prismatische Nadeln bildete. Sie halten die Säure für verschieden von der obigen. Ihrer Bildungsweise nach müssten aber beide Säuren identisch sein.

Bromnitrophenolsulfonsäuren $C_6H_4BrNSO_6 = OH.C_6H_2Br(NO_2).SO_3H$. 1. Brom-p-Nitrophenol-o-Sulfonsäure ($OH : SO_3H : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Bromiren einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenol-o-Sulfonsäure (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 91). — Das Ammoniaksalz bildet gelbe, glänzende Nadeln; es ist leicht löslich in Wasser. (Reindarstellung der Säure.) — $Ca.C_6H_2BrNSO_6 + 3H_2O$. Citronengelbe Nadeln von mittlerer Löslichkeit. — $Ba.C_6H_2BrNSO_6 + 3H_2O$. Lange, gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_6H_2BrNSO_6(Pb.OH)_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine, gelbe Blättchen; fast unlöslich in Wasser.

2. Bromnitrophenolsäuren wurden aufserdem von ARMSTRONG (*Soc.* [2] 10, 857, 865, 869) bei folgenden Reaktionen erhalten:

α-Säure. *Bildung.* Beim Nitriren von Dibrom-p-Phenolsulfonsäure.

β-Säure. *Bildung.* Beim Nitriren roher Dibrom-p-Phenolsäure, wahrscheinlich infolge eines Gehaltes an Monobrom-p-Phenolsulfonsäure.

γ-Säure. *Bildung.* Beim Nitriren von gebromter Phenoldisulfonsäure.

Beim Behandeln von o-nitrophenol-p-sulfonsaurem Kalium, in alkoholischer Lösung, mit Brom.

Jodnitrophenolsulfonsäuren $C_6H_4JNSO_6 = OH.C_6H_2J(NO_2).SO_3H$. 1. Jod-p-Nitrophenol-o-Sulfonsäure ($OH : SO_3H : NO_2 : J = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenol-o-Sulfonsäure mit Jod und Quecksilberoxyd (POST, BRACKEBUSCH, *A.* 205, 88). Man fällt die Lösung mit Wasser, destillirt aus dem Filtrat den Alkohol ab und neutralisirt den Rückstand mit NH_3. Es krystallisirt zunächst das Ammoniaksalz der jodirten Säure. — Das Ammoniaksalz bildet gelbe Nadeln; es ist leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_6H_2JNSO_6 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln von mittlerer Löslichkeit. — $Ba.C_6H_2JNSO_6 + 3H_2O$. Lange, gelbe Nadeln, in Wasser mäfsig löslich. — $C_6H_2JNSO_6(Pb.OH)_2 + 2^1/_2H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

2. Jod-o-Nitrophenol-p-Sulfonsäure ($OH : J : SO_3H : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Nitrophenol-p-Sulfonsäure mit Jod- und Quecksilberoxyd (ARMSTRONG, BROWN, *Soc.* [2] 10, 869). — $K.C_6H_3JNSO_6$. Kleine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $K_2.C_6H_2JNSO_6$. Rothe Krystalle. — Das Baryumsalz bildet blassgelbe Nadeln, hält $4H_2O$ und löst sich wenig in Wasser.

Amidophenolsulfonsäuren $C_6H_7NSO_4$. 1. p-Amidophenol-o-Sulfonsäure $C_6H_7NSO_4 + H_2O = OH.C_6H_3(NH_2).SO_3H + H_2O$ oder $= OH.C_6H_4.NH.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Chinonchlorimid $C_6H_4\langle^{NCl}_{O}$ mit koncentrirter Natriumdisulfitlösung oder beim Erwärmen von salzsaurem p-Amidophenol mit rauchender Schwefelsäure (SCHMITT, BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 7). Durch Reduktion von p-Nitro-o-Phenolsulfonsäure (POST, *A.* 205, 49, 62). Entsteht, neben Azoresorufin, beim Erhitzen eines Gemenges von Resorcin, Nitrobenzol und Vitriolöl auf 160—170° (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1867). — Sehr kleine Würfel oder feine Nadeln. 1 Thl. löst sich in etwa 1500 Thln. Wasser von 14° (POST). Unlöslich in Alkohol und Aether. Nicht schmelzbar. Zersetzt sich etwas beim Kochen mit Wasser. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Leicht löslich in Alkalien; die ammoniakalische Lösung reducirt sofort Silberlösung. Giebt beim Bromiren viel Bromanil. Liefert mit PCl_5 ein krystallisirtes Chlorid ($C_6H_6NSO_3.Cl$?), und dieses mit Anilin das Anilid. — Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig. — $Ba.C_6H_5NSO_4$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag, der beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$ niederfällt (BENNEWITZ, *J. pr.* [2] 8, 51).

Anilid $C_{12}H_{12}N_2SO_3 = OH.C_6H_3(NH_2)SO_2.NH(C_6H_5)$. Kleine, derbe Krystalle. Schmelzp.: 98° (POST). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, unlöslich in Aether und Ligroïn.

2. o-Amidophenol-p-Sulfonsäure $C_6H_7NSO_4 + {}^1/_2H_2O = OH.C_6H_3(NH_2).SO_3H + {}^1/_2H_2O$ ($OH : NH_2 : SO_3H = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus o-Amidophenol und rauchender Schwefelsäure oder beim Reduciren von o-Nitrophenol-p-Sulfonsäure (POST, *A.* 205, 51). — Kurze, monokline (LEVIN, *J.* 1882, 1010) Säulen. Löslich in etwa 100 Thln. Wasser von 14°. Nicht schmelzbar.

Anilid $C_{12}H_{12}N_2SO_3 = OH.C_6H_3(NH_2).SO_2.NH(C_6H_5)$. Nadeln. Schmelzp.: 205° (POST). Unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig.

p-Amidophenoldisulfonsäure $C_6H_7NS_2O_7 = OH.C_6H_2(NH_2)(SO_3H)_2$. *Bildung.*

Oxyazobenzoltrisulfonsäure zerfällt, beim Behandeln mit Schwefelammonium, in p-Amidobenzolsulfonsäure und p-Amidophenoldisulfonsäure (WILSING, *A.* 215, 237). $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_2(OH)(SO_3H)_2 + 4H = SO_3H.C_6H_4.NH_2 + NH_2.C_6H_2(OH)(SO_3H)_2$. Feine, seideglänzende, zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Weingeist, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Auf Zusatz von Alkalien tritt eine blaue Fluorescenz auf, die nach längerem Stehen verschwindet. Liefert mit salpetriger Säure γ-Hydrochinondisulfonsäure. — $NH_4.C_6H_6NS_2O_7 + H_2O$. Grofse, röthliche Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.C_6H_6NS_2O_7 + H_2O$. Gelbliche bis röthliche, lange Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird aus der Lösung des neutralen Salzes durch Essigsäure gefällt. — $Pb.C_6H_5NS_2O_7 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker, aus mikroskopischen, quadratischen Blättchen bestehend. Fast unlöslich in heifsem Wasser.

o-Chlor-p-Amidophenolsulfonsäure $C_6H_6ClNSO_4 + 2^1/_2H_2O = OH.C_6H_3Cl.NH.SO_3H + 2^1/_2H_2O$ ($OH:Cl:NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Versetzen von Chlorchinonchlorimid $C_6H_3Cl(\overline{NCl)O}$ oder von Dichlorchinonchlorimid $C_6H_2Cl_2(\overline{NCl)O}$ mit einer koncentrirten Lösung von $NaHSO_3$ (KOLLREPP, *A.* 234, 21). $C_6H_3Cl_2NO + 2NaHSO_3 + H_2O = C_6H_6ClNSO_4 + NaCl + NaHSO_4$. Die gefällte Säure wird nach $^1/_2$ Tag abfiltirt. — Krystallisirt aus heifsem Wasser in wasserfreien Nadeln, die bei einwöchentlichem Stehen unter Wasser in kleine, trimetrische Prismen mit $2^1/_2H_2O$ übergehen. Bräunt sich bei 250°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Reducirt, beim Kochen, FEHLING'sche Lösung und Silberlösung (mit Spiegelbildung). — $Zn(C_6H_5ClNSO_4)_2$. Trimetrische Prismen, erhalten aus der Säure und Zinkacetat. — $Ni.\bar{A}_2$. Grünliches Krystallpulver. Aeufserst schwer löslich in heifsem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Gelbbraune, mikroskopische Nadeln, erhalten aus der Säure und ($^1/_2$ Mol.) Kupferacetat. Unlöslich in kaltem Wasser.

Aethylphenylsulfidsulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_3 = C_2H_5S.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Natriumsalzes der Thioäthyldiazobenzolsulfonsäure $C_2H_5S.N_2.C_6H_4.SO_3Na$ mit Alkohol (STADLER, *B.* 17, 2077). — Das Salz $C_8H_9S_2O_3.Na$ krystallisirt in Blättchen. Beim Glühen mit Salmiak liefert es Aethylphenylsulfid.

Oxysulfobenzid $C_{12}H_{10}SO_4 = (OH.C_6H_4)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenol mit konc. H_2SO_4 (GLUTZ, *A.* 147, 52). — *Darstellung.* 2 Thle. Phenol und 1 Thl. rauchende Schwefelsäure werden, im Oelbade, 3—5 Stunden lang auf 180—190° erhitzt und dann die noch warme Masse allmählich in wenig Wasser gegossen. Den Niederschlag filtrirt man ab und krystallisirt ihn aus Wasser um (ANNAHEIM, *A.* 172, 36). — Lange, prismatische Krystallnadeln (aus Wasser), orthorhombische Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 239°; spec. Gew. = 1,3663 bei 15° (ANNAHEIM, *B.* 9, 1149). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem, sowie in Alkohol, Aether, weniger in Benzol. Löst sich leicht in Alkalien und zerlegt in der Hitze kohlensaure Salze. Reduktionsmittel sind ohne Wirkung. Mit Chlor, Brom und Salzsäure entstehen Substitutionsprodukte. Beim Erhitzen mit konc. H_2SO_4 auf 180—190° entstehen Phenolsulfonsäure und Phenoldisulfonsäure, beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180 bis 190° wird Phenoltrisulfonsäure gebildet.

Salze: GLUTZ. — $NH_4.C_{12}H_9SO_4$. *Bildung.* Beim Lösen von Oxysulfobenzid in überschüssigem NH_3. — Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert beim Erwärmen alles NH_3. — $Na.C_{12}H_9SO_4 + H_2O$. — $Ag.C_{12}H_9SO_4$. — $Ag_2.C_{12}H_8SO_4$.

Dimethyläther $C_{14}H_{14}SO_4 = (CH_3O.C_6H_4)_2SO_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxysulfobenzid mit Kali, Methyljodid und Holzgeist (ANNAHEIM, *A.* 172, 45). Beim Erhitzen von Anisol $CH_3O.C_6H_5$ mit rauchender Schwefelsäure (CAHOURS, *A.* 74, 311). — Quadratische, dünne Blättchen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit konc. H_2SO_4 auf 160—180°, Anisolsulfonsäure $CH_3O.C_6H_4(SO_3H)$ und -disulfonsäure $CH_3O.C_6H_3(SO_3H)_2$.

Diäthyläther $C_{16}H_{18}SO_4 = (C_2H_5O.C_6H_4)_2.SO_2$. *Darstellung.* Wie der Dimethyläther (ANNAHEIM). — Quadratische Krystallblättchen. Schmelzp.: 159°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem und in Aether.

Diisoamyläther $C_{22}H_{30}SO_4 = (C_5H_{11}O.C_6H_4)_2.SO_2$. Blättchen. Schmelzp.: 98° (ANNAHEIM). Löslichkeit wie beim Aethyläther

Diacetyloxysulfobenzid $C_{16}H_{14}SO_6 = (C_2H_3O_2.C_6H_4)_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Oxysulfobenzid und Acetylchlorid bei 130° (GLUTZ). — Nadeln. Unlöslich in kalter Natronlauge. Wird beim Kochen mit Natron verseift.

Tetrachloroxysulfobenzid $C_{12}H_6Cl_4SO_4 = (OH.C_6H_2Cl_2)_2.SO_2$. *Darstellung.* Ein inniges Gemenge von 1 Thl. Oxysulfobenzid und 2 Thln. $KClO_3$ wird allmählich mit 120—150 Thln. Salzsäure übergossen. Man wäscht den Niederschlag mit Wasser,

dann mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um (ANNAHEIM). — Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 288—289°; spec. Gew. = 1,7774 bei 16° (A., *B.* 9, 1150). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether.

Dibromoxysulfobenziddimethyläther $C_{14}H_{12}Br_2SO_4 = (CH_3O.C_6H_3Br)_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Oxysulfobenziddimethyläther und Brom (A.). — Blättchen. Schmelzp.: 166°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von Brom nicht weiter angegriffen.

Der **Diäthyläther** $(C_2H_5O.C_6H_3Br)_2SO_2$ bildet bei 183° schmelzende Blättchen; — der **Diisoamyläther** $(C_5H_{11}O.C_6H_3Br)_2.SO_2$ schmilzt bei 100° und krystallisirt ebenfalls in Blättchen (ANNAHEIM).

Tetrabromoxysulfobenzid $C_{12}H_6Br_4SO_4 = (OH.C_6H_2Br_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Oxysulfobenzid mit überschüssigem Brom (A.). — Kurze, dicke, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 278—279° unter ziemlich starker Bräunung. Spec. Gew. = 2,3775 bei 17° (A., *B.* 9, 1150). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Tetrajodoxysulfobenzid $C_{12}H_6J_4SO_4 = (OH.C_6H_2J_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Oxysulfobenzid, Jod und Quecksilberoxyd, in alkoholischer Lösung (A.). — Mikroskopische Krystallnadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 260—270°. Spec. Gew. = 2,7966 bei 19° (A., *B.* 9, 1150). Unlöslich in kaltem Alkohol, spurenweise löslich in kochendem Alkohol und Eisessig.

Dinitrooxysulfobenzid $C_{12}H_8N_2SO_8 = (OH.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Oxysulfobenzid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2—1,3) auf 70—80° (GLUTZ, *A.* 147, 59). Man wäscht das Produkt mit heißem Wasser. — Mikroskopische, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Kräftige, zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien und Erden sind leicht, jene der schweren Metalle schwer löslich in Wasser. Mit Acetylchlorid kann ein Acetylderivat dargestellt werden. Dasselbe wird aber, schon bei gewöhnlicher Temperatur, von Natronlauge verseift. — $Na_2.C_{12}H_6N_2SO_8$. — Ba.Ā (bei 110°). Gelbrothe, krystallinische Krusten. — Ag_2.Ā. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag.

Dimethyläther $C_{14}H_{12}N_2SO_8 = (CH_3O.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Oxysulfobenziddimethyläther in rauchender Salpetersäure (ANNAHEIM, *A.* 172, 49). — Mikroskopische Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 214—215°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich spurenweise darin in der Hitze. Schwer löslich in siedendem Eisessig.

Diäthyläther $C_{16}H_{16}N_2SO_8 = (C_2H_5O.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 192° (A.). Leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Diisoamyläther $C_{22}H_{28}N_2SO_8 = (C_5H_{11}O.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. Sechsseitige Blättchen und Prismen. Schmelzp.: 150—151° (A.).

Dinitrooxysulfobenzidanilid $C_{24}H_{18}N_4SO_6 = (C_6H_5.NH.C_6H_3.NO_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dinitrooxysulfobenzid mit 2 Thln. Anilin (ANNAHEIM, *B.* 7, 436). — Rothe, orthorhombische Prismen (aus Anilin). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, Alkohol und Benzol, unter Abgabe von Anilin.

Tetranitrooxysulfobenzid $C_{12}H_6N_4SO_{12} = [OH.C_6H_2(NO_2)_2]_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dinitrooxysulfobenzid mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) 10—15 Minuten lang auf 70—80° (ANNAHEIM, *B.* 11, 1668). — Strohgelbe, feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 253°. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Starke Säure. — $Na_2.C_{12}H_4N_4SO_{12}$. — K_2.Ā. Röthlichgelbe, mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem. — Verbindung mit Essigsäure $[OH.C_6H_2(NO_2)_2]_2SO_2 + 2C_2H_4O_2$. Tetranitrooxysulfobenzid löst sich äußerst leicht in siedendem Eisessig. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in Nadeln.

Dibromdinitrooxysulfobenzid $C_{12}H_6Br_2N_2SO_8 = [OH.C_6H_2(NO_2)Br]_2.SO_2$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von Dinitrooxysulfobenzid in CS_2 mit Brom (ANNAHEIM, *B.* 9, 660). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 284—285°. Schwer löslich in Weingeist, leicht in siedendem Eisessig. — $Na_2.C_{12}H_4Br_2N_2SO_8 + 2H_2O$. Feine, gelbrothe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Dijoddinitrooxysulfobenzid $C_{12}H_6J_2N_2SO_8 = [OH.C_6H_2(NO_2)J]_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Dinitrooxysulfobenzid mit Jod und Quecksilberoxyd (ANNAHEIM, *B.* 9, 661). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 294—295°. Unlöslich in Weingeist. — $Na_2.C_{12}H_4J_2N_2SO_8 + 2H_2O$.

Diamidooxysulfobenzid $C_{12}H_{12}N_2SO_4 = (OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2$. *Bildung.* Aus Dinitrooxysulfobenzid mit Jodphosphor und Wasser oder mit Zinn und Salzsäure (ANNAHEIM, *B.* 7, 436). — *Darstellung* s. ANNAHEIM, *B.* 8, 1063. — Große Krystalle (aus Wasser). — $(OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HCl + 2H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HJ + 2H_2O$. — $(OH.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Kurze, dicke Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Dimethyläther $C_{14}H_{18}SO_4J_2 = (CH_3O.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HJ$. *Bildung.* Aus Dinitrooxysulfobenziddimethyläther mit Jodphosphor und Wasser (ANNAHEIM, *A.* 172, 50). — Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diäthyläther $C_{16}H_{22}SO_4J_2 = (C_2H_5O.C_6H_3.NH_2)_2.SO_2.2HJ$. Nadeln (A.).

Tetrazooxysulfobenzid $C_{12}H_6N_4SO_4 = (OC_6H_3.N_2)_2SO_2$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 15 Thln. salzsaurem Diamidooxysulfobenzid in 70 Thln. absolutem Alkohol mit 15 Thln. Isoamylnitrit (ANNAHEIM, *B.* 8, 1060). — Sechsseitige, goldgelbe mikroskopische Blättchen. Unlöslich in Weingeist, löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Färbt sich am Lichte rasch roth. Verpufft stark bei 120°.

2. Kresolsulfonsäuren $C_7H_8SO_4 = OH.C_6H_3(CH_3).SO_3H$.

1. **Derivate des o-Kresols.** a. o-Kresol-m-Sulfonsäure ($CH_3:OH:SO_3H = 1:2:5$). *Bildung.* Aus o-Toluidin-m-Sulfonsäure und salpetriger Säure (GERVER, *A.* 169, 386; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 1946). — Zerfließliche Krystalle. Zerfällt mit Wasser bei 140° in H_2SO_4 und o-Kresol. Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure, Dinitro-o-Kresol. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + 2^1/_2H_2O$ (G.). Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Zersetzt sich bei 150°. Sehr leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Bleiessig erzeugt eine geringe Trübung, Barytwasser einen amorphen, in kochendem Wasser ziemlich schwer löslichen Niederschlag. — $Pb(C_7H_7SO_4)_2 + 2^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln (G.).

b. o-Kresol-p-Sulfonsäure ($CH_3:OH:SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* o-Toluidin-p-Sulfonsäure wird durch salpetrige Säure in ein Diazoderivat übergeführt und Dieses in rauchende Schwefelsäure eingetragen (HAYDUCK, *A.* 174, 345). Die Säure giebt, beim Schmelzen mit Aetzkali, Salicylsäure (HAYDUCK, *A.* 172, 214). — $K.C_7H_7SO_4 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln (aus starkem Alkohol). In Wasser in jedem Verhältniss löslich, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + 1^1/_2H_2O$. Warzen aus mikroskopischen, monoklinen Prismen bestehend.

Dieselbe Säure entsteht wahrscheinlich beim Erhitzen von (α-?) toluoldisulfonsaurem Kalium (1 Thl.) mit (2 Thln.) KOH auf 205° (BRUNNER, *J.* 1879, 758). — Federbartartige Krystalle. Schmelzp.: 80—81°. Hält bei 100° ${}^1/_2H_2O$. Bräunt sich oberhalb 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt, in wässeriger Lösung, mit Eisenchlorid eine Färbung, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet. — $Na.C_7H_7SO_4 + 2H_2O$. Tafeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Prismen. Schmelzp.: 225—230°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Prismen; unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Barytwasser nicht gefällt und giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. — $Zn.\bar{A}_2 + 10^1/_2H_2O$. Große Prismen. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Große Tafeln. $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

Kresolmethyläthersulfonsäure $C_8H_{10}SO_4 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$ ($CH_3:OCH_3:SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Kochen von Diazo-o-Toluidin-p-Sulfonsäure $C_6H_3(CH_3)SO_3.N_2$ mit Holzgeist (HAYDUCK, *A.* 172, 217). — Syrup. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Salicylsäure (HAYDUCK, *A.* 174, 345). — $[C_7H_6(OCH_3)SO_3]_2Ba + 2H_2O$. Kleine Blätter.

Kresoläthyläthersulfonsäure $C_9H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$ ($CH_3:OC_2H_5:SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Aus Diazo-o-Toluidin-p-Sulfonsäure und absolutem Alkohol (HAYDUCK, *A.* 172, 215). — $K.C_7H_6(OC_2H_5)SO_3 + H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser.

Chlorid $C_9H_{11}SO_3Cl = C_2H_5O.C_7H_6.SO_2.Cl$. Oel, aus welchem sich, beim Stehen über Schwefelsäure, rhombische Tafeln ausscheiden (HAYDUCK).

Amid $C_9H_{13}NSO_3 = C_7H_6(OC_2H_5)SO_2.NH_2$. Kleine Blättchen. Schmelzp.: 137° (HAYDUCK). Schwer löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Weingeist.

c. o-Kresolsulfonsäure aus o-Kresol. *Bildung.* Aus o-Kresol und koncentrirter Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 621). — Das Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser und unkrystallisirbar. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und unkrystallisirbar. — $Ba.C_7H_6SO_4 + 2H_2O$. Kleine Warzen.

d. o-Kresylschwefelsäure $CH_3.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *Vorkommen.* In kleiner Menge im Pferdeharn (PREUSSE, *H.* 2, 355). — *Bildung.* Aus o-Kresolkalium und $K_2S_2O_7$ (BAUMANN, *B.* 11, 1911). — Das Kaliumsalz krystallisirt in Blättchen und Tafeln. Es löst sich etwas leichter in Wasser und Alkohol als das p-Salz. Verhält sich gegen Säuren und in der Hitze ganz wie Letzteres.

Kresoldisulfonsäure $C_7H_8S_2O_7 = CH_3.C_6H_2(OH)(SO_3H)_2$ ($CH_3:OH:SO_3H:SO_3H = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Toluidindisulfonsäure mit salpetriger Säure (HASSE, *B.* 230, 293). — Tafeln oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —

$K_2.C_7H_6S_2O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Braune Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.C_7H_6S_2O_7 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe, kleine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar.

Aethyläthersäure $C_9H_{12}S_2O_7 = CH_3.C_6H_2(OC_2H_5)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Diazoderivates der o-Toluidindisulfonsäure mit absolutem Alkohol (HASSE, *A.* 230, 293). — $Ba.C_9H_{10}S_2O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, wetzsteinförmige Krystalle.

Dibromkresolsulfonsäure $C_7H_6Br_2SO_4 = OH.C_6HBr_2(CH_3).SO_3H$. *Bildung.* Aus zweifach-gebromter o-Toluidin-p-Sulfonsäure und salpetriger Säure (HAYDUCK, *A.* 174, 353). — $K.C_7H_5Br_2SO_4 + H_2O$. Leicht lösliche Blätter. — $Ba(C_7H_5Br_2SO_4)_2 + 8\frac{1}{2}H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.

Nitrokresolsulfonsäure $C_7H_7NSO_6 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).SO_3H$. *Bildung.* o-Toluidin-p-Sulfonsäure löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung der Diazosäure $C_6H_2(NO_2)(CH_3)SO_3.N_2$, welche beim Kochen mit Wasser in Stickstoff und Nitrokresolsulfonsäure zerfällt (HAYDUCK, *A.* 172, 218). — Zerfliefsliche, körnige Krystalle. — $Ba.C_7H_5NSO_6 + 3\frac{1}{4}H_2O$. Orangerothe Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba(C_7H_6NSO_6)_2 + 5H_2O$. Honiggelbe, flache, monokline Prismen. In Wasser leichter löslich als das vorhergehende.

2. **Derivate des m-Kresols.** 1. m-Kresolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Kresol mit der äquivalenten Menge koncentrirter Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 622). — Die Salze geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Bleiessig erzeugt einen Niederschlag. Liefert mit 2 Mol. Salpetersäure Nitrokresolsulfonsäure und Trinitrokresol (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1862). — $K.C_7H_7SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln oder kurze Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2 + H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_6SO_4 + 2H_2O$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

2. m-Kresylschwefelsäure $CH_3.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *Vorkommen.* Kommt spurenweise im Pferdeharn vor (PREUSSE, *H.* 2, 356).

3. **Derivate des p-Kresols.** a. p-Kresol-o-Sulfonsäure $C_7H_8SO_4 + 5H_2O(CH_3 : SO_3H : OH = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Diazotoluol-o-Sulfonsäure mit Wasser (JENSSEN, *A.* 172, 237). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 98,5° und wasserfrei bei 187—188°. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die Salze sind amorph. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Methyläthersäure $C_8H_{10}SO_4 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen der Diazoverbindung der p-Toluidin-o-Sulfinsäure mit Holzgeist (HEFFTER, *A.* 221, 354). — K.A. Blättchen (aus absolutem Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°). Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in mikroskopischen Krystallen gefällt.

Amid. Prismen. Schmelzp.: 150° (HEFFTER). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak.

Aethyläthersäure $C_9H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen des Diazoderivates der p-Toluidin-o-Sulfinsäure (HEFFTER, *A.* 221, 352) oder p-Toluidin-o-Sulfonsäure (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 245) mit absolutem Alkohol. — Syrup. — $K.\bar{A}$ (bei 120°). Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Tafeln. Leicht löslich in warmem Wasser oder Alkohol.

Amid $C_9H_{13}SNO_3 = C_2H_5O.C_7H_6.SO_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 136° (HEFFTER); 143—144° (R., P.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

b. p-Kresol-m-Sulfonsäure $(CH_3 : SO_3H : OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Aus p-Kresol und rauchender Schwefelsäure entsteht nur p-Kresol-m-Sulfonsäure. Aus p-Toluidin-m-Sulfonsäure und salpetriger Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 619; vgl. PECHMANN, *A.* 173, 203). — Rothbrauner, unkrystallisirbarer Syrup. Giebt mit Eisenchlorid eine prachtvolle blaue Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht p-Oxybenzoësäure. Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird Dinitro-p-Kresol gebildet. — $K.C_7H_7SO_4 + 2H_2O$. Blättchen. — $Ba(C_7H_7SO_4)_2$. Tafeln. In kochendem Wasser viel schwerer löslich als das Kaliumsalz. Löslich in 14 Thln. Wasser von 17° (BAUMANN, *H.* 4, 313). — $Ba.C_7H_6SO_4 + 2H_2O$. Selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich. — $Pb(C_7H_7SO_4)_2 + 3H_2O$. Warzen (aus Wasser). Krystallisirt aus schwachem Alkohol in Blättchen mit $1\frac{1}{2}H_2O$. Leicht löslich in Wasser (P.).

c. p-Kresylschwefelsäure $CH_3.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *Vorkommen.* Im Pferdeharn, an Kalium gebunden (BAUMANN, *B.* 9, 1389); im Kuhharn (Taurylsäure) (STÄDELER, *A.* 77, 18). — *Bildung.* Beim Kochen von p-Kresolkalium mit $K_2S_2O_7$ (BAUMANN, *B.* 9, 1716). — Das Kaliumsalz $K.C_7H_7SO_4$ gleicht ganz dem phenylschwefelsaurem Kalium, nur ist es in Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich. Es giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bei 140—150° geht das trockene Kaliumsalz in das isomere kresolsulfonsaure

Salz $OH.C_6H_3(CH_3).SO_3K$ über. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Schwefelsäure und p-Kresol.

d. p-Oxybenzylsulfonsäure $C_7H_8SO_4 = OH.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Diazobenzylsulfonsäure $C_6H_4\langle{N \atop CH_2.SO_3}\rangle N$ mit Wasser (G. MOHR, *A.* 221, 221). — Zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Aethyläthersäure (Aethoxylbenzylsulfonsäure) $C_9H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_4.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von p-Diazobenzylsulfonsäure mit absolutem Alkohol unter Druck (MOHR, *A.* 221, 222). — Syrup. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen.

p-Kresoldisulfonsäuren $C_7H_8S_2O_7 = OH.C_6H_2(CH_3)(SO_3H)_2$. 1. mm-Säure ($CH_3 : SO_3H : OH : SO_3H = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-kresolsulfonsaurem Kalium mit rauchender Schwefelsäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 620). Beim Erwärmen von p-Diazotoluolnitrat mit Vitriolöl (GRIESS). — Liefert, beim Erwärmen mit verd. HNO_3, Dinitro-p-Kresol (NÖLTING, KOHN, *B.* 17, 358). — $K_2.C_7H_6S_2O_7 + 3H_2O$. Grofse Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_6S_2O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

2. v-Säure (?) ($CH_3 : SO_3H : SO_3H : OH = 1:2$ oder $6:3:4$). *Bildung.* Durch Behandeln von p-Toluidindisulfonsäure mit salpetriger Säure (L. RICHTER, *A.* 230, 322). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. $K_2.\bar{A} + 1\frac{1}{2}(?)H_2O$. Gelbliche Tafeln. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Flache Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus durch Alkohol gefällt. — $Pb.\bar{A} + 3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus, durch Alkohol, krystallinisch gefällt.

Thiokresol-m-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_3(SH).SO_3H$ ($CH_3 : SO_3H : SH = 1:3:4$).

Dithiokresolsulfonsäure $C_{14}H_{14}S_4O_6 = (SO_3H.C_7H_6.S\ )_2$. Das Chlorid dieser Säure schmilzt bei 192° und ist in Lösungsmitteln, aufser in Eisessig, sehr schwer löslich.

Kresolsulfonsäuren unbekannter Konstitution. Aus rohem Steinkohlentheerkresol stellte DUCLOS (*A.* 109, 138) eine **Kresolsulfonsäure** dar, deren Baryum- und Bleisalz amorph waren. ARMSTRONG und FIELD (*B.* 6, 974) erhielten, beim Auflösen von Steinkohlenkresol in Schwefelsäure, drei Kresolsulfonsäuren, die sich durch fraktionnirte Krystallisation der Kaliumsalze trennen liessen. Das am wenigsten lösliche Salz enthielt $2H_2O$, von den beiden anderen enthielt das eine Salz $1H_2O$, das andere krystallisirte wasserfrei.

o-Bromkresol-m-Sulfonsäure $C_7H_7BrSO_4 = CH_3.C_6H_2Br(OH).SO_3H$. *Bildung.* Nitrirte o-Brom-m-Toluolsulfonsäure wird reducirt und die erhaltene Bromtoluidinsulfonsäure mit salpetriger Säure behandelt (SCHÄFER, *A.* 174, 361). $Ba(C_7H_6BrSO_4)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Undeutliche Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. Krystallisirt auch mit $3H_2O$ in spiefsigen Krystallen. $Pb(C_7H_6BrSO_4)_2 + 2H_2O$. Lange, vierseitige Säulen.

p-Bromkresol-o-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_2Br(OH).SO_3H$. *Bildung.* Nitrirte-p-Brom-o-Toluolsulfonsäure wird reducirt und dann mit salpetriger Säure behandelt (SCHÄFER, *A.* 174, 363). — $Ba(C_7H_6BrSO_4)_2 + 3H_2O$. Leicht lösliche, lange Nadeln.

p-Bromkresol-m-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_2Br(OH).SO_3H$. *Bildung.* Aus nitrirter p-Brom-m-Toluolsulfonsäure durch Reduktion und Behandlung der entstandenen Bromtoluidinsulfonsäure mit salpetriger Säure (SCHÄFER, *A.* 174, 363). — $Ba(C_7H_6BrSO_4)_2 + H_2O$. Leicht lösliche Blättchen.

Nitrokresoläthylläthersulfonsäure $C_9H_{11}NSO_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(OC_2H_5).SO_3H$. ($CH_3 : NO_2 : OH : SO_3H = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Erwärmen des Diazoderivates der o-Nitrotoluidin-(s-)m-Sulfonsäure mit Natriumäthylat (FOTH, *A.* 230, 306). Feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.A_2 + 4H_2O$. Hellgelbe, glänzende Blättchen.

3. Sulfonsäuren $C_8H_{10}SO_4$.

1. **Aethylphenolsulfonsäuren** $OH.C_6H_3(C_2H_5).SO_3H$. a. *Bildung.* Aus α-Aethylphenol und koncentrirter Schwefelsäure (FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 254). — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Prismen. Löslich in 21,5 Thln. Wasser von 17° (BAUMANN, *H.* 4, 313). Giebt mit Barytwasser ein ganz unlösliches, basisches Salz $Ba.C_8H_8SO_4$.

b. Aus β-Aethylphenol (SUIDA, PLOHN, *M.* 1, 179). Sehr zerfliefsliche, mikroskopische Nadeln. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Blättchen.

2. **Xylenolsulfonsäuren** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.SO_3H$ (JACOBSEN, *B.* 11, 24). a. Sulfonsäure des (a-)o-Xylenols. o-Xylenol giebt mit Schwefelsäure nur eine Sulfonsäure,

die sich gegen Eisenchlorid ebenso verhält, wie die Sulfonsäure des m- und p-Xylenols. — $Na.C_8H_9SO_4$. Lange, flache Prismen. — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Warzen, aus mikroskopischen, rhombischen Blättchen bestehend. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

b. Sulfonsäuren des (a)-m-Xylenols. Beim Auflösen von (a-)m-Xylenol in koncentrirter Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch ihre Baryumsalze trennt. [Alle im Folgenden beschriebenen Sulfonsäuren geben mit Eisenchlorid eine intensiv violettblaue Färbung.]

α-Säure. Das Baryumsalz der α-Säure $Ba(C_8H_9SO_4)_2$ krystallisirt wasserfrei in rechtwinkligen Blättchen oder Tafeln. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem. — $Na.C_8H_9SO_4$. Grofse Tafeln. — $K.C_8H_9SO_4$. Blätter, in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich.

β-Säure ($CH_3:SO_3H:CH_3:OH$ = 1:2:3:4)(?) (JACOBSEN, *A.* 195, 283). Das Kaliumsalz giebt, beim Schmelzen mit Kali, Oxytoluylsäure ($CO_2H:OH:CH_3$ = 1:2:5). — Das Baryumsalz $Ba(C_8H_9SO_4)_2$ krystallisirt aus der Mutterlauge des α-Salzes in mikroskopischen Nadeln. Seine Löslichkeit in der Hitze nimmt viel weniger zu als jene des α-Salzes. — $Na.C_8H_9SO_4 + 4H_2O$. Grofse Blätter.

s-Säure ($CH_3:CH_3:SO_3H:OH$ = 1:3:4:6). *Bildung.* Durch Behandeln der entsprechenden m-Xylidinsulfonsäure mit salpetriger Säure (SARTIG, *A.* 230, 336). — Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. — K.Ā. Rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aethyläthersäure $C_{10}H_{14}SO_4 = C_2H_5O.C_6H_2(CH_3)_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen der entsprechenden Diazoxylolsulfonsäure $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_3)N_2$ mit absolutem Alkohol unter Druck (SARTIG, *A.* 230, 337). — Mikroskopische Tafeln, leicht löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

c. Sulfonsäure des p-Xylenols. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Xylenol in mäfsig erwärmter Schwefelsäure entsteht nur eine Sulfonsäure. — $Na.C_8H_9SO_4 + 5H_2O$. Grofse, rhombische Tafeln. — $Ba(C_8H_9SO_4)_2$. Mikroskopische Nadeln.

Aus (unreinem) festem (p-?) Xylenol erhielten ARMSTRONG und GASKELL (*Bl.* 27, 311) eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz mit $3H_2O$ krystallisirte. — Aus flüssigem m-Xylenol wurde eine Sulfonsäure dargestellt, deren Baryumsalz $2H_2O$ enthielt.

Nitroxylenolsulfonsäure $C_8H_9NSO_6 = OH.C_6H(NO_2)(CH_3)_2.SO_3H$ ($CH_3:NO_2:CH_3:SO_3H:OH$ = 1:2 oder 5:3:4:6). *Bildung.* Beim Behandeln der entsprechenden Nitroxylidinsulfonsäure mit salpetriger Säure (SARTIG, *A.* 230, 340). — Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Braungelbe, mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt.

Aethyläthersäure $C_{10}H_{13}NSO_6 = C_2H_5O.C_6H(NO_2)(CH_3)_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Kochen der entsprechenden Nitrodiazoxylolsulfonsäure mit absolutem Alkohol, unter Druck (SARTIG, *A.* 230, 342). — K.A + H_2O. Hellgelbe, rhombische Blättchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}$ (?) H_2O. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

4. Sulfonsäuren $C_9H_{12}SO_4$.

1. **Isopropylphenolsulfonsäure** $(CH_3)_2CH.C_6H_3(OH).SO_3H$. *Bildung.* Beim Lösen von Isopropylphenol in Schwefelsäure (JACOBSEN, *B.* 11, 1062). — Das Baryumsalz bildet undeutlich krystallinische Krusten. Seine Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt.

2. **Pseudocumenolsulfonsäure** $(CH_3)_3C_6H(OH).SO_3H$. *Bildung.* Aus Pseudocumenol und Schwefelsäure (REUTER, *B.* 11, 30). — Die freie Säure krystallisirt. Sie hält sich bei Gegenwart freier Schwefelsäure; die schwefelsäurefreie Säure zersetzt sich an feuchter Luft, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Pseudocumenol und Schwefelsäure. — Das Baryumsalz ist relativ schwer löslich. Es zersetzt sich bei 100°.

3. **Mesitolsulfonsäure** $(CH_3)_3C_6H(OH).SO_3H$ ($CH_3:CH_3:SO_3H:CH_3:OH$ = 1:3:4:5:6). *Bildung.* Aus Mesitol $C_6H_2(CH_3)_3(OH)$ und Schwefelsäure (JACOBSEN, *A.* 195, 270). — Nadeln. Beim Schmelzen der Säure mit Kali entsteht Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$. Die Salze werden durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

5. Sulfonsäuren $C_{10}H_{14}SO_4$.

1. **Isobutylphenolsulfonsäure** $C_4H_9.C_6H_3(OH).SO_3H$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Isobutylphenol (aus Phenol und Isobutylalkohol dargestellt) in kalter, rauchender Schwefelsäure (LIEBMANN, *B.* 151, 1990). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle.

2. **Thymolsulfonsäuren** $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH).SO_3H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Thymol entstehen drei Sulfonsäuren. Behandelt man Thymol bei niederer Temperatur mit Schwefelsäure, oder wendet man besser SO_3HCl an, so entsteht nur α-Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 44).

a. α-Thymolsulfonsäure $C_{10}H_{14}SO_4 + H_2O$. Die freie Säure krystallisirt in grofsen, perlmutterglänzenden, rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 91—92° (STEBBINS, *Am. Soc.* 3, 111). Sehr leicht löslich in Wasser. Die Salze dieser Säure werden durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Thymochinon (E., L., *Z.* 1871, 261). — $NH_4.C_{10}H_{13}SO_4 + 2H_2O$. Glasglänzende, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 172—172,5° (STEBBINS, *Am. Soc.* 3, 106). — $Na.C_{10}H_{13}SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Glasglänzende, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 166 bis 167° (ST.). — $K.C_{10}H_{13}SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Rhombische Tafeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol (von 90%). — $Ca(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmelzp.: 156—157°. — $Ba(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 4H_2O$. Platte Prismen, leicht löslich in kochendem Wasser. — $Pb(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol (von 90%).

Thymoläthyläthersulfonsäure $C_{12}H_{18}SO_4 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OC_2H_5).SO_3H$. Aus α-thymolsulfonsaurem Kalium, Aetzkali und Aethyljodid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 47). — $K.C_{10}H_{12}(OC_2H_5)(SO_3)$. Dünne Tafeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. — $Ba(C_{10}H_{12}.OC_2H_5.SO_3)_2 + 3H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kochendem Wasser.

Thymolisoamyläthersulfonsäure $C_{15}H_{24}SO_4 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OC_5H_{11}).SO_3H$. *Bildung.* Aus α-thymolsulfonsaurem Kalium, Aetzkali und Isoamyljodid. Entsteht auch, neben einer isomeren Säure, beim Behandeln von Isoamylthymoläther $C_{10}H_{13}.OC_5H_{11}$ mit Schwefelsäure (E., L., *Z.* 1869, 49). — $K.C_{10}H_{12}(OC_5H_{11}).SO_3$. Feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_{12}.OC_5H_{11}.SO_3)_2 + 3H_2O$. Platte Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Bleisalz bildet schwer lösliche Blättchen.

Thymolsulfonsäurethymolester (?) $C_{10}H_{12}(OH).SO_3.C_{10}H_{13}$. *Bildung.* Aus Thymol und SO_3HCl (MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 172). — Zähe, leimartig. Löst sich unzersetzt in Alkohol und Aether. Zerfällt durch Wasser in Thymol und (α?)Thymolsulfonsäure.

b. β-Thymolsulfonsäure entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Thymol. Sättigt man die Säure mit Baryt, so krystallisirt zunächst das Baryumsalz der α-Säure. Die Mutterlauge verwandelt man in Kaliumsalze und erhält nun zuerst das charakteristische, schwer lösliche Kaliumsalz der β-Säure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 46). — $K.C_{10}H_{13}SO_4 + H_2O$. Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. Färbt sich mit Eisenchlorid violettblau.

c. γ-Thymolsulfonsäure. *Bildung.* Entsteht, neben Thymoldisulfonsäure, beim Erwärmen von Thymol mit einer Mischung von gewöhnlicher und stark rauchender Schwefelsäure auf 100° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 46). Man sättigt mit Baryt und erhält zunächst das Salz der Monosulfonsäure. Die Mutterlauge wandelt man in Kaliumsalze um und kocht die trockenen Salze mit Alkohol aus. Dann krystallisirt zuerst das Salz der Disulfonsäure aus. — $K.C_{10}H_{13}SO_4$. Körnige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 3H_2O$. Leichter löslich als das α-Salz. Zersetzt sich erst über 120°, während das α-Salz sich schon bei 100° zersetzt.

Thymoläthyläthersulfonsäure $C_{10}H_{12}(OC_2H_5).SO_3H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht aus γ-thymolsulfonsaurem Kalium, Aetzkali und Aethyljodid (E., L., *Z.* 1869, 48). — $K.C_{10}H_{12}(OC_2H_5).SO_3$. Platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem. — $Ba(C_{10}H_{12}.OC_2H_5.SO_3)_2 + 3H_2O$. Sechsseitige Tafeln. Wird durch Fällung erhalten.

d. s-Thymolsulfonsäure ($CH_3:OH:C_3H_7:SO_3H = 1:3:4:6$). **Aethyläthersäure** $C_{12}H_{18}SO_4 = C_2H_5O.C_{10}H_{12}.SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln der Cymidinsulfonsäure ($CH_3:NH_2:C_3H_7:SO_3H = 1:3:4:6$) erst mit salpetriger Säure und dann mit Alkohol (WIDMANN, *B.* 19, 247). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Undeutliche Blätter. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Thymolmethyläthersulfonsäuren $C_{10}H_{12}(OCH_3).SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Thymolmethyläther $C_{10}H_{13}.OCH_3$ in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man an Baryt bindet. Das schwerer lösliche Baryumsalz $[C_{10}H_{12}(OCH_3).SO_3]_2Ba + 3H_2O$ entspricht wahrscheinlich der α-Thymolsulfonsäure. Es bildet kleine Warzen, die sich sehr leicht in kochendem Wasser lösen (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 47). 100 Thle. Wasser von 26° lösen 3,94 Thle. (PATERNÒ, PISATI, *B.* 8, 440). — Das diesem Baryumsalz entsprechende Kaliumsalz $K.C_{10}H_{12}(OCH_3)(SO_3)$ bildet grofse Tafeln (PATERNÒ, PISATI).

In den Mutterlaugen des obigen Baryumsalzes befindet sich ein anderes, gummöses Baryumsalz.

Thymolisoamyläthersulfonsäure $C_{10}H_{12}(OC_5H_{11}).SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Thymolisoamyläther in Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren. Neutralisirt man die Säure mit Baryt, so krystallisirt zunächst ein schwer lösliches Salz, wahrscheinlich der α-Thymolsulfonsäure entsprechend. In der Mutterlauge bleibt ein leichtlösliches, unkrystallisirbares Salz (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 49).

Thymolacetsulfonsäure $C_{10}H_{12}(O.C_2H_3O).SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Thymol in Eisessig mit schwach rauchender Schwefelsäure (LALLEMAND, *J.* 1856, 617). — Die Salze krystallisiren und lösen sich in Wasser und Alkohol; ihre wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen.

c. Thymolschwefelsäure $C_{10}H_{13}O.SO_2.OH$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht aus Thymol, Kalilauge und $K_2S_2O_7$ (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3307). Das Salz krystallisirt (aus Alkohol) in feinen, seideglänzenden Fäden. Leicht löslich in absolutem Alkohol. Ist nur in alkalischer Lösung beständig.

Thymoldisulfonsäure $C_{10}H_{14}S_2O_7 = C_{10}H_{11}(OH)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Siehe γ-Thymolsulfonsäure (vgl. LALLEMAND, *A.* 102, 119). — $K_2.C_{10}H_{12}S_2O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Brom-α-Thymolsulfonsäure $C_{10}H_{13}BrSO_4 = CH_3.C_6HBr(C_3H_7)(OH).SO_3H$. *Bildung.* Aus α-thymolsulfonsaurem Kalium und Brom (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 261). — $K.C_{10}H_{12}BrSO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $Ba(C_{10}H_{12}BrSO_4)_2$. Dünne Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem.

2. **Carvakrolsulfonsäuren.** a. Säure $CH_3.C_6H_3(C_3H_7)(OH).SO_3H$. *Bildung.* Aus Carvakrol und Schwefelsäure entstehen wahrscheinlich zwei Sulfonsäuren. Beim Sättigen des Produktes mit Baryt erhält man ein Salz $Ba(C_{10}H_{13}SO_4)_2 + 5H_2O$ neben einem, wie es scheint, wasserfreien Salze. Auch das Bleisalz hält $5H_2O$ (PATERNÒ, PISATI, *B.* 8, 441).

Nach JAHNS (*Arch. d. Pharmacie* [1879] 215, 6) entsteht, beim Vermischen gleicher Theile Carvakrol (aus dem Oele von Origanum hirtum) und Vitriolöl, nur eine Sulfonsäure. Dieselbe krystallisirt und liefert, bei der Destillation mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4, Thymochinon.

Salze: JAHNS. — $K.\bar{A} + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Mg.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Flache, vierseitige Säulen. Leicht löslich in Wasser. Verliert bei 70° $6H_2O$; bei 90° tritt bereits Zersetzung ein. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Vierseitige Säulen. Löslich in 7—8 Thln. kaltem Wasser. Verliert bei 80—90° $4H_2O$; oberhalb 90° tritt Zersetzung ein. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Glatte Nadeln. Verliert bei 60—70° $1H_2O$; zersetzt sich bei 70—80°.

Carvakrolmethyläthersulfonsäure $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OCH_3).SO_3H$. *Bildung.* Aus Carvakrolmethyläther und Schwefelsäure entstehen zwei Sulfonsäuren, die man in Form ihrer Baryumsalze trennt. Das schwerer lösliche Salz $[C_{10}H_{12}(OCH_3)SO_3]_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ löst sich nur wenig in Wasser (PATERNÒ, PISATI). — Das andere Salz $[C_{10}H_{12}(OCH_3).SO_3]_2Ba + 5H_2O$ ist in Wasser sehr löslich.

b. Carvakrylschwefelsäure $C_{10}H_{13}O.SO_2.OH$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $(C_{10}H_{13})KSO_4$ entsteht aus Carvakrol, Kalilauge und $K_2S_2O_7$ (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3309). Wird aus der koncentrirten, alkoholischen Lösung, durch Aether, in silberglänzenden Blättchen gefällt. Leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

D. Phenole $C_nH_{2n-8}O$.

Dieselben werden sich wahrscheinlich durch Zerlegung der Oxysäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ darstellen lassen: $(OH)C_6H_4.C_4H_6.CO_2H = CO_2 + (OH).C_6H_4.C_4H_7$. Das Schmelzen dieser Säuren mit Kali führt nicht zum Ziel (siehe Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$). Die Bildung von Isobutenylphenol $C_4H_7.C_6H_4.OH$ aus Oxybenzoësäurealdehyd und Isobuttersäure ist aber offenbar auf eine Spaltung, im status nascens, einer zunächst gebildeten Säure $C_nH_{2n-10}O_3$ zurückzuführen. $OH.C_6H_4.COH + C_3H_7.CO_2H = OH.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H + H_2O = OH.C_6H_4.C_4H_7 + CO_2 + H_2O$.

Eine allgemeine Bildungsweise der Aether der Phenole $C_nH_{2n-8}O$ ist von Perkin entdeckt worden. Sie beruht auf der Zerlegung der Aether der haloïdsubstituirten Oxysäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ durch Sodalösung. Bedingung zum Eintritt dieser Reaktion ist die Gegenwart von Haloïd und Carboxyl am gleichen Kohlenstoffatom. $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CHJ.CO_2H = CH_3O.C_6H_4.CH:CH_2 + CO_2 + HJ$.

1. Vinylphenole $C_8H_8O = CH_2 : CH.C_6H_4.OH$.

1. o-Vinylphenol. **Methyläther** (o-Vinylanisol) $C_9H_{10}O = C_8H_7O.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln der Säure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_3J.CO_2H$ (Additionsprodukt von HJ an o-Methoxyphenylakrylsäure) mit Sodalösung (PERKIN, *B.* 11, 515). — Flüssig. Siedep.: 195—200°; spec. Gew. = 1,0095 bei 15°, = 1,000 bei 30°. Verwandelt sich beim Erhitzen auf 150° in eine durchsichtige, glasartige Masse.

Dibrom-o-Vinylanisol $C_9H_8Br_2O = CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tribrommelilotmethyläthersäure mit einer verdünnten Sodalösung (PERKIN, *Soc.* 39, 418). $CH_3O.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO_2H = CO_2 + HBr + CH_3O.C_8H_5Br_2$. — Gelbes Oel. Langsam flüchtig mit Wasserdämpfen.

2. p-Vinylphenol. **Methyläther** $C_9H_{10}O = C_8H_7O.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Additionsprodukte von HJ an p-Methoxyphenylakrylsäure und Soda (PERKIN). — Siedep.: 204—205°; spec. Gew. = 1,0029 bei 15°, = 0,9956 bei 30°.

2. Allylphenole $C_9H_{10}O = C_3H_5.C_6H_4.OH$.

1. o-Allylphenol. **Methyläther** $C_{10}H_{12}O = C_9H_9O.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln des Additionsproduktes von HJ an die o-Säure $CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$ mit Soda (PERKIN). — Siedep.: 222—223°; spec. Gew. = 0,9972 bei 15°, = 0,9884 bei 30°.

2. p-Allylphenol. **Methyläther** $C_{10}H_{12}O = C_9H_9O.CH_3$. *Bildung.* Wie das o-Derivat, aus der entsprechenden p-Säure (PERKIN). — Siedep.: 232°; spec. Gew. = 0,9852 bei 30°.

3. p-Anol $CH_3:CH.CH_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Bei 24stündigem Erhitzen von (10 Thln.) Anethol $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ mit (8 Thln.) Aetzkali auf 200—230° (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 88). — Blättchen. Schmelzp.: 93°. Destillirt unter Zersetzung bei 250°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und heifsem Wasser. Beim Stehen einer Lösung von Anol an der Luft wandelt es sich in ein braunes Oel um. Dasselbe erfolgt beim Erwärmen von Anol mit verdünnten Säuren. Löst sich in Kali und wird daraus durch Säuren, in der Kälte, unverändert gefällt.

Methyläther (Anethol, Anisstearopten) $C_{10}H_{12}O = C_9H_9.OCH_3$. *Vorkommen.* Neben wenig eines Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{16}$, im Anisöl (durch Destillation der zerstossenen Samen von Pimpinella Anisum mit Wasser, in Südrussland, bereitet. Ausbeute 2—3% Oel). Das Esdragonöl (durch Destillation der Blätter von Artemisia Dracunculus mit Wasser bereitet) besteht fast nur aus Anethol (LAURENT, *A.* 44, 313; GERHARDT, *A.* 44, 318; 52, 401). Sternanisöl (aus dem Samen von Illicium anisatum) besteht zu $^1/_5$ aus Anethol (CAHOURS, *A.* 41, 58). Fenchelöl (aus dem Fenchel, d. h. den Früchten von Anethum Foeniculum *Linné*) hält, neben Anethol, eine gröfsere Menge Terpen als das Anisöl (CAHOURS, *A.* 41, 75). — *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Methoxyphenylcrotonsäure (PERKIN, *J.* 1877, 382). $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CO_2H = CO_2 + CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CH_3$. — Blätter. Schmelzp.: 21,1°; Siedep.: 232°; spec. Gew. = 0,989 bei 28° (SCHLUN, KRAUT, *J.* 1863, 552). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei t° = 0,9887 — 0,001 0125 (t — 21,3) — 0,000 01027 (t — 21,3°) (R. SCHIFF, *A.* 223, 261). Siedep.: 233 bis 233,5° (i. D.) bei 751,1 mm (von 0°); spec. Gew. = 0,99132 bei 14,9°/4°; 0,98556 bei 21,6°/4°; 0,97595 bei 34,4°/4°; 0,94041 bei 77,3°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84; GLADSTONE, *Soc.* 49, 623. Optisch inaktiv. Sehr wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Geht beim Behandeln mit koncentrirter Schwefelsäure, mit Jod, Chlorzinn oder Antimonchlorid in das isomere Anisoïn über. Mit Chlorzink entsteht das isomere Metanethol. PCl_5 erzeugt Chloranethol. Beim Erhitzen mit festem Kali auf 200—230° werden p-Oxybenzoësäure und Anol $C_9H_{10}O$ gebildet (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 88). Zerfällt, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°), in Methyljodid und ein Harz (LADENBURG, LEVERKUS, *A.* 141, 260). Erhitzt man mit Jodwasserstoffsäure auf 260°, so entstehen Oktylen C_8H_{16} (Siedep.: 150°) oder der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ (Siedep.: 210—212°) (LANDOLPH, *B.* 9, 725). Fluorbor wandelt das Anethol, in der Kälte, in ein gelbes Harz um. Wirkt das Fluorbor auf kochendes Anethol, so bilden sich Anisol, $C_6H_5.OCH_3$ und eine bei 225° siedende Flüssigkeit $C_{11}H_{16}O$ (LANDOLPH, *Bl.* 30, 517). Beim Behandeln von Anethol mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Anissäure, mit verdünnter Salpetersäure werden Anisaldehyd und der Körper $C_{10}H_{16}O$ erhalten.

Polymere Modifikationen des Anethols. 1. **Anisoïn** $(C_{10}H_{12}O)_x$. *Bildung.* Beim Schütteln von Anisöl mit kleinen Quantitäten koncentrirter Schwefelsäure oder mit Phosphorsäure (CAHOURS, *A.* 41, 63); bei der Einwirkung von $SbCl_3$ oder $SnCl_4$ (GERHARDT, *J. pr.* 36, 267), einer Lösung von Jod in Jodkalium (RHODIUS, *A.* 65, 230) oder von Benzoylchlorid (UELSMANN, KRAUT, *J. pr.* 77, 490) auf Anethol. Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 140—145° (KRAUT, UELSMANN). Unlöslich in Wasser

und Alkohol, löslich in Aether. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien nicht verändert. Zerfällt bei der Destillation in flüssiges Metanethol und Isanethol (KRAUT, SCHLUN, *J.* 1863, 522).

Dinitroanisoïn $[C_{10}H_{10}(NO_2)_2O]_x$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Anethol (CAHOURS, *A.* 41, 73) oder Anisoïn (KRAUT, *Gm.* 7, 207). — Pulver. Entwickelt, beim Kochen mit koncentrirten kaustischen Alkalien, viel Ammoniak.

2. **Metanethol** $(C_{10}H_{12}O)_x$. *Bildung.* Beim Eintropfen von Anethol auf geschmolzenes Chlorzink (GERHARDT, *J. pr.* 36, 267). — *Darstellung.* Man mischt 1 Thl. Anethol mit $3^1/_2$ Thln. Chlorzink, erhitzt das Gemenge 2—3 Minuten lang, bis eine Destillation beginnt, und leitet dann überhitzten Wasserdampf ein. Das krystallinische Destillat zerreibt man mit Alkohol, unter Zusatz von etwas Aether, und krystallisirt es aus Eisessig oder Aether um (PERRENOUD, *A.* 187, 68). — Sehr dünne Nadeln. Schmelzp.: 132°; siedet unter theilweiser Zersetzung über 300° (P.) Sublimirt bei 115—120°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kaltem Aether und noch weniger in kaltem Alkohol; leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol, CS_2, sehr leicht in kochendem Eisessig. Wird von Salpetersäure und Brom lebhaft angegriffen. Mit Chromsäuregemisch entsteht nur Essigsäure.

Metanetholsulfonsäure $C_{10}H_{11}O.SO_3H$. *Bildung.* Beim Lösen von 1 Thl. Metanethol in 4—6 Thln. kalter, koncentrirter Schwefelsäure (PERRENOUD, *A.* 187, 73). — $Ca(C_{10}H_{11}O.SO_3)_2 + H_2O$. Große, rechteckige Platten (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dicke Säulen. Reichlich löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol.

Chlorid $C_{10}H_{11}O.SO_2Cl$. Dicke Säulen (aus Eisessig). Schmelzp.: 182—183° (PERRENOUD). Löslich in Aether, Eisessig und Chloroform.

3. **Flüssiges Metanethol** $(C_{10}H_{12}O)_x$. *Bildung.* Bei der Destillation von Anisoïn (SCHLUN, KRAUT, *J.* 1863, 552; vgl. GERHARDT, *J. pr.* 36, 272); bei der Destillation von Anethol mit Chlorzink (GERHARDT). — Siedep.: 232,5°; spec. Gew. = 0,9706 bei 18° (SCH., K.). Geht beim Schütteln mit koncentrirter Schwefelsäure in Anisoïn über. Wandelt sich beim Erhitzen auf 320° theilweise in Isanethol um. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Sulfonsäure $C_{10}H_{11}O.SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von flüssigem Metanethol in koncentrirter Schwefelsäure; bleibt die Lösung von 1 Thl. Anethol in 3—4 Thln. koncentrirter Schwefelsäure 24 Stunden lang kalt stehen, und setzt man hierauf Wasser zu, so fällt Anisoïn aus, während Anetholsulfonsäure gelöst bleibt (GERHARDT, *J. pr.* 36, 275) $Ba(C_{10}H_{11}O.SO_3)_2 + H_2O$. Amorph, gummiartig, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Bleisalz ist ebenfalls amorph und in Wasser sehr löslich.

4. **Isanethol** $(C_{10}H_{12}O)_x$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Anisoïn. Wird das Produkt mit Wasser destillirt, so bleibt Isanethol zurück, während flüssiges Metanethol übergeht (KRAUT, SCHLUN). — Hellgelb, dickflüssig. Bleibt bei 380° unverändert. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. Geht, mit koncentrirter Schwefelsäure in Berührung, in Anisoïn über. Alkoholisches Kali wirkt weder auf Isanethol noch auf flüssiges Metanethol ein.

Additionsprodukte des Anethols. $C_{10}H_{12}O.HCl$. *Bildung.* Beim Sättigen von Anethol mit Salzsäuregas (CAHOURS, *A.* 41, 60).

$C_{10}H_{12}O.NOCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Nitrosylchlorid NOCl in Anethol (TÖNNIES, *B.* 12, 169). — Geht bei der Reduktion in eine Base $C_{10}H_{15}NO = CH_3O.C_6H_4.C_3H_6.NH_2$ über.

Bromid $C_{10}H_{12}O.Br_2 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CH_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kaltgehaltenen, ätherischen Lösung von Anethol mit Brom (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 91). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 65°. Unlöslich in Wasser, löslich in $CHCl_3$ und Aether.

Anetholhydrüre. 1. **Anetholhydrür** $C_{10}H_{14}O$. *Bildung.* Anethol, bei Siedehitze mit Fluorbor behandelt, spaltet sich in Anetholhydrür, Anisol und Kohle (LANDOLPH, *B.* 13, 145). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Riecht campherartig. Siedep.: 220°.

2. **Aniscampher** $C_{10}H_{16}O$. *Bildung.* Entsteht, neben Anisaldehyd, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Anethol (LANDOLPH, *B.* 13, 145). — Siedep.: 190—193°. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Wird von Chromsäuregemisch in Anissäure übergeführt.

3. **Anetholhexahydrür** $C_{10}H_{18}O$. *Bildung.* Entsteht, neben einer Säure, bei längerem Erhitzen von Aniscampher $C_{10}H_{16}O$ mit alkoholischer Kalilauge im Rohr (LANDOLPH, *B.* 13, 146). — Krystallisirt bei 0° in langen, feinen Nadeln, die bei 18—19° schmelzen. Siedep.: 198°. Leichter als Wasser. Riecht unangenehm, schimmelartig. Unlöslich in Kalilauge.

Anethol und alkoholisches Kali. Beim Erhitzen von Anisöl mit alkoholischem Kali auf 185° entstehen zwei Produkte, von denen das eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist (LANDOLPH, *B.* 13, 147).

1. $C_{16}H_{18}O_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 87°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Essigsäureanhydrid das syrupartige **Diacetat** $C_{16}H_{16}(C_2H_3O)_2O_3$.

2. $C_{14}H_{16}O_2$. Durch längere Behandlung mit alkoholischem Kali geht der Körper $C_{16}H_{18}O_3$ völlig in $C_{14}H_{16}O_2$ über. — Harzartig. Schmelzp.: 65°. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Acetat $C_{16}H_{18}O_3 = C_{14}H_{15}(C_2H_3O)O_2$. Rothgelbes Harz. Schmelzp.: 40°.

Anethol und salpetrige Säure. Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Anethol mit $NaNO_2$ entstehen die beiden Verbindungen $C_{10}H_{12}O.N_2O_3$ und $C_{10}H_{10}O.N_2O_2$ (TÖNNIES, *B.* 13, 1845).

1. **Verbindung** $C_{10}H_{12}O.N_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2(N_2O_3).CH_3$. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Anissäure. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in NH_4Cl und das salzsaure Salz der

Base $C_{10}H_{15}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_5(OH).NH_2$. Geht durch wasserentziehende Mittel in $C_{10}H_{13}NO$ über.

2. **Verbindung** $(C_{10}H_{10}O.N_2O_2)_2 = [CH_3O.C_6H_4.C_2(CH_3)(NO_2)N]_2$ (?). Schmelzp.: 97°. Zersetzt sich gegen 240°. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird von Chromsäuregemisch und von kalten, wässerigen Alkalien nicht angegriffen. Wird von alkoholischer Kalilauge in eine isomere Verbindung umgewandelt, die sich in Alkalicarbonaten leicht löst. Liefert beim Erhitzen mit Vitriolöl eine Sulfonsäure. Mit Brom entsteht ein krystallisirtes Substitutionsprodukt $(C_{10}H_9BrN_2O_2)_2$. Geht beim Behandeln mit Sn und HCl über in den

Körper $C_{20}H_{20}N_4O_5$. Krystalle. Wird von Chromsäuregemisch und kalten wässerigen Alkalien nicht angegriffen. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Liefert beim Behandeln mit alkoholischem Kali Anissäure.

Bromderivat $C_{20}H_{18}Br_2N_4O_5$. *Darstellung.* Durch Bromiren von $C_{20}H_{20}N_4O_5$ oder durch Behandeln von $C_{20}H_{18}Br_2N_4O_6$ (s. o.) mit Sn und HCl.

Base $C_{10}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_3(OH).NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von $C_{20}H_{20}N_4O_6$ mit Sn und HCl. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 Anissäure. — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$. — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$.

Verbindung $C_{10}H_{11}NO$. *Bildung.* Beim Stehenlassen der Base $C_{10}H_{13}NO_2$ mit Kali. — Löslich in Vitriolöl und in koncentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Schwach basisch. Alle Salze, auch das Platindoppelsalz, werden durch Wasser zersetzt.

Thianisoïnsäure $C_{10}H_{14}SO_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Man erhitzt Anisöl 1 Stunde lang mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1), destillirt das gebildete Oel für sich und schüttelt das Destillat mit Natriumdisulfit und etwas Alkohol. Hierdurch scheidet sich das Salz $C_{10}H_{13}SO_4.Na$ ab. $C_{10}H_{12}O + NaHSO_3 = C_{10}H_{13}SO_4.Na$. Dieses Salz entsteht nicht durch Behandeln von Anethol mit $NaHSO_3$ (STÄDELER, WÄCHTER, *A.* 116, 161; vgl. LIMPRICHT, *A.* 97, 365). Die freie Säure bildet eine krystallinische Masse. Schmilzt unter 100° und verliert bei 100° das Krystallwasser. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr beständig. — $NH_4.C_{10}H_{13}SO_4 + H_2O$. — $Na.A + H_2O$. Warzenförmig vereinigte Blättchen. Löslich in 6,5 Thln. kalten Wassers, sehr wenig in kaltem Weingeist, reichlich in kochendem Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. Löslich in 12 Thln. kalten Wassers; wenig löslich in kochendem Alkohol. Krystallisirt unverändert aus heifser, verdünnter Salzsäure. — Ag.A. Warzen. Leicht löslich in Wasser (L.).

Chloranethol $C_{10}H_{11}ClO$. *Bildung.* Beim Vermischen von Anethol mit PCl_5 (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 90). — Erstarrt in niederer Temperatur und schmilzt bei 6°. Siedep.: 258°; spec. Gew. = 1,1154 bei 0°. Giebt bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali eine bei 235—245° siedende Verbindung $C_{10}H_{10}O$ und über 300° siedende Antheile. Es gelingt nicht, durch Behandeln mit Kalium- oder Silberacetat, ein Acetat darzustellen. Beim Erhitzen von Chloranethol mit Silberacetat auf 250° wird Anissäure gebildet.

Nach LANDOLPH (*B.* 9, 351) siedet das Chloranethol (aus Anethol und PCl_5) bei 228—230° und erstarrt bei 3°; spec. Gew. = 1,191 bei 20°. Von alkoholischem Kali wird es in einen bei 268—270° siedenden, flüssigen, in Kalilauge löslichen Körper $C_{16}H_{20}O_3$ und in ein anderes, in Kalilauge sehr schwer lösliches, flüssiges Produkt übergeführt (LANDOLPH, *B.* 13, 148).

Trichloranethol $C_{10}H_9Cl_3O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in Anethol (CAHOURS, *A.* 41, 62). — Syrup. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation.

Tribromanethol $C_{10}H_9Br_3O$. *Bildung.* Beim Uebergießsen von Anethol mit Brom (CAHOURS, *A.* 41, 60). — Große Krystalle. Etwas löslich in Alkohol, leichter in Aether.

3. Butenylphenole $C_{10}H_{12}O = C_4H_7.C_6H_4.OH$.

1. o-Butenylphenol. **Methyläther** $C_{11}H_{14}O = C_{10}H_{11}O.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Additionsprodukt von HJ an die Säure $CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$ und Soda (PERKIN, *B.* 11, 515). — Siedep.: 232—234°; spec. Gew. = 0,9740 bei 30°.

2. p-Butenylphenol. **Methyläther** $C_{11}H_{14}O = C_{10}H_{11}O.CH_3$. *Darstellung.* Wie die o-Verbindung (PERKIN, *J.* 1877, 383). — Krystalle. Schmelzp.: 17°; Siedep.: 242—245°; spec. Gew. = 0,9733 bei 30°.

3. o-Isobutenylphenol. *Bildung.* Beim Erhitzen von 30 Thln. Salicylaldehyd mit 45 Thln. Isobuttersäureanhydrid und 22 Thln. Natriumisobutyrat auf 150° (PERKIN, *Soc.* 35, 143). — Siedep.: 223—225°; spec. Gew. = 1,0171.

4. p-Isobutenylphenol. *Bildung.* Aus p-Oxybenzoëaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und Natriumisobutyrat (PERKIN, *Soc.* 35, 145). — Krystallisirt im Kältegemisch. Siedep.: 230—235°.

Methyläther $C_{11}H_{14}O = C_{10}H_{11}O.CH_3$. *Darstellung.* Aus Anisaldehyd, Isobuttersäure und Natriumisobutyrat (PERKIN). — Krystalle. Schmelzp.: 8,5—9°; Siedep.: 236 bis 237°. Giebt bei der Oxydation Anissäure und Essigsäure.

4. Hydrodimethylnaphtol $C_{12}H_{14}O = (CH_3)_2.C_{10}H_7.OH$. *Bildung.* Entsteht, neben Propionsäure, Hydrodimethylnaphtolpropionat u. a. Körpern, beim Erhitzen von santoniger Säure auf 300—360° (CANNIZZARO, *G.* 13, 390). $C_{15}H_{20}O_3 = C_3H_6O_2 + C_{12}H_{14}O$. — *Darstellung.* Das erhaltene Destillat wird mit Soda gewaschen und dann mit Kalilauge geschüttelt, wobei Hydrodimethylnaphtol und Dimethylnaphtol in Lösung gehen. Ungelöst bleibt Hydrodimethylnaphtolpropionat, das man durch alkoholisches Kali verseift. Die alkalische Lösung von Hydrodimethylnaphtol und Dimethylnaphtol wird mit CO_2 behandelt und der Niederschlag wiederholt aus wässerigem Alkohol und dann aus Ligroïn umkrystallisirt. Hydrodimethylnaphtol ist in Ligroïn leichter löslich als Dimethylnaphtol. — Lange, sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 113°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Schwefelphosphor in α-Dimethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$ umgewandelt. Liefert, beim Erhitzen mit Schwefel, Dimethylnaphtol $C_{12}H_{12}O$ (?).

E. Phenole $C_nH_{2n-12}O$.

Naphtole $C_{10}H_8O = C_{10}H_7.OH$.

1. α-Naphtol. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (K. SCHULZE, *A.* 227, 150). — *Bildung.* Beim Behandeln von α-Naphtylamin mit salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 460). Beim Schmelzen von α-Naphtalinsulfonsäure mit Aetzkali (ELLER, *A.* 152, 275). Bei 5—10 Minuten langem Kochen von Isophenylcrotonsäure (FITTIG, H. ERDMANN, *A.* 227, 242). $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H = H_2O + C_{10}H_8O$. — Glänzende Nadeln. Monokline Krystalle (LEHMANN, *J.* 1882, 369). Schmelzp.: 94°; Siedep.: 278—280° (SCHÄFFER, *A.* 152, 281). Schmelzp.: 96° (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 216). Spec. Gew. = 1,224 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Spec. Gew. = 1,09539 bei 98,7°,4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84. Molekularbrechungsvermögen = 81,97 (ber. = 63,2) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Neutralisationswärme durch Natron = 3,04 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 203). Riecht schwach nach Phenol. Wenig löslich in heißsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Ein Fichtenspan, in die wässerige Lösung von α-Naphtol und dann in Salzsäure getaucht, färbt sich an der Sonne sehr bald grün. Geht beim Kochen an der Luft in α-Dinaphtylenoxyd $(C_{10}H_6)_2O$ über; aber auch beim Erhitzen von α-Naphtol im Rohr auf 350—400° entsteht dieser Körper, neben Naphtalin u. a. Körpern (MERZ, WEITH, *B.* 14, 196). Verbindet sich, in hoher Temperatur, viel schwerer mit NH_3 (zu α-Naphtylamin) als β-Naphtol. Auch mit Anilinchlorcalcium entsteht viel weniger Phenylnaphtylamin als mit β-Naphtol (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2344). Beim Erhitzen mit Ammoniakacetat auf 270° wird wesentlich α-Acetnaphtalid gebildet (CALM, *B.* 15, 615). Mit Ammoniumformiat entstehen, bei 250°, CO und α-Naphtylamin (CALM). Liefert beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200° oder beim Kochen mit mäßsig starker Schwefelsäure Naphtyläther $(C_{10}H_7)_2O$. In der wässerigen Lösung von α-Naphtol erzeugt Chlorkalk eine tief dunkelviolette Färbung. Beim Kochen mit $KClO_3$ und HCl wird Dichlornaphtochinon gebildet (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 301). Mit PCl_5 entsteht, bei höchstens 100°, Trinaphtylphosphat und

bei 150° (und überschüssigem PCl_5) α-Chlornaphtalin (OEHLER, *B.* 15, 312). Eisenchlorid scheidet aus wässeriger Naphtollösung violette Flocken ab, wobei Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$ gebildet wird. Beim Erhitzen von α-Naphtol mit Oxalsäure und Vitriolöl entsteht das Anhydrid der Säure $C_{22}H_{14}O_3$. Das Aluminiumsalz $Al(OC_{10}H_7)_3$ (Darstellung wie bei $Al(OC_2H_5)_3$ s. I. 241) zerfällt bei der Destillation in Al_2O_3, Naphtalin, Isodinaphtyl und Krystalle $C_{20}H_{14}O$ (?) (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 16). Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus 1 Mol. Acetaldehyd und 2 Mol. α-Naphtol entsteht das in Alkalien leicht lösliche **Aethylidendinaphtol** $C_{22}H_{18}O_2 = CH_3.CH(C_{10}H_6.OH)_2$ (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3010). Giebt mit $CHCl_3$ und Kali dieselbe Reaktion wie β-Naphtol. Geht, innerlich eingenommen, in den Harn gröfstentheils als α-Naphtolglykuronsäure $C_{16}H_{16}O_7$ über; daneben entsteht wenig α-Naphtolschwefelsäure.

Kondensationsprodukte aus α-Naphtol und Phtalsäure (s. d.) und Pyromellithsäure (s. d.).

Pikrat $C_{10}H_8O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Feine orangegelbe Nadeln, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten (MARCHETTI, *G.* 12, 503). Schmelzp.: 189—190°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in $CHCl_3$, sehr wenig in kaltem Wasser und CS_2.

Die Alkyläther entstehen nicht nur beim Behandeln von Naphtol mit KOH und Alkyljodiden, sondern auch beim Erhitzen von α-Naphtol mit Alkoholen und HCl auf 150°. Doch ätherificirt sich, in diesem Falle, β-Naphtol viel leichter als α-Naphtol, während Phenol, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol sich durch HCl und Alkohole nicht ätherificiren lassen (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1427).

Methyläther $C_{11}H_{10}O = CH_3O.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 3 Thln. Naphtylamin mit 3 Thln. Holzgeist und 4 Thln. $ZnCl_2$ auf 180—200° (HANTZSCH, *B.* 13, 1347). — *Darstellung.* Wie bei Anisol (VINCENT, *Bl.* 40, 107). — Aromatisch riechendes Oel. Geruchlos; erstarrt nicht bei —10° (MARCHETTI, *J.* 1876, 543). Siedep.: 263 bis 265° (H.). Siedep.: 258°; spec. Gew. = 1,0974 bei 15° (STÄDEL, *A.* 217, 42). Siedep.: 269° (i. D.) bei 753,1 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,09636 bei 13,9°/4°; 1,07931 bei 34,5°/4°; 1,04661 bei 77,7°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von Salzsäure bei 150° in CH_3Cl und α-Naphtol zerlegt. Giebt mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Aethyläther $C_{12}H_{12}O = C_2H_5O.C_{10}H_7$. *Darstellung.* Aus α-Naphtol, KOH und C_2H_5J (SCHAEFFER, *A.* 152, 286). — Bleibt bei —5° flüssig. Siedep.: 272° (kor.: 280,7°).

Propyläther $C_{13}H_{14}O = C_3H_7O.C_{10}H_7$. Flüssig. Siedep.: 298—299° (kor.) bei 762 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,04471 bei 18,4°/4°; Brechungsvermögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84.

Aethylenäther $C_{22}H_{18}O_2 = C_2H_4(OC_{10}H_7)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125—126° (KOELLE, *B.* 13, 1956).

α-Dinaphtyläther $C_{20}H_{14}O = (C_{10}H_7)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Naphtol mit 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 180—200°, oder bei längerem Einleiten von Salzsäuregas in siedendes α-Naphtol (MERZ, WEITH, *B.* 14, 195). — Blätterige Krystalle (aus Alkohol); glänzende, dicke, rhombische Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 110°. Destillirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, leichter in Benzol und Aether. Die Lösungen fluoresciren schwach bläulich.

Pikrat $C_{20}H_{14}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Morgenrothe Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 114,5—115,5°.

Trinaphtylphosphat $(C_{10}H_7)_3PO_4$. *Bildung.* Aus Naphtol und PCl_5 (SCHAEFFER, *A.* 152, 289) bei höchstens 100° (OEHLER, *B.* 15, 312). — *Darstellung.* Wie bei Triphenylphosphat (HEIM, *B.* 16, 1770). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$. Liefert, beim Erhitzen mit KCN, α-Naphtylcyanid und α-Naphtol.

Tetranaphtylsilikat $C_{40}H_{28}SiO_4 = Si(OC_{10}H_7)_4$. Nadeln. Siedep.: 125—130° bei 130 mm (HERTKORN, *B.* 18, 1696).

Acetat $C_{12}H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus α-Naphtol und Acetylchlorid. Entsteht auch beim Erhitzen von Naphtol mit Essigsäure auf 200° (GRAEBE, *A.* 209, 151). — Breite Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 46° (MILLER, *A.* 208, 248); 49° (TASSINARI, *J.* 1880, 687). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich vollständig beim Kochen mit Wasser (SCHAEFFER). Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig, in niederer Temperatur, v-Oxyphtalsäure $C_8H_6O_5$ und drei chinonartige, mit Wasserdämpfen flüchtige Körper. Der flüchtigste von diesen (Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$?) bildet hellorangefarbene Nadeln; Schmelzp.: 120—121°. Dann folgt ein bei 118—119° schmelzender Körper, der aus Ligroïn in orangefarbenen, dicken Prismen und Nadeln krystallisirt. Der am wenigsten flüchtige Körper bildet orangefarbene, feine, lange Nadeln (aus Ligroïn); Schmelzp.: 113—114° (O. MILLER, *B.* 14, 1601).

Aethylnaphtylcarbonat $C_{13}H_{12}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kaliumnaphtylat $C_{10}H_7OK$ mit Chlorameisensäureäthylester (BENDER, *B.* 13, 702) — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 31°. Leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Zerfällt beim Kochen in CO_2, Alkohol und α-Dinaphtylenketonoxyd $C_{21}H_{12}O_2$.

α-Dinaphtylenketonoxyd $C_{21}H_{12}O_2 = C_{10}H_6\langle{}^{O}_{CO}\rangle C_{10}H_6$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Aethylnaphtylcarbonat (BENDER, *B.* 13, 702; 19, 2266). $2C_2H_5O.CO.OC_{10}H_7 = C_{21}H_{12}O_2 + CO_2 + 2C_2H_5.OH$. — Feine, schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. Wird von wässeriger Kalilauge bei 280° nicht angegriffen. Wird durch Schmelzen mit KOH langsam in CO_2 und α-Naphtol zerlegt.

Phenylcarbaminsäurenaphtylester $C_{17}H_{13}NO = NH(C_6H_5).CO.OC_{10}H_7$. *Bildung.* Aus Phenylcarbimid und α-Naphtol (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* 18, 2340; SNAPE, *B.* 18, 2431). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (L., SCH.); 178,5° (SN.). Zerfällt bei der Destillation in Naphtol und $CO.NC_6H_5$.

Naphtoxylessigsäure $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Man versetzt 1 Mol. Chloressigsäure mit 1 Mol. α-Naphtol, giebt auf 1 Thl. des Gemisches, 2 Thle. Kalilauge (von 35%) erhitzt. Die homogen gewordene Lösung wird mit HCl versetzt, durch Ammoniumcarbonat übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Dann säuert man abermals mit HCl an und schüttelt mit Aether aus (SPICA, *G.* 16, 438). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 190°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. Schmelzp.: 119—120°. — $K.\bar{A} + H_2O$. Sehr lange, flache, seideglänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 6—6^1/_2 H_2O$. Täfelchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 28° 2,455 Thle. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2 H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 30° 0,974 Thle. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Wenig löslich.

Der **Aethylester** schmilzt bei 173—174°; das **Amid** bei 155° (SPICA). Das Amid löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol.

Orthooxalsäuredinaphtylester $C_{22}H_{18}O_6 = C_{10}H_7O.C(OH)_2.C(OH)_2.OC_{10}H_7$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen der eisessigsauren Lösung von α-Naphtol und entwässerter Oxalsäure (STAUB, SMITH, *B.* 17, 1742). — Schmilzt nicht unzersetzt bei 163°. Gleicht der isomeren β-Verbindung.

Chlornaphtole $C_{10}H_6Cl.OH$. a. *Bildung.* Beim Destilliren von Dichlornaphthydrenglykol mit Salzsäure (GRIMAUX, *Bl.* 18, 208). $C_{10}H_8(ClHO)_2 = C_{10}H_7ClO + HCl + H_2O$. — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 109°. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in viel kochendem. Giebt mit Eisenchlorid oder Chlorkalk keine Färbungen.

b. *Bildung.* Beim Behandeln von α-naphtol-α-sulfonsauren Salzen mit 2 Mol. PCl_5 bei 120° (CLAUS, OEHLER, *B.* 15, 314). — Kleine, hellziegelrothe, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Liefert, bei der Oxydation mit koncentrirter HNO_3, zumeist α-Naphtochinon und dann Phtalsäure; mit CrO_3 oder $KMnO_4$ entsteht nur Phtalsäure.

c. **Dichlornaphtol** (OH : Cl : Cl = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Aus α-naphtol-β-sulfonsaurem Natrium und ($2^1/_2$ Mol.) PCl_5 bei 100—120° (CLAUS, KNYRIM, *B.* 18, 2926). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert mit PCl_5 Trichlornaphtalin (Schmelzp.: 90°). Wird von verdünnter HNO_3 bei 200° zu Phtalsäure oxydirt. Mit CrO_3 und Essigsäure entsteht Dichlor-α-Naphtochinon.

Bromnaphtol $C_{10}H_7BrO$. Der **Aethyläther** $C_{12}H_{11}BrO = C_2H_5.OC_{10}H_6Br$ wird durch Bromiren von Aethylnaphtyläther dargestellt (MARCHETTI, *J.* 1879, 543). Er bildet grofse Prismen. Schmelzp.: 48°. Sehr leicht löslich in Aether und CS_2.

Dibromnaphtol $C_{10}H_5Br_2.OH$ (OH : Br : Br = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Durch Bromiren von α-Naphtol in eisessigsaurer Lösung (BIEDERMANN, *B.* 6, 1119). Beim Behandeln von Dibrom-α-Naphtylamin mit Aethylnitrit (MELDOLA, *Soc.* 45, 161). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (B.); 105,5° (FITTIG, ERDMANN, *A.* 227, 244). Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Wird von alkoholischem Kali leicht in Dioxynaphtol $C_{10}H_5(OH)_3$ übergeführt. Liefert mit Anilin, in der Kälte, ein krystallisirtes Salz $C_{10}H_6Br_2O.C_6H_7N$, beim Kochen mit Anilin wird aber β-Naphtochinondianilid $(NH.C_6H_5).C_{10}H_5\langle{}^{O}_{N.C_6H_5}$ gebildet. Von alkalischer Chamäleonlösung wird Dibromnaphtol zu Phtalsäure oxydirt (MELDOLA, *Soc.* 45, 161).

Pentabromnaphtol $C_{10}H_3Br_5O$. *Darstellung.* In 150 g abgekühltes Brom trägt man erst 1 g Aluminium und dann bei 0° 10 g α-Naphtol ein. Das überschüssige Brom wird abdestillirt, der Rückstand mit wenig Cumol ausgekocht und dann aus Phenol umkrystallisirt (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2486). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 238—239°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heifsem Cumol. Liefert, beim

Kochen mit verdünnter HNO_3, erst Tetrabrom-α-Naphtochinon und dann Dibromphtalsäure. — Na.Ä. Lange Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — K.Ä. Kleine Nadeln.

Perbromid $C_{10}H_6Br_4O$. *Bildung.* Beim Versetzen von α-Naphtol mit überschüssigem Brom (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2486). — Schmilzt bei 153° unter Abgabe von HBr und Br. Sehr unbeständig.

Nitrosonaphtole $C_{10}H_7NO_2$. a. α-Nitrosonaphtol (α-Naphtochinonoxim)

$C_6H_4 \begin{cases} CO.CH \\ C\ .\ CH \end{cases}$ (Konstitution des Nitrosonaphtols: siehe β-Nitroso-α-Naphtolmethyläther).

N.OH

Bildung. Entsteht, neben einer viel gröfseren Menge von β-Nitroso-α-Naphtol, beim Behandeln von α-Naphtol mit salpetriger Säure (FUCHS, *B.* 8, 626). Beim Kochen einer wässerigen Lösung von α-Naphtochinon mit salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, SCHMIDT, *B.* 17, 2064). $C_{10}H_6O_2 + NH_3O = C_{10}H_7NO_2 + H_2O$. *Darstellung.* Eine auf 10—5° abgekühlte Lösung von 60 g Naphtol in verdünnter Kalilauge (40 g KOH enthaltend) wird mit 18 l Wasser verdünnt, mit der Lösung von 70 g KNO_2 versetzt und dann 85 g H_2SO_4 (gelöst in 1 l Wasser) hinzugegeben. Nach 24 Stunden wird der abgeschiedene Niederschlag gesammelt und erst aus Wasser und dann aus Benzol umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst das in Benzol schwerer lösliche α-Nitrosonaphtol ab. Oder: man versetzt eine kochende Lösung von 1 Thl. α-Naphtol und 1 Thl. $ZnCl_2$ in 6 Thln. Alkohol mit der koncentrirten wässerigen Lösung von 0,5 Thln. $NaNO_2$, kocht 2—3 Stunden lang und lässt erkalten. Der Niederschlag (a) wird abfiltrirt und durch kalten Alkohol daraus das α-Nitroso-α-Naphtol ausgezogen. Das alkoholische Filtrat wird mit dem 3—4 fachen Vol. Wasser versetzt und das gefällte Nitrosonaphtol sofort abfiltrirt. Den Niederschlag a übergiefst man mit überschüssigem, alkoholischem Kali und lässt einige Zeit stehen, dann bleibt nur das Kalisalz des β-Nitroso-α-Naphtols ungelöst, das man abfiltrirt und mit kaltem Alkohol wäscht. Das Filtrat davon wird mit dem 4—5 fachen Vol. Wasser versetzt und durch HCl α-Nitroso-α-Naphtol gefällt (HENRIQUES, ILINSKY, *B.* 18, 706; ILINSKY, *B.* 17, 2590). — Nadeln. Schmilzt und zersetzt sich bei 175—185°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in $CHCl_3$ und CS_2; wenig löslich in heifsem Benzol. Mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig. Wie β-Nitroso-, so löst sich auch α-Nitrosonaphtol leicht in Soda und wird daraus, durch CO_2, völlig ausgefällt. Wird von koncentrirter Salpetersäure in Dinitronaphtol übergeführt. Eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz wirkt nur sehr langsam ein und erzeugt α-Nitro-α-Naphtol. Giebt mit PCl_5 β-Dichlornaphtalin. — Die Salze sind wenig beständig und verlieren, schon beim Schütteln mit Aether, Nitrosonaphtol.

Methyläther $C_{11}H_9NO_2 = C_{10}H_6NO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des α-Nitroso-α-Naphtols und CH_3J (ILINSKY, *B.* 17, 2591; GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 18, 2226). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 98—100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe.

Dieselbe Verbindung entsteht aus α-Naphtochinon und salzsaurem Methylhydroxylamin (?) (GOLDSCHMIDT, SCHMID).

b. β-Nitroso-α-Naphtol (β-Isonitroso-α-Naphton) $C_{10}H_6 \begin{cases} O \\ N.OH \end{cases} =$ $C_{10}H_6(NO).OH$ (OH : NO = 1 : 2). *Bildung.* Siehe α-Nitrosonaphtol. Entsteht auch bei halbstündigem Kochen von β-Naphtochinon mit salzsaurem Hydroxylamin (H. GOLDSCHMIDT, *B.* 17, 215). — *Darstellung.* Man trennt das β- vom α-Nitrosonaphtol durch Darstellen des Natriumsalzes (WORMS, *B.* 15, 1816). — Gelbe oder gelbgrüne Nadeln (aus Benzol). Schmilzt und zersetzt sich bei 147—148° (WORMS); 152° (GOLDSCHMIDT). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Aether und Ligroïn. Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich beständig: löst sich unzersetzt in Vitriolöl mit intensiv rother Farbe. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz leicht zu β-Nitronaphtol und von Salpetersäure erst zu Dinitronaphtol und dann zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit essigsaurem Anilin oder Toluidin entstehen Diphenyl- oder Ditolyldiimidonaphtol. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin Diisonitrosonaphtalindihydrür $C_{10}H_6(N.OH)_2$, während, in alkalischer Lösung, mit Hydroxylamin nur Spuren des Anhydrids von Diisonitrosonaphtalindihydrür entstehen (s. α-Nitroso-β-Naphtol). Spaltet, beim Kochen mit konc. HCl, Hydroxylamin ab. $NH_4.C_{10}H_6NO_2$. Grüne, metallisch glänzende Nadeln. — Na.Ä (bei 110°). Rothbraune Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in koncentrirter Natronlauge. — K.Ä. Grüne, metall-

glänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine bronzefarbene Blättchen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Kleine, dunkelbraune Schuppen; unlöslich in Wasser und Alkohol. $Ag.\bar{A}$. Braunrother, pulveriger Niederschlag.

Bromid $C_{10}H_6(NO)(OH).Br_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von β-Nitrosonaphtol in $CHCl_3$ mit Brom (FUCHS, *B.* 8, 1022). Silberweiſse Blättchen. Schmelzp.: 144—145°. Unlöslich in Wasser, CS_2 und Ligroïn; leicht löslich in Aether, schwerer in $CHCl_3$, Alkohol und Benzol. Verliert, beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien, Brom.

Methyläther $C_{11}H_9NO_2 = C_{10}H_6NO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (FUCHS, *B.* 8, 630). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von β-Naphtochinon mit salzsaurem Methylhydroxylamin (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 18, 2224). — Gelbgrüne Nadeln. Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv rother Farbe (ILINSKI, *B.* 17, 2591). Liefert mit salzsaurem Zinnchlorür β-Amido-α-Naphtol (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 18, 572). Wäre der Methyläther entsprechend der Formel $C_{10}H_6(NO).OCH_3$ zusammengesetzt, so hätte bei der Reduktion der Methyläther $C_{10}H_6(NH_2).OCH_3$ entstehen müssen, da aber hierbei Methylalkohol abgespalten wird, so ist die Formel $C_{10}H_6O.N.OCH_3$ für den Nitrosoäther wahrscheinlicher (G., SCH.).

Aethyläther $C_{12}H_{11}NO_2 = C_{10}H_6NO_2.C_2H_5$. Sehr dünne, grüngelbe, platte Nadeln. Schmelzp.: 101° (FUCHS, *B.* 8, 630). Leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol entsteht das Anhydrid des β-Naphtochinondioxims (ILINSKI, *B.* 19, 342).

Nitronaphtol $C_{10}H_7NO_3 = C_{10}H_6(NO_2).OH$. a. o-(β-)Nitro-α-Naphtol ($OH:NO_2 = 1:2$). *Bildung.* Beim Kochen von o-Acetnitro-α-Naphtalid mit koncentrirter Natronlauge (LIEBERMANN, *A.* 183, 246; LELLMANN, REMY, *B.* 19, 802) oder von (α-)Benzoyl-o-Nitronaphtalid $C_7H_5O.NH.C_{10}H_6(NO_2)$ mit Kalilauge (WORMS, *B.* 15, 1815). Bei der Oxydation von β-Nitroso-α-Naphtol durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz (FUCHS, *B.* 8, 629). — Schmale, grüngelbe Blätter. Schmelzp: 128°. Schwer löslich in verdünntem Alkohol und noch schwerer in Wasser (Trennung von α-Nitro-α-Naphtol). Flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied vom α-Nitro-α-Naphtol). — Die Salze sind roth. — $K.C_{10}H_6NO_3 + H_2O$. Purpurrothe Nadeln (L., R.). — $Ba(C_{10}H_6NO_3)_2 + 3H_2O$. Glänzende rothe Nadeln.

b. p-(α-)Nitronaphtol ($OH:NO_2 = 1:4$). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von 1 Thl. Nitronaphtalin mit 1 Thl. KOH und 2 Thln. $Ca(OH)_2$ (DUSART, *J.* 1861, 644; DARMSTÄDTER, NATHAN, *B.* 3, 943). Durch Kochen von α-Acetnitronaphtalid $NH(C_2H_3O).C_{10}H_6(NO_2)$ (Schmelzp.: 171°) (ANDREONI, BIEDERMANN, *B.* 6, 342) oder Benzoylnitronaphtalid (Schmelzp.: 224°) (HÜBNER, *A.* 208, 325) mit koncentrirter Natronlauge. — Goldgelbe Nadeln (aus heiſsem Wasser). Schmelzp.: 164°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Liefert mit PCl_5 wenig β-Dichlornaphtalin. Geht durch Reduktion in α-Amidonaphtol über, welches durch Oxydationsmittel in α-Naphtochinon übergeführt werden kann.

Salze: BIEDERMANN, *B.* 6, 1118. — $Na.C_{10}H_6NO_3 + 2H_2O$. Carmoisinrothe, feine Nadeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.\bar{A}$. Tief orangerothe Krystalle, ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dunkelrothe Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Dunkelrothe Nadeln, mit blauem Dichroismus, Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Hält $3H_2O$ (HÜBNER). — $Pb.\bar{A}_2$. Scharlachrothes Pulver, wenig löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Carmoisinrothes Pulver.

Dinitronaphtol (C. MARTIUS' Gelb) $C_{10}H_6N_2O_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2.HO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf α-Naphtol (MARTIUS, *Z.* 1868, 80), auf α-Naphtolsulfonsäure (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 299), α- und β-Nitroso-α-Naphtol (FUCHS, *B.* 8, 629) oder auf α- und β-Nitro-α-Naphtol (LIEBERMANN, *A.* 183, 249). Entsteht auch beim Behandeln von Naphtylamin mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (BALLO, *Z.* 1870, 51). Beim Kochen von Benzoyldinitronaphtalid mit Kali (HÜBNER, *A.* 208, 332). — *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von α-Naphtolsulfonsäure mit Salpetersäure. — Feine citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Fast unlöslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Wird von Salpetersäure erst in Trinitronaphtol übergeführt; bei weiterer Einwirkung entstehen Oxalsäure und Phtalsäure. Wird von Zinn und Salzsäure in Diamidonaphtol übergeführt. Mit wässerigem Cyankalium entstehen Naphtylpurpursäure und Indophan, mit alkoholischem Cyankalium nur Naphtylpurpursäure. — Starke Säure von bedeutendem Färbevermögen. 1 Thl. des Natrium- oder Calciumsalzes genügt zum Gelbfärben von 200 Thln. Wolle.

Salze: MARTIUS. — $NH_4.C_{10}H_5N_2O_5 + H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung

durch NH_4Cl als orangegefärbener Niederschlag gefällt. — $Na.C_{10}H_5N_2O_5 + H_2O$. Kleine, gelbrothe Nadeln, leicht löslich in Wasser (HÜBNER). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange, orangegelbe Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orangegelbe Nadeln, ziemlich löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Aethyläther $C_{12}H_{10}N_2O_5 = C_{10}H_5N_2O_5.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalze und $C_2H_5.J$ (MARTIUS). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°.

Naphtylpurpursäure $C_{11}H_7N_3O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Indophan, beim Behandeln von Dinitronaphtol mit Cyankalium (SOMMARUGA, *A.* 157, 328). $C_{10}H_6(NO_2)_2O + 2KCN + 2H_2O = K.C_{11}H_6N_3O_4 + CO_2 + NH_3 + KOH$. — *Darstellung.* Man löst 30 g Dinitronaphtol in 2 l kochendem Wasser, unter Zusatz von so wenig als möglich NH_3, und tröpfelt dazu die heifse, koncentrirte Lösung von 45 g KCN. Der gebildete Niederschlag von Indophan wird abfiltrirt und so lange mit siedendem Wasser gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Das Filtrat liefert, beim Eindampfen, naphtylpurpursaures Kalium. — Man lässt allmählich die koncentrirte wässerige, mit Alkohol versetzte Lösung von 45 g KCN in die kochende Lösung von 30 Thln. Dinitronaphtol in 1200 g Weingeist einfliefsen und kocht, bis alles Dinitronaphtolkalium verschwunden ist. Es scheidet sich dann naphtylpurpursaures Kalium ab.

Die freie Naphtylpurpursäure existirt nicht. — Das Kalisalz liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure Mono- und Dinitronaphtol, neben Oxalsäure. Beim Schmelzen des Kalisalzes mit Aetzkali werden Phtalsäure, Benzoësäure und Hemimellithsäure gebildet. — $NH_4.C_{11}H_6N_3O_4$ (bei 100°). Wird durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit NH_4Cl als dunkelbraune, undeutlich krystallinische, metallglänzende Masse erhalten. — $K.\bar{A}$ (bei 100°). Dunkelbraun, krümelig, metallglänzend. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Dunkelbrauner, amorpher Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Gleicht dem Calciumsalz.

Indophan $C_{22}H_{10}N_4O_4$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Naphtylpurpursäure. Das ausgeschiedene rohe, kaliumhaltige Indophan wird mit sehr verdünnter Salzsäure erhitzt und dann mit Wasser gewaschen (SOMMARUGA). — Violette Masse mit grünem Metallglanze. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich nur in Vitriolöl und warmem Eisessig ziemlich leicht auf. Diese Lösungen sind purpurroth. Liefert beim Schmelzen mit Kali dieselben Produkte wie Naphtylpurpursäure. Beim Erwärmen mit Alkalien entstehen die unlöslichen Alkalisalze $Na.C_{22}H_9N_4O_4 + H_2O$ (bei 115°) und $K.C_{22}H_9N_4O_4 + H_2O$, welche dem Indigo gleichen und nach dem Trocknen einen Kupferglanz annehmen.

Trinitronaphtol $C_{10}H_5N_3O_7 = C_4H_3(NO_2).C_2.C_4H(NO_2)_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitronaphtol mit Salpeterschwefelsäure (EKSTRAND, *B.* 11, 162). Beim Behandeln von Bromtrinitronaphtalin mit Kalilauge (LABHARDT, *B.* 12, 680). — *Darstellung.* Man vertheilt 1 Thl. Dinitronaphtol in 10—15 Thln. Vitriolöl und fügt, unter guter Kühlung, allmählich $1\frac{1}{3}$—$1\frac{1}{2}$ mal so viel rauchende Salpetersäure hinzu, als die Theorie verlangt. Nach 10tägigem Stehen in der Kälte fällt man mit Wasser und entzieht dem Niederschlage das unveränderte Dinitronaphtol durch Auskochen mit Weingeist und Essigsäure (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1662). — Kleine, hellgelbe Blättchen oder Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 117°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol und heifsem Wasser; löslich in 364 Thln. kaltem, viel leichter in heifsem Eisessig. Wird von Zinn und Salzsäure zu Triamidonaphtol reducirt. Liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, v-Nitrophtalsäure (Schmelzp.: 213°) (MERZ, DIEHL).

Salze: EKSTRAND. — Das Ammoniaksalz bildet lange, orangefarbene Nadeln, die sich in 633 Thln. kalten Wassers lösen. — $Na.C_{10}H_4N_3O_7 + H_2O$. Rothe Prismen, löslich in 35 Thln. kalten Wassers. — $K.\bar{A} + H_2O$. Rothe Blättchen oder Nadeln. Löslich in 397 Thln. kalten Wassers. — $Ca.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. Löslich in 265 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln; löslich in 1106 Thln. kalten Wassers.

Methyläther $C_{11}H_7N_3O_7 = CH_3O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Naphtolmethyläther in 10 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), die mit etwas Eisessig verdünnt ist und gut gekühlt wird, ein (STÄDEL, *A.* 217, 172). — Gelbe, farrenkrautähnliche Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 128°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethyläther $C_{12}H_9N_3O_7 = C_2H_5O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *Darstellung.* Wie der Methyläther (STÄDEL). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Sehr schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Eisessig.

Tetranitronaphtol $C_{10}H_4N_4O_9 = C_{10}H_3(NO_2)_4.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Bromtetranitronaphtalin (Schmelzp.: 170,5°) mit überschüssiger Sodalösung auf 100° (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2714). — Gelbliche, glänzende Blätter oder flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 180°. Wenig löslich in kaltem Eisessig, leicht in heifsem. 1 Thl.

löst sich bei 18° in 220 Thln. Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3, α-Dinitrophtalsäure. Die Salze sind in Wasser meist wenig löslich, aber leicht in Weingeist. — Na.Ā + $2H_2O$. Rothgelbe, metallglänzende Schuppen. Leicht löslich in heifsem Wasser. — K.Ā + $1\frac{1}{2}H_2O$. Dunkelrothe, metallglänzende Prismen. Löst sich bei 19° in 340 Thln. Wasser. — Ca.$Ā_2$ + $2H_2O$. Feine, gelbe Nadeln. In Wasser viel löslicher als das Baryumsalz. — Ba.$Ā_2$ + $3H_2O$. Gelbrother, krystallinisch-flockiger Niederschlag. Wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol von 50% und daraus in derben Nadeln oder Prismen krystallisirend. — Ag.Ā + $2H_2O$. Rother, krystallinischer Niederschlag. Löst sich wenig in kaltem Wasser, aber sehr leicht in warmem Weingeist und krystallisirt aus diesem in dunklen, metallglänzenden Nadeln.

Bromnitronaphtole $C_{10}H_6BrNO_3 = C_{10}H_5Br(NO_2).HO$. a. *Bildung.* Beim Kochen von Acetbrom-α-Nitronaphtalid $C_{10}H_5Br(NO_2).NH(C_2H_3O)$ (Schmelzp.: 229—232°) mit koncentrirter Natronlauge (BIEDERMANN, REMMERS, *B.* 7, 539). — Gleicht ganz dem α-Nitronaphtol. Schmelzp.: 142°.

b. o-Brom-p-Nitronaphtol (OH : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Kochen des entsprechenden Acetbromnitronaphtalides $C_{10}H_5Br(NO_2).NH(C_2H_3O)$ mit koncentrirter Natronlauge (MELDOLA, *Soc.* 47, 501). — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 136° — Na.Ā + H_2O. Rothe Krystalle. — Ba.$Ā_2$ + $3H_2O$. Rother, amorpher, unlöslicher Niederschlag.

Methyläther $C_{11}H_8BrNO_3 = C_{10}H_5Br(NO_2).OCH_3$. Hellgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp. 114—115° (MELDOLA).

Dibromnitronaphtol $C_{10}H_5Br_2NO_3 = C_{10}H_4Br_2(NO_2).HO$. *Bildung.* Beim Behandeln von in Essigsäure gelöstem Dibromnaphtol mit Salpetersäure (BIEDERMANN, *B.* 6, 1120). — Schmelzp.: 120—125°.

Jodnitronaphtol $C_{10}H_6JNO_3 = C_{10}H_5J(NO_2).OH(OH : NO_2 : J = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Beim Kochen von Acetjodnitro-α-Naphtalid mit koncentrirter Kalilauge (MELDOLA, *Soc.* 47, 524). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145—146°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem Benzol, leichter in Alkohol. — Ba.$Ā_2$ + $3H_2O$. Rothes, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

Amidonaphtol $C_{10}H_9NO = C_{10}H_6(NH_2).OH$. a. o-(β-)Amidonaphtol (OH : NH_2 = 1 : 2). *Bildung.* Bei der Reduktion von β-Nitro-α-Naphtol mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 248). — Liefert beim Behandeln mit Oxydationsmitteln (Eisenchlorid u. s. w.) Dinaphtyl-β-Dichinon $C_{20}H_{14}O_4$, aber kein Naphtochinon. Schüttelt man die ammoniakalische Lösung mit Luft, so färbt sie sich grün, und es scheiden sich auf der Oberfläche violette, metallglänzende Häute von Imidooxynaphtalin $C_{10}H_6\langle{NH \atop O}$ aus (LIEBERMANN, *A.* 211, 55). Dieser Körper löst sich in Alkohol mit violetter Farbe und scheidet sich aus der Lösung als dunkelviolettes, sammetartiges Pulver ab.

b. p-(α-)Amidonaphtol. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Nitronaphtol mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* 183, 247). — *Darstellung.* Man behandelt p-Benzolsulfonsäureazo-α-Naphtol $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_6(OH)$ mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 61). — Das salzsaure Salz, geht durch Oxydationsmittel und schon beim Kochen mit Eisenchlorid, quantitativ in α-Naphtochinon über. — $C_{10}H_6(NH_2).OH.HCl$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Bildet mit $SnCl_2$ ein gut krystallisirtes Doppelsalz.

$C_{10}H_6(NH_2).OH.HCl$. Breite Blättchen. — Pikrat $C_{10}H_6(NH_2)OH.C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird durch Fällen als gelbes Krystallpulver erhalten.

Amidonitronaphtol $C_{10}H_8N_2O_3 = C_{10}H_5(NH_2)(NO_2).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitronaphtol mit Schwefelammonium (EBELL, *B.* 8, 564). — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Diamidonaphtol $C_{10}H_{10}N_2O = C_{10}H_5(NH_2)_2.HO$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Dinitronaphtol mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, MARTIUS, *A.* 134, 376). — *Darstellung.* Man erwärmt in einer geräumigen Schale 1 Thl. Dinitronaphtol mit 2 Thln. granulirtem Zinn und 7,5 Thln. koncentrirter Salzsäure. Die heifse Lösung wird filtrirt; beim Erkalten krystallisirt das Zinnchlorürdoppelsalz des Diamidonaphtols (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 307). — Das freie Diamidonaphtol ist unbekannt; seine Salze — namentlich das salzsaure — sind höchst unbeständig und oxydiren sich schon an der Luft zu Diimidonaphtol.

Salze: GRAEBE, LUDWIG. — $C_{10}H_5(NH_2)_2(OH).2HCl.SnCl_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in heifsem Wasser, etwas weniger in kaltem; unlöslich in koncentrirter Salzsäure. — $2[C_{10}H_5(NH_2.HCl)_2.OH].SnCl_2 + 4H_2O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von salzsaurem Diimidonaphtol mit Zinn und Salzsäure. — $C_{10}H_{10}N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln; leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in heifsem Wasser, schwerer in kaltem. Oxydirt sich, im feuchten Zustande, sehr rasch an der Luft.

Triamidonaphtol $C_{10}H_{11}N_3O = C_{10}H_4(NH_2)_3.OH$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Trinitronaphtol mit Zinn und Salzsäure (EKSTRAND, *B.* 11, 164). — Nicht in freiem Zustande bekannt. Die Salze oxydiren sich mit gröfster Leichtigkeit zu Amidodiimidonaphtol. — $C_{10}H_{11}N_3O.3HCl.SnCl_2 + H_2O$. Kugelige Aggregate von Prismen. — $C_{10}H_{11}N_3O.H_2SO_4 + H_2O$. Krystallschuppen (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1665).

Amidodiimidonaphtol $C_{10}H_9N_3O = OH.C_{10}H_4(NH_2)\langle{NH \atop NH}$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem Triamidonaphtol mit Eisenchloridlösung (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1663). — Dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser, Aether und kaltem Benzol; reichlich löslich in siedendem Alkohol, wenig in kaltem. Wird von Zinn und Salzsäure in Triamidonaphtol übergeführt. — $C_{10}H_9N_3O.HCl$. Metallgrüne, glänzende Schuppen. Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Die Lösungen sind dunkelroth. — $(C_{10}H_9N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelbraune Flocken, unlöslich in Wasser. — $C_{10}H_9N_3O.H_2CrO_4$. Braunrother, pulvriger Niederschlag.

Thionaphtol $C_{10}H_8S = C_{10}H_7.SH$. *Darstellung.* Durch Behandeln von α-Naphtalinsulfonsäurechlorid mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (SCHERTEL, *A.* 132, 91; MAIKOPAR, *Z.* 1869, 711). — Flüssig. Siedep.: 285°; spec. Gew. = 1,146 bei 23° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwierig in wässerigen Alkalien. — $Hg(C_{10}H_7S)_2$. Blassgelbes Pulver (S.) — $Pb(C_{10}H_7S)_2$. Gelber Niederschlag.

Naphtylsulfid $C_{20}H_{14}S = (C_{10}H_7)_2S$. *Darstellung.* Durch Destillation eines trocknen Gemisches von α-naphtalinsulfonsaurem Kalium und Rhodankalium (ARMSTRONG, *B.* 7, 407). — Lange Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff-Alkohol). Schmelzp.: 100°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in CS_2 und Eisessig.

Naphtyldisulfid $C_{20}H_{14}S_2 = (C_{10}H_7)_2S_2$. *Darstellung.* Durch Stehenlassen einer Lösung von α-Thionaphtol in alkoholischem Ammoniak an der Luft (SCHERTEL). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 85°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Dinaphtylsulfon $C_{20}H_{14}SO_2 = (C_{10}H_7)_2SO_2$. Beim Erhitzen von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen 2 isomere Dinaphtylsulfone (STENHOUSE, GROVES, *B.* 9, 682; vgl. BERZELIUS, *A.* 28, 39; GERICKE, *A.* 100, 216).

a. α-Dinaphtylsulfon. *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang 8 Thle. vollkommen reines Naphtalin mit 3 Thln. koncentrirter Schwefelsäure auf 180°, so lange noch Wasser entweicht, lässt dann auf 100° abkühlen und giebt 4 Thle. kochendes Wasser hinzu. Beim Erkalten erhält man 2 Schichten, von denen die untere fast reine β-Naphtalinsulfonsäure ist. Die obere Schicht wird mit Wasser destillirt, bis kein Naphtalin mehr übergeht, und dann mit CS_2 ausgekocht. Hierbei geht α-Dinaphtylsulfon in Lösung, während β-$(C_{10}H_7)_2SO_2$ zurückbleibt (STENHOUSE, GROVES). — Prismatische Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 123°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, mäfsig löslich in Aether und in heifsem Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in heifsem Benzol und Eisessig, sehr wenig in Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung einer Sulfonsäure (?). Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen, durch eine Lösung von CrO_3 in Eisessig aber leicht oxydirt.

b. β-Dinaphtylsulfon. Seidenartige Nadeln (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.: 177°. Sehr wenig löslich in Ligroïn, CS_2 oder kaltem Benzol, schwer löslich in Alkohol und kochendem Aether, ziemlich löslich in heifsem Benzol und Eisessig. Löst sich in heifser, koncentrirter Schwefelsäure unter Bildung einer Sulfonsäure. Giebt mit Salpetersäure ein Nitroderivat. Verhalten gegen CrO_3 wie bei dem α-Sulfon (STENHOUSE, GROVES). Giebt beim Erhitzen mit PCl_5 auf 180° β-Chlornaphtalin und β-Sulfonaphtalinchlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$ (CLÈVE, *Bl.* 25, 25).

Phenylnaphtylsulfone $C_{16}H_{12}SO_2 = C_6H_5.SO_2.C_{10}H_7$. a. α-Phenylnaphtylsulfon. *Bildung.* Entsteht, neben dem isomeren β-Sulfon, beim Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Naphtalin und Benzolsulfonsäure mit P_2O_5 auf 170—190° (MICHAEL, ADAIR, *B.* 10, 585). Man trennt die isomeren Sulfone durch Aetheralkohol, wobei das α-Sulfon zuerst auskrystallisirt. — Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 99,5—100,5°. Wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Sehr leicht löslich in heifsem Benzol oder heifsem Eisessig.

α-Dimethylamidophenylnaphtylsulfon $C_{18}H_{17}NSO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Tetramethyldiamidodiphenylmethan, beim Erhitzen von (2 Mol.) Dimethylanilin mit α-Naphtalinsulfochlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$ (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1789). — Krystalle. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 180°, in Methylchlorid, Naphtalin, H_2SO_4 und Anilin. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht α-Thionaphtol und Dimethylanilin. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure werden Tetranitromethylanilin und β-Nitro-β-Naphtalinsulfonsäure gebildet.

b. *β*-Phenylnaphtylsulfon. *Bildung.* Aus Benzolsulfonsäure, Naphtalin und P_2O_5; beim Erhitzen von *β*-Naphtalinsulfonsäure mit Benzol und P_2O_5 auf 180—200° (MICHAEL, ADAIR). Beim Erhitzen eines Gemenges von Naphtalin und $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Zinkstaub (CHRUSCHTSCHOW, *B.* 7, 1167); entsteht nicht beim Behandeln von $C_6H_5.SO_2Cl$ mit Naphtalin und Chloraluminium (OTTO, BECKURTS, *B.* 11, 2069). — Lange, fächerförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 115—116° (M., A.). Besitzt den Glanz des Naphtalins (das *α*-Sulfon ist glanzlos).

β-**Dimethylamidophenylnaphtylsulfon** $C_{18}H_{17}NSO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit *β*-Naphtalinsulfochlorid (MICHLER, SALATHÉ, *B.* 12, 1790). — Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Zink und Salzsäure Dimethylanilin und *β*-Thionaphtol. Verhält sich gegen Salzsäure wie das *α*-Sulfon und liefert, bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure, ebenfalls Tetranitromethylanilin und *β*-Nitro-*β*-Naphtalinsulfonsäure.

Naphtylendinaphtylsulfoxyd $C_{30}H_{20}SO$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Glühen von *α*- und *β*-naphtalinsulfonsaurem Kalium mit gelbem Blutlaugensalz und findet sich in den letzten Antheilen beim Rektificiren des (aus Naphtonitrilen bestehenden) Destillates (EKSTRAND, *B.* 17, 2601). Die erhaltene Verbindung wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 111°. Sehr leicht löslich in CS_2, Aether, in warmem Eisessig und Benzol; unlöslich in Säuren und Alkalien. Wird durch Essigsäureanhydrid nicht verändert. Brom wirkt substituirend. Beim Kochen mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig entsteht Dinaphtylsulfoxyd $C_{10}H_{14}SO$. Mit verdünnter Salpetersäure entsteht bei 140° Dinitronaphtylsulfoxyd (s. u.)

Tribromnaphtylendinaphtylsulfoxyd $C_{30}H_{27}Br_3SO$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Naphtylendinaphtylsulfoxyd in CS_2 mit Brom und etwas Jod (EKSTRAND, *B.* 17, 2602). — Nadeln. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in CS_2, sehr schwer in Alkohol und Eisessig.

Dinaphtylsulfoxyd $C_{20}H_{14}SO = (C_{10}H_7)_2SO$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung von Naphtylendinaphtylsulfoxyd mit $K_2Cr_2O_7$ (EKSTRAND, *B.* 17, 2603). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°.

Dinitronaphtylsulfoxyd $C_{20}H_{12}N_2O_5S = (C_{10}H_6.NO_2)_2SO$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen von Naphtylendinaphtylsulfoxyd mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,21) auf 130—140° (EKSTRAND, *B. B.* 17, 2604). — Kleine, goldgelbe Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 230—231°. Sehr wenig löslich in Eisessig, fast unlöslich in Alkohol und CS_2, unlöslich in Alkalien.

Naphtolsulfonsäure $OH.C_{10}H_6.SO_3H$. a. *α*-Säure. *Darstellung.* Durch zweistündiges (CLAUS, *B.* 15, 312) Erwärmen von 1 Thl. Naphtol mit 2 Thln. Vitriolöl auf 100° (SCHAEFFER, *A.* 152, 293). Aus der rohen Säure stellt man das Bleisalz dar und reinigt dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren. — Lange, sehr zerfliefsliche Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 101°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Eisenchlorid bewirkt eine tiefblaue Färbung, die beim Erwärmen in grün übergeht, beim Erkalten aber wieder blau wird. Liefert mit PCl_5, bei höchstens 100°, das ölige Chlorid $C_{10}H_7.SO_2Cl$; mit 2 Mol. PCl_5 und bei 120° erhält man Chlornaphtol (Schmelzp.: 57°) und Dichlornaphtalin (Schmelzp.: 94°) (CLAUS, OEHLER, *B.* 15, 313). Mit HNO_3 entsteht Dinitro-*α*-Naphtol. — $Ca(C_{10}H_7SO_4)_2 + 3H_2O$. Kleine Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol. Zersetzt sich bei 100°. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, warzenförmige Krystalle; leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — $Pb.C_{10}H_6SO_4$ (bei 100°). Entsteht, neben dem einbasischen Salze, beim Neutralisiren der freien Säure mit $PbCO_3$. Es ist in Wasser schwer löslich, fast gar nicht in Alkohol und krystallisirt in mikroskopischen Nadeln.

b. *β*-Säure $C_{10}H_7.O.SO_2.OH$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer Eisessiglösung von *α*-Naphtol mit Schwefelsäure bei höchstens 75° (CLAUS, KNYRIM, *B.* 18, 2925). Man neutralisirt mit Baryt oder Bleioxyd; beim Verdunsten krystallisirt erst das Salz der *β*-Säure. — Feine, lange Nadeln. Schmelzp.: 90°. Zerfliefslich. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, in *α*-Naphtol und Schwefelsäure. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit PCl_5 entstehen Dichlornaphtol und etwas Trichlornaphtalin. — $Na.\bar{A}$ (bei 100°). Silberglänzende Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und in heifsem Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Naphtoläthylläthersulfonsäuren $C_{12}H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_{10}H_6.SO_3H$. a. *α*-Säure. *Bildung.* Beim Erwärmen von 14 Thln. Naphtoläthyläther $C_2H_5O.C_{10}H_7$ mit 10 Thln. Vitriolöl auf 100° (MAIKOPAR, *Z.* 1870, 366). — $K.C_{12}H_{11}SO_4 + H_2O$. Grofse Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen, Schmilzt unter Zersetzung bei 55—60°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

b. γ-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Naphtolsulfonsäure mit alkoholischem Kali und Aethyljodid (MAIKOPAR). — $K.C_{12}H_{11}SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallpulver: schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Naphtoldisulfonsäure $C_{10}H_8S_2O_7 = OH.C_{10}H_5(SO_3H)_2$. *Bildung.* Man trägt, unter Abkühlen, allmählich 1 Thl. α-Naphtol in 5 Thle. rauchende Schwefelsäure (mit 20 % SO_3) ein, erwärmt 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit $CaCO_3$. Man stellt, aus den Calciumsalzen, die Kaliumsalze dar und erhitzt diese mit PCl_5 auf 150°. Hierbei entstehen die Chloride der Naphtoldi- und α-Trisulfonsäure, von denen das erstere sich in Aether leicht löst, das andere aber schwer (CLAUS, MIELEKE, *B.* 19, 1182).

Chlorid $C_{10}H_6Cl_2S_2O_5 = OH.C_{10}H_5(SO_2Cl)_2$. Hellrothbrauner Syrup. Giebt mit PCl_5 bei 180° α-Trichlornaphtalin (Schmelzp.: 82°).

Naphtoltrisulfonsäure $C_{10}H_8S_3O_{10} = OH.C_{10}H_4(SO_3H)_3$ ($OH:SO_3H:SO_3H:SO_3H$ = 1 : 2 : 3 : 4). *Darstellung.* Aus α-Naphtol und rauchender Schwefelsäure (CARO, *B.* 14, 2028). — Krystallisirt schwer in feinen Nadeln. Liefert, beim Erwärmen in verdünnter Salpetersäure, Dinitronaphtolsulfonsäure. Bei der Oxydation der Trisulfonsäure wird keine Phtalsäure gebildet. — $K_4.C_{10}H_4S_3O_{10}$. Krystalle, leicht löslich in Wasser (LAUTERBACH, *B.* 14, 2028).

Chlorid $C_{10}H_5Cl_3S_3O_7 = OH.C_{10}H_4(SO_2Cl)_3$. *Bildung.* Siehe α-Naphtoldisulfonsäurechlorid (CLAUS, MIELCKE, *B.* 19, 1182). — Glänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich beim Schmelzen. Schwer löslich in Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Liefert mit PCl_5 Tetrachlornaphtalin (Schmelzp.: 140°) und mit überschüssigem PCl_5 Perchlornaphtalin.

Dinitronaphtolsulfonsäuren $C_{10}H_6N_2SO_8 = SO_3H.C_6H_3.C_4H(NO_2)_2.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Naphtoltrisulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure auf 50° (CARO, *B.* 14, 2029). Aus Dinitro-α-Naphtol und Schwefelsäure lässt sich keine Sulfonsäure darstellen (LAUTERBACH, *B.* 14, 2031). — Lange, gelbe Nadeln (aus heifser Salzsäure). Besitzt ein aufserordentliches Färbevermögen. Sehr starke Säure; aus der Lösung der freien Säure wird durch K_2SO_4 das Salz $K_2.C_{10}H_4N_2SO_8$ gefällt, welches beim Behandeln mit Vitriolöl das saure Salz $K.C_{10}H_5N_2SO_8$ liefert. Giebt, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, β-Phtalsulfonsäure. Liefert mit Zinnchlorür erst Nitroamidonaphtolsulfonsäure und dann Diamidonaphtolsulfonsäure. Mit Zinkstaub und Ammoniak entstehen, in der Kälte, weifse Nadeln $C_{20}H_{18}N_3S_2O_{12}$ (?), die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen. Kocht man Dinitronaphtolsulfonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak, so bildet sich ein in Alkalien mit blauer Farbe löslicher Körper (L.). — $K_2.C_{10}H_4N_2SO_8$. Citronengelbe Krystallkrusten. In kaltem Wasser äufserst schwer löslich, leichter in heifsem. Wird beim Erhitzen tiefroth und verpufft schwach. Kommt als Naphtolgelb S im Handel vor. — Das Ammoniak- und Natriumsalz sind leicht, das Baryum- und Bleisalz sehr schwer löslich (LAUTERBACH, *B.* 14, 2031).

Diamidonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_{10}N_2SO_4 = OH.C_{10}H_4(NH_2)_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln des Kaliumsalzes der Dinitronaphtolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure entsteht die in Blättchen krystallisirende Verbindung $[OH.C_{10}H_4(NH_2)_2.SO_3]_2Sn.2HCl + 4SnCl_2$ (LAUTERBACH, *B.* 14, 2029). Dieselbe oxydirt sich, im feuchten Zustande, leicht an der Luft. Das zinnfreie, salzsaure Salz zersetzt sich beim Eindampfen der Lösungen. Es giebt mit Eisenchlorid einen Niederschlag von

Diimidonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_8N_2SO_4 = O\langle{NH \atop C_{10}H_4(NH_2).SO_3H}$. Kupferrothe, mikroskopische Nadeln (LAUTERBACH). Unlöslich in kaltem Wasser, löst sich in heifsem unter theilweiser Zersetzung. Verbindet sich nicht mit Säuren. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und wird daraus durch Säuren gefällt.

Nitroamidonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_8N_2SO_6 = OH.C_{10}H_4(NO_2)(NH_2).SO_3H$. *Darstellung.* Die Lösung von 10 g Naphtolgelb (Kaliumsalz der Dinitronaphtolsulfonsäure) in 1 l Wasser wird mit 50 ccm koncentrirter Salzsäure zum Kochen erhitzt und dann mit 200 ccm Zinnchlorürlösung (150 g Zinn im Liter) versetzt (LAUTERBACH, *B.* 14, 2029). — Goldgelbe Blättchen. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, nicht in kaltem. Löslich in Alkalien mit intensiv blutrother Farbe.

2. β-Naphtol $C_{10}H_7OH$. *Vorkommen.* Im Steinkohlentheer (K. SCHULZE, *A.* 227, 150). — *Bildung.* Durch Erhitzen von β-Napthalinsulfonsäure mit Aetzkali (SCHÄFFER, *A.* 152, 282). Aus β-Naphtalidin und salpetriger Säure (LIEBERMANN, *A.* 183, 268). — Blättchen. Schmelzp.: 122° (L.); Siedep.: 285—286° (EBERT, MERZ, *B.* 9, 611). Spec. Gew. = 1,217 bei 4° (SCHROEDER, *B.* 12, 1613). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Molekularbrechungsvermögen = 81,69 (ber. = 63,2) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Neutralisationswärme durch Natron = 2,19 Cal.

(BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 203). Liefert bei längerem Kochen an der Luft β-Dinaphtylenoxyd $C_{20}H_{12}O$. Leichter entsteht dieser Körper bei der Destillation von β-Naphtol mit P_2O_5. Bei der trockenen Destillation von Calciumnaphtylat $Ca(OC_{10}H_7)_2$ werden β-Naphtylenoxyd, Naphtalin, freies β-Naphtol und in sehr kleiner Menge ein Körper $C_{21}H_{14}O$ (?) gebildet, der in Nadeln oder Blättchen krystallisirt, bei 300—305° schmilzt, in kochendem Alkohol fast unlöslich ist und sich nur sehr wenig in heifsem Eisessig löst (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1122). Beim Erhitzen von β-Naphtol mit $ZnCl_2$ auf 270° entsteht Isodinaphtylenoxyd $C_{20}H_{14}O$. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ wird eine Säure $C_{18}H_{12}O_4$ (?) gebildet (WALDER, *B.* 15, 2177). Die wässerige Lösung wird durch Chlorkalk schwach gelb gefärbt; mit Eisenchlorid tritt eine schwache grüne Färbung ein, und nach einiger Zeit werden weifse Flocken von Dinaphtol $C_{20}H_{14}O_2$ gefällt. Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von β-Naphtol mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin scheiden sich bronzefarbene Nadeln eines blauvioletten Farbstoffes ab (MELDOLA, *B.* 12, 2066). Aluminium löst sich in β-Naphtol unter Bildung von $Al(OC_{10}H_7)_3$. Wird dieses Salz destillirt, so zerfällt es wesentlich in Al_2O_3, Naphtalin, β-Naphtol und β-Naphtyläther (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 41, 15). Liefert beim Kochen mit $CHCl_3$ und Natronlauge: Dinaphtylenglykol $C_{22}H_{14}O_2$ und daneben den Aldehyd $OH.C_{10}H_6.CHO$, viel CO und Harz und kleine Mengen des Anhydrids $C_{22}H_{12}O$ des Glykols $C_{22}H_{14}O_2$ und wenig des Alkohols $C_{22}H_{14}O$ (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] 28, 154).

β-Naphtol unterscheidet sich von Phenol durch die Leichtigkeit, mit der es bei direkten Verbindungen Wasser abgiebt. Es verbindet sich mit trockenem Ammoniak zu β-Naphtylamin und mit salzsaurem Anilin zu Phenylnaphtylamin. Beim Erhitzen mit Ammoniumacetat auf 270—280° entstehen β-Naphtylamin, β-Acetnaphtalid und Dinaphtylamin; beim Erhitzen mit Chlorcalciumammoniak auf 260—280° erhält man β-Naphtylamin und Dinaphtylamin. Mit Ammoniumformiat werden bei 150° CO und β-Naphtylamin gebildet. Beim Erwärmen mit mäfsig starker Schwefelsäure oder mit Salzsäuregas geht es in β-Naphtyläther über (GRAEBE, *B.* 13, 1850). In Gegenwart von Säuren (HCl) und in der Kälte verbindet sich β-Naphtol leicht mit Aldehyden zu acetalartigen Körpern. (Unterschied von α-Naphtol.) Verhält sich im Organismus wie α-Naphtol.

Empfindliche Reaktion. Man löst Naphtol in starker Kalilauge, setzt $CHCl_3$ zu und erwärmt auf 50°. Die Flüssigkeit nimmt eine berlinerblaue Farbe an, die allmählich durch grün in braun übergeht (LUSTGARTEN, *M.* 3, 720) (Nachweis von Naphtol im Harn u. s. w.).

Pikrat $C_{10}H_8O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Komponenten in orangegelben, seideglänzenden, feinen Nadeln erhalten (MARCHETTI, *G.* 12, 504). Schmelzp.: 155°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, weniger in CS_2, fast unlöslich in kaltem Wasser.

Verbindung mit Anilin $C_6H_5.NH_2 + C_{10}H_8O$. Krystallpulver (aus Ligroïn). Schmelzp.: 82,4° (DYSON, *Soc.* 43, 469). Wenig löslich in kaltem Ligroïn.

Verbindung mit p-Toluidin $C_7H_7.NH_2 + C_{10}H_8O$. Krystallinisch. Schmelzp.: 80,8° (DYSON).

Bildung der Alkyläther aus β-Naphtol, Alkoholen und HCl s. α-Naphtol S. 554.

Methyläther $C_{11}H_{10}O = CH_3O.C_{10}H_7$. Kleine Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 70°; Siedep.: 274° (MARCHETTI, *J.* 1879, 543); Schmelzp.: 72° (STÄDEL, *A.* 217, 43). Riecht nach Ananas. Wenig löslich in Alkohol und Holzgeist, sehr leicht in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol.

Aethyläther $C_{12}H_{12}O = C_2H_5O.C_{10}H_7$. Krystallinische, ananasartig riechende Masse. Schmelzp.: 33° (SCHAEFFER). Siedep.: 274—275° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1428). Zerfällt bei 24stündigem Erhitzen, im Rohr, auf 310° in β-Naphtol und Aethylen (BAMBERGER, *B.* 19, 1819).

Bromäthyläther $C_{12}H_{11}BrO = C_2H_4Br.OC_{10}H_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylennaphtyläther $C_2H_4(OC_{10}H_7)_2$, beim Erhitzen von β-Naphtol mit NaOH, Aethylenbromid und Alkohol auf 100° (KOELLE, *B.* 13, 1954). — Blättchen. Schmelzp.: 96°. Löslich in Alkohol.

Amidoäthylnaphtyläther $C_{12}H_{13}NO = NH_2.C_2H_4.OC_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bromäthylnaphtyläther mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (KOELLE). — Amorph; löslich in Aether. — $C_{12}H_{13}NO.HCl + H_2O$. Nadeln. — $(C_{12}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln.

Anilidoäthylnaphtyläther $C_{18}H_{17}NO = NH(C_6H_5).C_2H_4.OC_{10}H_7$. *Darstellung.* Aus Bromäthylnaphtyläther und Anilin (KOELLE). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Verbindet sich mit Säuren.

Methylennaphtyläther $C_{21}H_{16}O_2 = CH_2(OC_{10}H_7)_2$. Feine, lange Nadeln. Schmelzp.: 133—134° (KOELLE).

Aethylenäther $C_{22}H_{18}O_2 = C_2H_4(C_{10}H_7)_2O$. Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 217° (KOELLE, *B.* 13, 1954). Unlöslich in Wasser, Aether und Alkohol (Trennung von gleichzeitig gebildetem Bromäthylnaphtyläther); löslich in Eisessig und in 200 Thln. Benzol.

β-**Naphtyläther** $C_{20}H_{14}O = (C_{10}H_7)_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von *β*-Naphtol mit Schwefelsäure (von 50%); beim Einleiten von Salzsäuregas in, auf 200—240° erhitztes, *β*-Naphtol (GRAEBE, *B.* 13, 1850). Beim Erhitzen von *β*-Naphtol mit 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 180—200° (MERZ, WEITH, *B.* 14, 199). Wird leichter erhalten durch längeres Kochen von 1 Thl. Naphtol mit 15—20 Thln. Schwefelsäure (sp. Gew. = 1,40) (GRAEBE, *A.* 209, 148). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°; sublimirt schwer. Wenig löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, leicht in heifsem Weingeist, sehr leicht in Aether und Benzol. — Giebt mit Pikrinsäure eine in orangegelben Blättchen krystallisirende Verbindung $C_{20}H_{14}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$, die bei 122—122,5° schmilzt (M., W.).

Trinaphtylphosphat $C_{30}H_{21}PO_4 = (C_{10}H_7)_3PO_4$. *Darstellung.* Aus $POCl_3$ und *β*-Naphtol wie bei Triphenylphosphat (HEIM, *B.* 16, 1768). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108° (SCHAEFFER, *A.* 152, 290); 110,5—111° (H.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, sowie in Aether und $CHCl_3$. Liefert, beim Erhitzen mit KCN, *β*-Naphtylcyanid und freies *β*-Naphtol.

Tetranaphtylsilikat $C_{40}H_{28}SiO_4 = Si(OC_{10}H_7)_4$. Krystalle. Siedep.: 430° bei 133 mm (HERTKORN, *B.* 18, 1697).

Acetat $C_{12}H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus Naphtol und Acetylchlorid. Entsteht auch beim Erhitzen von Naphtol mit Essigsäure auf 240° (GRAEBE, *A.* 209, 150). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 70° (O. MILLER, *B.* 14, 1602). Riecht schwach anisartig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Diäthyldinaphtyl-o-Kohlensäureäther $C_{25}H_{24}O_4 = (C_2H_5O)_2.C(OC_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Aus *β*-Naphtol, Kali und Chlorameisensäureester (BENDER, *B.* 13, 701). — Flüssig. Erstarrt bald zu einer amorphen, leicht schmelzbaren Masse. Siedep.: 298—300°. Schmilzt bei Blutwärme. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln, aufser in Wasser. Zerfällt beim Kochen in *β*-Naphtol und *β*-Dinaphtylenketonoxyd $C_{21}H_{12}O_2$. Wird von HCl bei 250° gespalten in Naphtol, CO_2 und C_2H_5Cl. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Anilin wirkt bei 300° sehr langsam ein unter Bildung von Carbanilid.

β-**Dinaphtylenketonoxyd** $C_{21}H_{12}O_2 = C_{10}H_6\left\langle{O \atop CO}\right\rangle C_{10}H_6$. *Bildung.* Bei längerem Sieden von Diäthyl-*β*-Dinaphtylorthocarbonat (BENDER, *B.* 19, 2267). $(C_2H_5O)_2C(OC_{10}H_7)_2 = C_{21}H_{12}O_2 + 2C_2H_6O$. — Dünne Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 194°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Sehr beständig.

Phenylcarbaminsäurenaphtylester $C_{17}H_{13}NO_2 = NH(C_6H_5).CO.OC_{10}H_7$. *Bildung.* Aus Phenylcarbimid und *β*-Naphtol (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* 18, 2340; SNAPE, *B.* 18, 2431). — Prismen. Schmelzp.: 230° (L., SCH.); 155° (SN.). Zerfällt bei der Destillation in *β*-Naphtol und $CO.NC_6H_5$.

Naphtoxylessigsäure $C_{12}H_{10}O_3 = C_{10}H_7O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus *β*-Naphtol, Chloressigsäure und Kalilauge wie bei der isomeren *α*-Naphtolverbindung (SPICA, *G.* 16, 441). — Trimetrische Prismen oder Schuppen. Schmelzp.: 151—152°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $NH_4.\bar{A}$. Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 180°. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A}$. Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 2,25 Thle. — $Mg.\bar{A}_2 + 3—3^1/_2 H_2O$. Krusten. 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 0,620 Thle. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 0,0504 Thle.

Der **Aethylester** bildet grofse Tafeln, die bei 48—49° schmelzen (SPICA).

Amid $C_{12}H_{11}NO_2 = C_{10}H_7O.CH_2.CO.NH_2$. Längliche Tafeln. Schmelzp.: 147° (SPICA). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Orthooxalsäuredinaphtylester $C_{22}H_{18}O_6 = C_{10}H_7O.C(OH)_2C(OH)_2.OC_{10}H_7$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen der eisessigsauren Lösung von (1 Mol.) entwässerter Oxalsäure und (etwas mehr als 2 Mol.) *β*-Naphtol (STAUB, SMITH, *B.* 17, 1742). Die ausgeschiedenen Krystalle werden getrocknet, mit Ligroïn gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. — Krystallpulver. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 167°. Zerfällt bei der Destillation theilweise in Oxalsäure und *β*-Naphtol.

Chlornaphtole $C_{10}H_7ClO = C_{10}H_6Cl.OH$. 1. *α*-Verbindung. *Bildung.* Entsteht, neben *ε*-Dichlornaphtalin, beim Erhitzen von (1 Mol.) *β*-naphtolsulfonsaurem Kalium mit 3 Mol. PCl_5 auf 165° und Destilliren des Produktes mit Wasser, wobei $C_{10}H_6Cl_2$ übergeht und Chlornaphtol zurükbleibt (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1484). Das Chlornaphtol entsteht hierbei durch Zerlegung von zunächst gebildeter Chlornaphtolphosphorsäure. Ferner enthält das Einwirkungsprodukt eine ölige, in Wasser unlösliche Chlornaphtolsulfonphosphor-

säure, welche, beim Kochen mit Natron, ebenfalls β-Chlornaphtol liefert. — Feine Nädelchen (aus Wasser). Sublimirt in stark glänzenden, feinen Prismen, die bei 115° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert bei der Oxydation v-Chlorphtalsäure.

2. β-Verbindung. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, mit CS_2 übergossenes, getrocknetes β-Naphtolnatrium (SCHALL, *B.* 16, 1901). — Nadeln. Schmelzp.: 68°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Chlornaphtolphosphorsäure $C_{10}H_8ClPO_4 = (OH)_2PO.O.C_{10}H_6Cl$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit PCl_5 auf 150° und Behandeln des Produktes mit Wasser (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1483). Die freie Säure wird mit K_2CO_3 neutralisirt und durch Eindampfen zunächst naphtolsulfonsaure Salze entfernt. Dann fällt man die Chlornaphtolphosphorsäure durch HCl. — Blättchen. Schmelzp.: 205°. Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit Alkali in H_3PO_4 und Chlornaphtol.

Dichlornaphtol $C_{10}H_6Cl_2O = C_{10}H_5Cl_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der β-Naphtol-β-Disulfonsäure mit (5 Mol.) PCl_5 auf 210° (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 3174). — Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Sublimirt nicht unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bromnaphtol $C_{10}H_6Br.OH$ (OH : Br = 2 oder 3 : 1) (ARMSTRONG, *B.* 15, 206). *Darstellung.* Durch Versetzen von β-Naphtol mit (1 Mol.) Brom, in eisessigsaurer Lösung (SMITH, *Soc.* 35, 789). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 84°. Zersetzt sich bei etwa 130°. Löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol. Giebt, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Phtalsäure. Liefert mit PBr_3 Dibromnaphtalin. Schmelzp.: 67,5—68°. Giebt ein bei 64—65° schmelzendes Nitrosoderivat (CANZONERI, *G.* 12, 431).

Acetat $C_{12}H_9BrO_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6Br$. Flüssig. Siedep.: 215° bei 20 mm (CANZONERI). Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft.

Tetrabromnaphtol $C_{10}H_3Br_4.OH$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Naphtollösung mit überschüssigem Brom (SMITH, *Soc.* 35, 789). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Löslich in Benzol und CS_2; löst sich in Eisessig weniger als Monobromnaphtol. Liefert bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung Bromphtalsäure.

Pentabromnaphtol $C_{10}H_3Br_5O = C_{10}H_2Br_5.OH$. *Darstellung.* Man löst 2—3 g Aluminium in überschüssigem Brom und trägt, unter Abkühlen, 10 g β-Naphtol ein. Man verjagt das überschüssige Brom, zieht den Rückstand erst mit warmer koncentrirter Salzsäure und dann mit kaltem Benzol aus, nimmt das Ungelöste in Phenol auf und fällt mit viel Aether (FLESSA, *B.* 17, 1480). — Nadeln. Schmelzp.: 237°. Unlöslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig löslich in heifsem Benzol, besser in Nitrobenzol. Liefert, bei der Oxydation mit verd. HNO_3, erst Tetrabromnaphtochinon und dann Tribromphtalsäure. — $Na.C_{10}H_2Br_5O$. Lange, seideglänzende Nadeln.

o-Jodnaphtol $C_{10}H_7JO = C_{10}H_6J.OH$(J : OH = 1 : 2). *Bildung.* Man tröpfelt eine heifse essigsaure Lösung von 35,2 g Jod in eine kalte eisessigsaure Lösung von 20 g β-Naphtol, 20 g Bleizucker und 20 g entwässertem Natriumacetat, filtrirt und fällt das Filtrat mit Wasser (MELDOLA, *Soc.* 47, 525). — Prismatische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94,5°. Wenig löslich in kochendem Wasser. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Phtalsäure.

α-Nitrosonaphtol (α-Isonitroso-β-Naphton) $C_{10}H_7NO_2 = C_{10}H_6(NO).OH = C_{10}H_6\langle{}^{O}_{N.OH}$ (?) (OH : NO = 2 : 1). *Darstellung.* Man kocht 4 Thle. β-Naphtol mit 3 Thln. Normal-Natronlauge (40 g NaOH in 100 ccm) und 8 Thln. Wasser, fügt zur klaren Lösung 3 Thle. $NaNO_2$ (gelöst in 300 Thln. H_2O) hinzu und giefst dies Gemisch in 5 Thle. H_2SO_4, verdünnt mit 2 l Wasser. Man rührt fortwährend um, lässt 1 Tag stehen, filtrirt das ausgeschiedene Nitrosonaphtol ab, wäscht es mit wenig Wasser, bringt es durch Zusatz von Wasser auf ein Gewicht von 140 Thln. und löst es in einem Gemisch aus 4 Thln. Normal-Natronlauge, die vorher mit 140 Thln. Wasser verdünnt wurde. Man filtrirt und giebt zum Filtrate 16 Thle. Normal-Natronlauge, wodurch sich das Natriumsalz des Nitrosonaphtols ausscheidet, das man mit verdünnter Natronlauge (4 Thle. Normal-Natron, 40 Thl. Wasser) wäscht und durch HCl zerlegt (GROVES, *Soc.* 45, 295; vgl. STENHOUSE, GROVES, *A.* 189, 146; FUCHS, *B.* 8, 1026). Man versetzt die siedende Lösung von 1 Thl. β-Naphtol und 0,75 Thle. $ZnCl_2$ in 6 Thln. Weingeist mit der koncentrirten wässerigen Lösung von 0,5 Thln. $NaNO_2$ und lässt 1 Tag stehen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, dann mit 10 Thln. Wasser angerührt und kurze Zeit mit der Lösung von 0,8 — 1 Thl. NaOH digerirt. Man lässt erkalten, filtrirt das gebildete Nitrosonaphtolnatrium ab und zerlegt es durch kalte verdünnte Salz-

säure. Das freie Nitrosonaphtol löst man in Soda und fällt mit verd. H_2SO_4 (HENRIQUES, ILINSKY, *B.* 18, 705). — Krystallisirt aus Alkohol, Aether, CS_2, Benzol oder Ligroïn in wasserfreien, dünnen Blättchen oder in kurzen, dicken, orangebraunen Prismen. Schmelzp.: 109,5°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; schwer löslich in Ligroïn, sehr leicht in Aether, Benzol, CS_2 und Eisessig; löslich in 42 Thln. Alkohol bei 13°, sehr leicht in heifsem. Das reine Nitrosonaphtol verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen; das unreine verharzt beim Kochen mit Wasser. Verbindet sich mit NH_3 zu o-Naphtalinoximimid $C_{10}H_8N_2O$ (S. 568). Wird von verdünnter Salpetersäure in Nitronaphtol übergeführt. Geht bei der Einwirkung von Schwefelammonium in Amidonaphtol über. Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht dasselbe β-Naphtochinondioxim (Diisonitrosonaphtalindihydrür) $C_{10}H_{16}(N.OH)_2$ wie aus β-Nitroso-α-Naphtol. In alkalischer Lösung erzeugt Hydroxylamin das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$ des β-Naphtochinondioxims. Beim Erhitzen mit konc. HCl wird Hydroxylamin abgespalten.

Salze: ILINSKY, *B.* 17, 2585. Die Alkalisalze sind grün; das Natronsalz ist unlöslich in verdünnter Natronlauge. — Das Baryumsalz ist ein grüner Niederschlag. — Na.Ā. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Nitrosonaphtol mit alkoholischem Natron als grüne, feinkörnig-krystallinische Masse erhalten. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — K.Ā. Grüne, metallglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. — $Fe(C_{10}H_6NO_2)_3$ (bei 110°). Schwarzer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer essigsauren Nitrosonaphtollösung mit Eisenchlorid (ILINSKY, KNORRE, *B.* 18, 701, 2728). Unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure, schwer löslich in Salzsäure, leicht in Anilin mit tiefblauer Farbe. Löslich in Benzol und Phenol, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in warmem Eisessig. Unlöslich in kalter Essigsäure von 50% (Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde, weil diese sich nicht mit Nitrosonaphtol verbindet; Trennung des Eisenoxydes von Cr, Mn, Ni, Cr). — $Co(C_{10}H_6NO_2)_2$. Braunrother Niederschlag, gebildet durch Versetzen einer wässerigen, neutralen Lösung von Nitrosonaphtolnatrium mit überschüssiger Kobaltlösung (ILINSKY, KNORRE, *B.* 18, 699). Versetzt man eine alkoholische oder essigsaure Lösung von Nitrosonaphtol mit einer Kobaltlösung, so entsteht ein purpurrother Niederschlag $Co(C_{10}H_6NO_2)_3$, der sich spurenweise in kochender Essigsäure (von 50%) löst; er löst sich beträchtlich in starkem Alkohol, leicht in Phenol und Anilin. Unzersetzt löslich in rauchender Salpetersäure und Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar. Wird durch Kochen mit Kalilauge sehr langsam zerlegt. Durch Schwefelammonium entsteht CoS. (I., K.). — $Ni(C_{10}H_6NO_2)_2$. Braungelber Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Giebt an Salzsäure oder Schwefelsäure leicht alles Nickel ab (ILINSKY, KNORRE, *B.* 18, 701). (Trennung des Nickels vom Kobalt, bei Abwesenheit von Fe und Cr.) — $Cu(C_{10}H_6NO_2)_2$. Kaffeebrauner, metallglänzender Niederschlag (KNORRE, *B.* 20, 283). Unlöslich in Wasser, Alkohol und in kalter Essigsäure von 50% (Trennung des Cu von Cd, Mg, Mn, Zn, Hg, Pb . .). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Anilin. — Ag.Ā. Rothbraunes Pulver; unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Fällen einer warmen Lösung des Natriumsalzes mit wenig überschüssigem Silbernitrat bereitet. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Nitrosonaphtol mit alkoholischem Silbernitrat, so fällt das Salz $Ag.C_{10}H_6NO_2 + C_{10}H_7NO_2$ als ein brauner, mikroskopischer Niederschlag, der, frisch gefällt, sich in heifsem Alkohol löst, aber nach dem Trocknen unlöslich in Alkohol ist. — Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitrosonaphtol mit ammoniakalischer Silberlösung fällt das Salz $Ag.C_{10}H_6NO_2 + NH_4.C_{10}H_6NO_2$ in feinen, grünen Nädelchen aus: es ist unlöslich in Wasser und Alkohol.

Methyläther $C_{11}H_9NO_2 = C_{10}H_6NO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz mit CH_3J, in Gegenwart von Aether (ILINSKY, *B.* 17, 2587). — Lange, gelbe, prismatische Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ziemlich leicht in heifsem Wasser, schwer in kaltem Ligroïn.

Aethyläther $C_{12}H_{11}NO_2 = C_{10}H_6NO_2.C_2H_5$. Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 50 bis 60° (ILINSKI, *B.* 19, 341). Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in rauchender Salzsäure. Wird durch Alkalien in eine isomere Verbindung umgewandelt, die beim Erhitzen verpufft, ohne zu schmelzen. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin β-Naphtochinondioximäthyläther.

α-Nitronaphtol $C_{10}H_7NO_3 = C_{10}H_6(NO_2).OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Nitrosonaphtol mit HNO_3 (STENHOUSE, GROVES, *A.* 189, 151). Beim Kochen von Acet-α-Nitro-β-Naphtalid mit 10 Thln. Natronlauge von 6% (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 46). Nach 1stündigem Kochen, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, giefst man vom Niederschlage ab und kocht diesen wieder mit Natronlauge. Die alkalischen Lösungen fällt man mit Essigsäure und krystallisirt das freie Nitronaphtol aus Alkohol um. — Gelbe Nadeln und Blättchen oder dickere Prismen. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol. Das in rothen Nadeln krystallisirende Natriumsalz ist unlöslich in Natron-

lauge und giebt mit Baryt- und Bleisalzen rothe Niederschläge. Geht durch Reduktion in ein Amidonaphtol über, welches von Oxydationsmitteln in β-Naphtochinon übergeführt wird.

Aethyläther $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_6(NO_2).O.C_2H_5$. *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Naphtoläthyläther mit (2 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43), unter Abkühlen, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (WITTKAMPF, *B.* 17, 394). — Hellgelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 103—104°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether. Wird von wässerigem Ammoniak schwer angegriffen; mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei 160—170° Nitro-β-Naphtylamin (Schmelzp.: 126—127°).

Acetat $C_{12}H_9NO_4 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6(NO_2)$. *Darstellung.* Man trägt Nitronaphtolnatrium in, mit absolutem Aether verdünntes, Acetylchlorid ein, wäscht die erhaltene ätherische Lösung mit Wasser und Soda und verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Ligroïn umkrystallisirt (BÖTTCHER, *B.* 16, 1938). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 61°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub, Acetylamidonaphtol, neben Aethenylamidonaphtol.

Dinitronaphtol $C_{10}H_6N_2O_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$. *Bildung.* Beim Nitriren von β-Naphtol (WALLACH, WICHELHAUS, *B.* 3, 846). — *Darstellung.* Man löst 50 g β-Naphtylamin in 1 l heifsem Wasser, unter Zusatz von 30—45 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,19), lässt auf 30—40° erkalten, giefst dann ein Gemisch von 100 g H_2SO_4 und 1 l H_2O hinzu und verdünnt das Ganze auf 3 l. Nun werden bei etwa 15° 25 g $NaNO_2$, in Wasser gelöst, eingetragen und die klare Lösung mit 400 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) gekocht. Das ausgeschiedene Dinitronaphtol wird in verdünnter Kalilauge gelöst und das auskrystallisirte Kaliumsalz durch HCl zerlegt (GRAEBE, DREWS, *B.* 17, 1171). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt, unter plötzlicher Bräunung, bei 195°. Aeufserst schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder mit HNO_3, m-Nitrophtalsäure. Beim Erhitzen des Aethyläthers mit Ammoniak entsteht Dinitro-β-Napthylamin (Schmelzp.: 238°). Verbindet sich schwerer mit Basen als Dinitro-α-Naphtol; die Salze sind meist sehr schwer löslich in Wasser.

Salze: GRAEBE, DREWS. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Intensiv gelblich roth.

Aethyläther $C_{12}H_{10}N_2O_5 = C_{10}H_5(NO_2)_2O.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (GRAEBE, DREWS, *B.* 17, 1172). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Leicht löslich in Alkohol.

Trinitronaphtolmethyläther $C_{11}H_7N_3O_7 = CH_3O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *Darstellung.* Wie bei Trinitro-α-Naphtolmethyläther (STAEDEL, *A.* 217, 172). — Kleine, farblose Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 213°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethyläther $C_{12}H_9N_3O_7 = C_2H_5O.C_{10}H_4(NO_2)_3$. *Darstellung.* Wie der Methyläther (STAEDEL). — Grofse, hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 186°. Schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

α-Amidonaphtol $C_{10}H_9NO = C_{10}H_6(NH_2).OH$. *Bildung.* Aus Nitroso-β-Naphtol und $(NH_4)_2S$ (STENHOUSE, GROVES, *A.* 189, 153). Aus α-Nitro-β-Naphtol mit Zinn und Salzsäure (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 48). — *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. Benzolazo-β-Naphtol $C_6H_5.N_2.C_{10}H_6.OH$ mit 3 Thln. $SnCl_2$ und 6 Thln. reiner Salzsäure, saugt das gefällte Zinndoppelsalz ab und zerlegt es mit H_2S. Beim Verdampfen der vom Schwefelzinn abfiltrirten Lösung scheidet sich zunächst salzsaures Amidonaphtol ab. Das Filtrat hiervon giebt, beim Abdampfen im Schwefelwasserstoffstrome, ein Gemenge von salzsaurem Amidonaphtol und Sulfanilsäure, das man mit Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt und dann wiederholt mit alkoholischem Aether ausschüttelt. In dem Aether löst sich nur Amidonaphtol (LIEBERMANN, JACOBSON; LIEBERMANN, *B.* 16, 2862). — Nach GROVES (*Soc.* 45, 292) übergiefst man 60 g Benzolazo-β-Naphtol mit einer Lösung von 100 ccm $SnCl_2$ (40 g Sn enthaltend) und 100 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,16), schüttelt gut um, giefst nach 10 Minuten 300 ccm kochendes Wasser hinzu und filtrirt kochend heifs. Das beim Erkalten auskrystallisirte Produkt und das fernere — durch Eindampfen des Filtrates und Zusatz von HCl erhaltene — löst man in 180 ccm kochendem Wasser, giebt 8 g NaOH (gelöst in 20 ccm H_2O) hinzu und nach 10 Minuten noch 10 g $NaHCO_3$. Nach 10 Minuten filtrirt man das freie Amidonaphtol ab, wäscht es mit 180 ccm schwefelwasserstoffhaltigem Wasser und kocht es dann mit 200 ccm Wasser und 12,5 ccm koncentrirter Salzsäure. — Man vertheilt Nitroso-β-Naphtolnatrium in Wasser, giebt etwas NH_3 oder NaOH hinzu und leitet bei 40°, zuletzt bei 100°, H_2S ein (GROVES, *Soc.* 45, 296). Bequemer ist es, das Nitrosonaphtolnatrium (dargestellt aus 4 Thln. Naphtol) mit

Wasser auf 80 Thle. zu bringen und dies Gemisch in eine Lösung von 15 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) und 14 Thln. Zinnchlorürlösung (40 g Sn in 100 ccm enthaltend) einzutragen. Man rührt fortwährend um, erhitzt zuletzt, bis sich alles löst, und lässt langsam erkalten. Nach 24 Stunden saugt man das ausgeschiedene salzsaure Amidophenol ab und wäscht es mit verd. HCl. Das Filtrat liefert, beim Eindampfen, weitere Mengen des Salzes. Man löst es in 8 Thln. heifsem Wasser, giebt etwas SO_2 hinzu und fällt die heifs filtrirte Lösung durch Zusatz von $^1/_{20}$ des Volumens konc. HCl (GROVES). — Glänzende Blätter. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Löst sich in Ammoniak mit gelber Farbe, die beim Schütteln mit Luft dunkelbraun wird (Unterschied von β-Amido-α-Naphtol). Giebt mit Chromsäuregemisch β-Naphtolchinon. Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entsteht Dichlor-β-Naphtochinon; ebenso erhält man mit Brom Dibrom-β-Naphtochinon. Der Methyläther zerfällt, beim Behandeln mit salzsaurem Zinnchlorür, in Methylalkohol und Amidonaphtol (GOLDSCHMIDT, SCHMID, *B.* 18, 572). — $C_{10}H_9NO.HCl$. Feine Nadeln (L., J.). Wenig löslich in verdünnter HCl; löslich in 15 Thln. kochendem Alkohol (GROVES). — Das Pikrat ist ein gelber Niederschlag, der bei 109—110° schmilzt.

Acetylamidonaphtol $C_{12}H_{11}NO_2 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethenylamidonaphtol, beim Kochen von Nitronaphtolacetat mit Zinkstaub und Eisessig (BÖTTCHER, *B.* 16, 1938). Man fällt die filtrirte Lösung mit Wasser und behandelt den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Natronlauge, welche Acetylamidophenol löst und die Aethenylverbindung zurücklässt. — Blättchen (aus sehr verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 225°. Geht beim Sublimiren in Aethenylamidonaphtol über.

Aethenylamidonaphtol $C_{12}H_9NO = CH_3.C\langle{}^{O}_{N}\rangle C_{10}H_6$. *Bildung.* Beim Sublimiren von Acetylamidonaphtol (BÖTTCHER, *B.* 16, 1939). — Anisartig riechendes Oel. — $(C_{12}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ Hellgelbes Krystallpulver.

β-Naphtolviolett $C_{18}H_{16}N_2O = N(CH_3)_2.C_6H_4.N:C_{10}H_5(OH)$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Mol. salzsaurem Nitrosodimethylanilin in eine, auf 110° erhitzte, Lösung von 1 Mol. β-Naphtol in Essigsäure (MELDOLA, *B.* 12, 2066). Man wäscht das Produkt mit Wasser, löst es dann in heifsem Alkohol und fällt mit HCl das salzsaure Salz. — Das salzsaure Salz $C_{18}H_{16}N_2O.HCl$ krystallisirt aus Alkohol in grofsen, bronzefarbenen Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Die Lösungen sind intensiv violett und färben sich mit überschüssigem Vitriolöl tief blau. Zinnchlorür erzeugt eine Leukobase $C_{18}H_{18}N_2O$, die aber an der Luft äufserst leicht wieder in Naphtolviolett übergeht. Absorptionsspektrum: MELDOLA, *Soc.* 39, 39. Die freie Base ist ein dunkles, amorphes Pulver, das sich in Benzol mit rother Farbe löst. — Das Platindoppelsalz bildet mikroskopische, bronzefarbene Nadeln und ist unlöslich in Alkohol.

o-Naphtalin-α-Oxim-β-Imid (Nitrosonaphtylamin, Nitrosoamidonaphtol?) $C_{10}H_8N_2O = (N.OH)\alpha.C_{10}H_6.(NH)\beta$ (?). *Bildung.* Bei $^1/_2$stündigem Erhitzen von α-Nitroso-β-Naphtol mit wässerigem Ammoniak (von 10%), im Rohr, auf 100° (ILINSKI, *B.* 17, 391; 19, 343). Man saugt die gebildete Verbindung ab, löst sie rasch in kalter verdünnter HCl und fällt, unter Abkühlung, mit NH_3. — Grüne Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150—152°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. und in verdünnten Säuren, schwer löslich in heifsem Wasser, nicht in Ligroïn. Krystallisirt aus Benzol in dunkelgrünen, benzolhaltigen, prismatischen Nadeln. Löst sich in Alkalien, wird aber daraus durch Wasser gefällt. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu o-Naphtalindioxim $C_{10}H_8N_2O_2$. Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Mit NaOBr oder mit Alkali und rothem Blutlaugensalz wird das Anhydrid des o-Naphtalindioxims gebildet. Wird durch Schwefelammonium in eine bei 92—95° schmelzende Base $C_{10}H_8N_2$ umgewandelt. Wird durch Kochen mit konc. Kalilauge oder mit HCl in NH_3 und α-Nitroso-β-Naphtol zerlegt. — $K.C_{10}H_7N_2O$. Rothes Krystallpulver, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Naphtalinoximimid mit alkoholischem Kali und Aether. Zersetzt sich an der Luft (durch Feuchtigkeit). — $C_{10}H_8N_2O.HCl$. Gelbe Blättchen, erhalten durch Versetzen von $C_{10}H_8N_2O$ mit alkoholischer Salzsäure und Aether. — $(C_{10}H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Wird aus alkoholischer Lösung, durch Aether, in rothen, wasserfreien Prismen gefällt. — $C_{10}H_8N_2O.HNO_3$. Gelbe, feine Nadeln oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol.

Nitrosoderivat $C_{10}H_7N_3O_2 = (N.OH).C_{10}H_6(N.NO)$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von o-Naphtalinoximimid mit 1 Mol. HCl und dann mit überschüssigem KNO_2 (ILINSKI, *B.* 19, 346). — Das freie Nitrosoderivat ist höchst unbeständig. — $K.C_{10}H_6N_3O_2$. Gelbe Krystalle. — $Ag.C_{10}H_6N_3O_2$. Feine, blassgelbe Nadeln.

Oxydinaphtylamin $C_{20}H_{13}NO = NH\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thiodinaphtylamin $NH\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle S$ mit überschüssigem, oxydirtem Kupferpulver, im Rohr, auf 250—280° (RIS, *B.* 19, 2244). Man kocht das Produkt mit Benzol aus. — Citronengelbes Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 301°. Destillirt nicht unzersetzt. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in kochendem Benzol. Leicht löslich in Vitriolöl.

Acetylderivat $C_{22}H_{15}NO_2 = N(C_2H_3O)\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxydinaphtylamin mit Acetylchlorid und Cumol (RIS). — Schmelzp.: 235°. Fast unlöslich in Alkohol und Ligroïn, mäfsig löslich in Aether, ziemlich leicht in Benzol.

β-Naphtol und Aldehyd. **Aethylidenglykol-β-Dinaphtyläther** (β-Dinaphtylacetal) $C_{22}H_{18}O_2 = CH_3.CH(OC_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Man erwärmt 7 Thle. β-Naphtol mit 3 Thln. Paraldehyd, 15 Thln. Eisessig und 1 Thl. rauch. HCl auf dem Wasserbade (CLAISEN, *A.* 237, 27; vgl. CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3010). — Krystallpulver. Schmelzp.: 200—201°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Wird durch Erhitzen auf 200° nicht verändert.

Thionaphtol $C_{10}H_8S = C_{10}H_7.SH$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Naphtalinsulfonsäurechlorid mit Zn und H_2SO_4 (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 711). — Kleine, glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75° (BILLETER, *B.* 8, 463). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Pb(C_{10}H_7S)_2$. Orangegelbes Krystallpulver.

Naphtylrhodanid $C_{11}H_7NS = C_{10}H_7.SCN$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Thionaphtolblei mit Chlorcyan (BILLETER). — Fest. Schmelzp.: 35°. Zerfällt vollständig bei der Destillation. Zerlegt sich mit KHS in Thionaphtol und KSCN. Koncentrirte Salzsäure bewirkt Spaltung in CO_2, NH_3 und Thionaphtol. Mit Natriumamalgam tritt bei 150—160° eine glatte Zerlegung in Naphtyldisulfid und NaCN ein.

Naphtyldisulfid $C_{20}H_{14}S_2 = (C_{10}H_7)_2S_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 132° (BILLETER, vgl. MAIKOPAR).

Thiodinaphtylamin (Imidonaphtylsulfid) $C_{20}H_{13}NS = S\langle{}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}\rangle NH$. *Bildung.* Bei 10stündigem, allmählichem Erhitzen bis auf 250° von 10 Thln. β-Dinaphtylamin mit 2,4 Thln. Schwefel (RIS, *B.* 19, 2241). Man zieht das Produkt mit heifsem Benzol aus und kocht die Lösung mit Kupferpulver. — Schwach gelbgrün gefärbte Nadeln. Bräunt sich gegen 232° und schmilzt bei 236°. Löslich in Aether und Eisessig, leicht in kochendem Benzol. Löst sich mit violetter Farbe in Vitriolöl, aber nicht in verdünnten Mineralsäuren. Beim Destilliren über Kupferpulver entsteht Dinaphtylcarbazol $C_{20}H_{13}N$. Beim Erhitzen mit CuO auf 250° entsteht Oxydinaphtylamin (s. S. 568).

Pikrat $C_{20}H_{13}NS.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkle Blättchen oder gelbe Nadeln. Schmilzt und zersetzt sich bei etwa 265°. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol.

β-Dinaphtylsulfon $(C_{10}H_7)_2SO_2$ s. S. 560.

β-Phenylnaphtylsulfon $C_6H_5.SO_2.C_{10}H_7$ s. S. 561.

β-Dimethylamidophenylnaphtylsulfon $N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_2.C_{10}H_7$ s. S. 561.

β-Naphtolsulfonsäuren $C_{10}H_8SO_4 = OH.C_{10}H_6.SO_3H$. 1. α-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben der β-Säure, beim Auflösen von β-Naphtol in kaltgehaltenem Vitriolöl (ARMSTRONG, *B.* 15, 22). — Die Salze sind in Wasser viel leichter löslich als jene der β-Säure.

2. β-Säure ($OH : SO_3H = 2:3$) (ARMSTRONG, *B.* 15, 206). *Bildung.* Beim Erwärmen von β-Naphtol mit Vitriolöl (SCHAEFFER, *A.* 152, 298). Beim Schmelzen von Naphtalindisulfonsäure mit Kali (EBERT, MERZ, *B.* 9, 610; ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* 39, 135). — Kleine, blätterige Krystalle. Schmilzt bei 122° unter Rothfärbung (E., M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwachgrüne Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200—210°, glatt in β-Naphtol und H_2SO_4. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit 1 Mol. PCl_5 entsteht wahrscheinlich zunächst das Chlorid $OH.C_{10}H_6.SO_2Cl$, das aber mit Wasser nur zum Theil β-Naphtolsulfonsäure regenerirt, indem daneben die Säuren $C_{20}H_{14}S_2O_7$ und $C_{20}H_{16}P_2S_2O_{13}$ gebildet werden. Wendet man 2 Mol. PCl_5 auf 1 Mol. des Kaliumsalzes an, so entstehen gleichfalls letztere Säuren und daneben noch die Säuren $C_{10}H_9PSO_7$, $C_{40}H_{26}S_4O_{13}$ und $O(C_{10}H_6.SO_3H)_2$, sowie etwas ε-Dichlornaphtalin und eine Chlornaphtolsulfonphosphorsäure. Mit 3 Mol. PCl_5 endlich erhält man wesentlich ε-Dichlornaphtalin und Chlornaphtolphosphorsäure (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1478). Die wässerige Lösung der Salze fluorescirt schwach blau. — Bei der Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes entsteht zunächst ein Monobromderivat und dann ein Salz $C_{10}H_4BrSO_6.K [= C_{10}H_4(O_2)(OBr)SO_3K\,?]$, das sich leicht in kochendem Wasser, aber nur mäfsig in kaltem löst und in dunkelgelben Tafeln krystallisirt (ARMSTRONG, GRAHAM). — NH_4.

$C_{10}H_7SO_4$. Lange, flache Prismen; 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 3 Thle. Salz (MELDOLA, *Soc.* 39, 41). — $K.C_{10}H_7SO_4 + xH_2O$. Nadeln oder Blätter. Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. Verliert über Schwefelsäure alles Krystallwasser (E., M.). Wasserfrei; 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 2 Thle. (A., G.). — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Blättchen; leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol (S.). — $Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Silberglänzende Blättchen (S.). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol.

Aethyläthersulfonsäuren $C_{12}H_{12}SO_4 = C_2H_5O.C_{10}H_6.SO_3H$. 1. β-Aethyläthersulfonsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen gleicher Theile Aethylnaphtyläther und Vitriolöl (MAIKOPAR, *Z.* 1870, 366). — $K.C_{12}H_{11}SO_4 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln; in Wasser noch schwerer löslich als das Kaliumsalz.

2. Aethyläthersulfonsäure. *Darstellung.* Durch Behandeln von β-Naphtolsulfonsäure mit KOH und C_2H_5J (MAIKOPAR). — $K.C_{12}H_{11}SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

Sulfonaphtolätherphosphorsäure $C_{10}H_9PSO_7 = (OH)_2.PO.O.C_{10}H_6.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) PCl_5 auf 100°, Behandeln des Produktes erst mit kaltem und dann mit heifsem Wasser (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1482). Die freie Säure wird mit K_2CO_3 neutralisirt und zunächst die Salze der naphtolsulfonsauren Naphtolsulfonsäure und der β-Naphtolsulfonsäure entfernt. Die Mutterlauge zersetzt man mit H_2SO_4, filtrirt vom Kaliumsulfat ab, neutralisirt das Filtrat mit Baryt und kocht den Niederschlag mit Wasser aus. — Die Säure wird durch Kochen mit Alkali leicht in Phosphorsäure und β-Naphtolsulfonsäure zerlegt. — $Ba_3(C_{10}H_6PSO_7)_2$. Pulver, in Wasser sehr schwer löslich.

Aetherpyrophosphorsäuredinaphtolsulfonsäure $C_{20}H_{16}P_2S_2O_{13} = O[PO(OH).OC_{10}H_6.SO_3H]_2$. *Bildung* und *Darstellung.* Wie bei Sulfonaphtolätherphosphorsäure, nur wendet man gleiche Moleküle β-Naphtolsulfonsäuresalz und PCl_5 an und fällt schliefslich das erhaltene Barymsalz mit Alkohol (CLAUS, ZIMMERMANN). — $Ba_2.C_{20}H_{12}P_2S_2O_{13}$. Kleine Blättchen. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in Phosphorsäure und β-Naphtolsulfonsäure.

Naphtolsulfonsaure Naphtolsulfonsäure $C_{20}H_{14}S_2O_7 = OH.C_{10}H_6.SO_2.OC_{10}H_6.SO_3H$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erwärmen von (2 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) PCl_5 auf 100°, Behandeln des Produktes mit Aether und Waschen und Kochen der ätherischen Lösung mit Wasser (CLAUS, ZIMMERMANN, *B.* 14, 1481). — Gelatinöse Masse, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $OH.C_{10}H_6.SO_3.C_{10}H_6.SO_3K$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit K_2CO_3 erhalten. Krystallisirt aus Alkohol, worin es in der Hitze ziemlich löslich ist, in Blättchen; schwer löslich in Wasser. Wird von heifser Salzsäure nicht verändert, geht aber beim Kochen mit Kali in β-Naphtolsulfonsäure über.

Naphtolätherdisulfonsäure $C_{20}H_{14}S_2O_7 = O(C_{10}H_6.SO_3H)_2$. *Bildung.* Das Kaliumsalz $O(C_{10}H_6.SO_3K)_2$ entsteht beim Erhitzen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) PCl_5 auf 100°, Waschen des Produktes mit kaltem Wasser und Kochen des Rückstandes mit heifsem Wasser. Wird die wässerige Lösung mit K_2CO_3 neutralisirt, so krystallisirt zuerst naphtolsulfonsaures Naphtolsulfonsäuresalz aus. Die späteren Krystallisationen behandelt man mit Alkohol, wodurch nur das naphtolätherdisulfonsaure Salz gelöst wird (CLAUS, ZIMMERMANN). — $O(C_{10}H_6.SO_3K)_2$. Undeutliche, zweigartige Gebilde (aus Wasser). In Alkohol leicht löslich.

Tetraanhydronaphtolsulfonsäure $C_{40}H_{26}S_4O_{13} = O(C_{10}H_6.SO_2.O.C_{10}H_6.SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) β-naphtolsulfonsaurem Kalium mit (2 Mol.) PCl_5 auf 150°, Waschen des Produktes mit kaltem Wasser und Kochen des Rückstandes mit heifsem Wasser. Die freie Säure neutralisirt man mit K_2CO_3 (CLAUS, ZIMMERMANN). — Die freie Säure bildet Flocken, die sich zu einer weichen Masse zusammenballen. — $O(C_{10}H_6SO_2.O.C_{10}H_6.SO_3K)_2$. Gelatinöse Masse; scheidet sich aus Alkohol in kleinen, kugeligen Massen aus.

Blauer Farbstoff aus Naphtolsulfonsäure und Nitrosodimethylanilin: STEBBINS, *B.* 13, 2179.

Brom-β-Naphtolsulfonsäure $C_{10}H_7BrSO_4 = OH.C_{10}H_5Br.SO_3H$. *Bildung.* Man erhält das Kaliumsalz durch Eintragen der theoretischen Menge Brom in eine kaltgesättigte wässerige Lösung von β-Naphtol-β-Sulfonsäure (ARMSTRONG, GRAHAM, *Soc.* 39, 137). Aus Brom-β-Naphtol und $OH.SO_2Cl$ (ARMSTRONG, *B.* 15, 206). — Liefert bei der Oxydation Phtalsäure. — $K.C_{10}H_6BrSO_4 + 2H_2O$. Breite, durchsichtige Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,4 Thle. wasserfreies Salz. — $Ca(C_{10}H_6BrSO_4)_2 + xH_2O$. Sehr dünne Blättchen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und nicht viel mehr in kochendem.

Nitrosonaphtolsulfonsäure $C_{10}H_7NSO_5 = OH.C_{10}H_5(NO).SO_3H = C_6H_4.C_4H(NO_2).(OH)(SO_3H)$?. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. nitrosonaptholsulfonsaurem Ammoniak in 16—18 Thln. Wasser mit (1 Mol.) Natriumnitrit und fügt, unter Kühlung, koncentrirte Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzu. Die Lösung wird dann mit NH_3 übersättigt und mit $BaCl_2$ gefällt und der grüne Niederschlag mit kaltem und dann mit heifsem Wasser gewaschen (MELDOLA, *Soc.* 39, 41). — Orangefarbene, mikroskopische Krystallkörner, äufserst löslich in Wasser. Liefert, beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure oder $KMnO_4$, keine Phtalsäure. Versetzt man das Baryumsalz mit einer essigsauren Lösung von Phenolen (oder Basen), giebt etwas H_2SO_4 hinzu und erwärmt, so entstehen charakteristische (meist dunkelblaue) Färbungen. — $Mg.C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Dunkelorangefarbene Nadeln, mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Ba(C_{10}H_6NSO_5)_2 + H_2O$. Wird durch Uebergiefsen des zweibasischen Salzes mit verdünnter Salzsäure erhalten. — Lange, orangefarbene, goldglänzende Büschel flacher Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 30° 2 Thle. Salz. — $Ba.C_{10}H_5NSO_5 + 2H_2O$. Wird durch Fällen der Säure mit NH_3 und $BaCl_2$ erhalten. — Grüne, mikroskopische Nadeln. Verliert erst bei 240—250° alles Krystallwasser. — $Zn.C_{10}H_5NSO_5 + 3H_2O$. Grofse, orangefarbene Schuppen, mit dunkelgrünem Reflex; mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Ockerfarbene Nadelchen, unlöslich in siedendem Wasser. — $Ag.NH_4.C_{10}H_5NSO_5 + (NH_4)_2.C_{10}H_5NSO_5 + H_2O$. Niederschlag, aus dunkelgrünen, mikroskopischen Nadeln bestehend.

Amidonaphtolsulfonsäuren $C_{10}H_9NSO_4 = OH.C_6H_5(NH_2).SO_3H$. 1. Säure aus Nitrosonaphtolsulfonsäure. *Darstellung.* Durch Kochen von Nitrosonaphtolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (MELDOLA). — Lange, farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Bräunt sich an der Luft.

2. Säure aus Benzoëazonaphtolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Benzoësäureazo-β-Naphtolsulfonsäure mit wässerigem Schwefelammonium (GRIESS, *B.* 14, 2042). $CO_2H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H + 2H_2S = CO_2H.C_6H_4.NH_2 + NH_2.C_{10}H_5(OH).SO_3H + S_2$. — Grauweifse Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kochendem Wasser und noch schwerer in Alkohol. Unlöslich in Aether.

Naphtylschwefelsäure $C_{10}H_8SO_4 = C_{10}H_7.OSO_2.OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (1 Mol.) $OH.SO_2Cl$ auf eine Lösung von Naphtol in CS_2. Erhitzt man die Lösung, so wandelt sich die gebildete Naphtylschwefelsäure in die isomere Naphtol-β-Sulfonsäure um (ARMSTRONG, *B.* 15, 204). Wendet man 2 Mol. $OH.SO_2Cl$ an, so wird, wie es scheint, eine Naphtoldisulfonsäure gebildet. Entsteht, neben 2 isomeren Naphtolsulfonsäuren, beim Auflösen von β-Naphtol in überschüssiger, stets kalt gehaltener Schwefelsäure (ARMSTRONG, *B.* 15, 202, 207). Entsteht ausschliefslich beim Auflösen von 1 Thl. β-Naphtol in $1^1/_2$—2 Thln. Vitriolöl, unter Abkühlen (NIETZKI, *B.* 15, 305). — Das Natriumsalz krystallisirt in feinen Blättchen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol; aus der wässerigen Lösung wird es durch NaCl gefällt. Sehr beständig gegen Alkalilösungen. Zerfällt, beim Kochen mit Mineralsäuren, in β-Naphtol und $NaHSO_4$. Das trockne Salz entwickelt, beim Erhitzen mit β-Naphtol auf 180—200°, Dinaphtyläther $(C_{10}H_7)_2O$ (Schmelzp.: 105°). Verbindet sich nicht mit Diazobenzol (N.). — Das Kaliumsalz löst sich sehr leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Schuppen. Mit 3 Mol. PCl_5 liefert es Chlornaphtalin und etwas Dichlornaphtalin. Durch Bromwasser wird Bromnaphtol (Schmelzp.: 84°) ausgeschieden. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erhält man Dinitronaphtol (A.).

Naphtoldisulfosäuren $C_{10}H_8S_2O_7 = OH.C_{10}H_5(SO_3H)_2$ (GRIESS, *B.* 13, 1956). *Darstellung.* Man erwärmt β-Naphtol mit 2—3 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 100 bis 110° und neutralisirt die Lösung mit $BaCO_3$. Es scheidet sich zunächst das Baryumsalz der Monosulfonsäure ab; das Filtrat wird eingedampft und stehen gelassen, bis die gallertartige Masse der Disulfonsäuresalze krystallinisch geworden ist. Dann wird dem Gemisch, durch kaltes Wasser, das Salz der β-Disulfonsäure entzogen, während das α-Salz ungelöst bleibt.

1. α-Disulfonsäure. Zerfliefsliche, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Verbindet sich mit Diazokörpern zu rothen Farbstoffen. Verhalten gegen Tetrazodiphenylsalze: G. SCHULTZ, *B.* 17, 461. — Die Salze zeigen, in wässeriger Lösung, eine blaugrüne Fluorescenz, namentlich auf Zusatz von NH_3. — Das Natriumsalz krystallisirt in Warzen; es löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, gar nicht in Alkohol. — $Ba.C_{10}H_6S_2O_7 + 6H_2O$. Nadeln; ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem, fast unlöslich in Alkohol.

2. β-Disulfonsäure. Gleicht ganz der α-Säure. Beim Erhitzen von 1 Mol. des Natriumsalzes mit 5 Mol. PCl_5 auf 210° entsteht Dichlor-β-Naphtol (Schmelzp.: 125°) und Trichlornaphtalin (Schmelzp.: 90°) (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 3173). — Das Natriumsalz

krystallisirt in rhombischen Täfelchen oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in wässerigem Alkohol (das α-Salz ist darin unlöslich). — $Ba.C_{10}H_6S_2O_7 + 8H_2O$. Sehr kleine Prismen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer selbst in stark verdünntem Alkohol.

3. Eine dritte Disulfonsäure entsteht bei der Einwirkung von $OH.SO_2Cl$ auf β-Naphtol (ARMSTRONG, *B.* 15, 204). — Das Baryumsalz krystallisirt in grofsen Prismen.

Amidonaphtol-α-Disulfosäure $C_{10}H_9NS_2O_7 + 3H_2O = NH_2.C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Benzoësäureazo-β-Naphtol-α-Disulfonsäure mit wässerigem Schwefelammonium (GRIESS, *B.* 14, 2042). — Schmutzigweifse, kleine, schmale Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und ziemlich leicht in verdünntem Weingeist.

Naphtoltrisulfonsäure $C_{10}H_8S_3O_{10} = OH.C_{10}H_4(SO_3H)_3$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Naphtol mit 2 Thln. Vitriolöl auf 70—80°, giebt dann noch 2 Thle. H_2SO_4 hinzu und erhitzt längere Zeit auf 120°. Endlich fügt man 2 Thle. Pyroschwefelsäure (mit 40% Anhydrid) hinzu und erwärmt längere Zeit auf 150° (LEWINSTEIN, *B.* 16, 462; vgl. LIMPACH, *B.* 16, 726).

2. Phenole $C_{12}H_{12}O$.

1. **Dimethylnaphtol** $(CH_3)_2.C_{10}H_5.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von santoniger oder isosantoniger Säure mit 3 Thln. $Ba(OH)_2$ oberhalb 360° (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* 12, 406). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht und aus der Lösung durch CO_2 das freie Phenol gefällt. In der Flüssigkeit bleibt isosantonige Säure gelöst. Entsteht auch, neben Dimethylnaphtalin, beim Destilliren santoniger Säure über Zinkstaub. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 135—136°. Sublimirt schon bei 100°. Destillirt unter schwachem Druck. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure einen in rhombischen Tafeln krystallisirenden Körper $C_{12}H_{12}O_2$, der bei 104—105° schmilzt, sich nicht in Kali löst und beim Kochen mit HJ und Phosphor in Dimethylnaphthol zurückverwandelt wird. Wird aus der Lösung in Alkalien durch CO_2 gefällt. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Dimethylnaphtalin $C_{12}H_{12}$ und etwas Naphtalin.

Methyläther $C_{13}H_{14}O = CH_3O.C_{12}H_{11}$. Prismen. Schmelzp.: 68° (C., C.)

Aethyläther $C_{14}H_{16}O = C_2H_5O.C_{12}H_{11}$. Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch.

Acetat $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{12}H_{11}$. Blättchen. Schmelzp.: 77—78° (C., C.)

2. **Aethylnaphtol** $C_2H_5.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Aethylnaphtalinsulfonsäure (das Aethylnaphtalin aus Naphtalin und C_2H_5Cl bereitet) mit Kali (MARCHETTI, *G.* 11, 442). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 98°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

3. Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$ — s. Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$.

F. Phenole $C_nH_{2n-14}O$.

1. Phenole $C_{12}H_{10}O = C_6H_5.C_6H_4.OH$.

1. **Oxydiphenyl** (p-Derivat?). *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. diphenylsulfonsaurem Kalium $C_6H_5.C_6H_4.SO_3K$ mit 3 Thln. KOH (LATSCHINOW, *Ж.* 5, 52). — Seideglänzende Nadeln oder schmale Blättchen (aus Alkohol von 40%). Schmelzp.: 164—165°; Siedep.: 305—308°. Verflüchtigt sich ziemlich schwer mit Wasserdämpfen. Ist in der Kälte geruchlos. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in heifsem Ammoniak und Alkalicarbonaten, doch wird diesen Lösungen, durch Aether, alles Oxydiphenyl entzogen. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

Benzoat $C_{19}H_{14}O_2 = C_7H_5O_2.C_{12}H_9$. Tafeln (aus Toluol-Alkohol). Schmelp.: 152° (LATSCHINOW). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in kochendem Toluol.

Nitrooxydiphenyl $C_{12}H_9NO_3 = C_{12}H_9(NO_2)O$. *Darstellung.* Man übergiefst 3 Thle. Oxydiphenyl mit 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) und destillirt das gebildete Produkt mit Wasser. Nitrooxydiphenyl verflüchtigt sich, während Dinitrooxydiphenyl zurückbleibt (LATSCHINOW). — Grofse, citronengelbe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 67°. Sublimirt leicht. Leicht löslich in Aether. Sehr schwache Säure; die Alkalisalze sind roth und verlieren beim Erwärmen, auch schon beim Lösen in Wasser, einen Theil ihrer Säure.

Dinitrooxydiphenyl $C_{12}H_8N_2O_5 = C_{12}H_8(NO_2)_2O$. *Darstellung.* Siehe Nitrooxydiphenyl. — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Ziemlich schwer

löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $K.C_{12}H_7N_2O_5 + 2H_2O$. Ring- oder lockenförmig gewundene Blättchen; schwer löslich in Wasser.

Diphenylmercaptan $C_{12}H_{10}S = C_{12}H_9.SH$. *Darstellung.* Durch Reduktion von Diphenylsulfonsäurechlorid $C_{12}H_9.SO_2Cl$ mit Sn und HCl (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 386). — Weiſse Masse. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzp.: 110—111°. Löslich in Alkohol und Aether, leichter in CS_2 und Benzol. — $Pb(C_{12}H_9S)_2$. Dunkelrothbrauner, mikrokrystallinischer Niederschlag.

Diphenylsulfid $C_{24}H_{18}S = (C_{12}H_9)_2S$. *Darstellung.* Durch Destillation von Bleidiphenylmercaptid $Pb(C_{12}H_9S)_2$ (GABRIEL, DEUTSCH). — Groſse Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—172°. Mäſsig löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, CS_2, Benzol.

Diphenyldisulfid $C_{24}H_{18}S_2 = (C_{12}H_9)_2S_2$. *Darstellung.* Durch Oxydation von Diphenylmercaptan an der Luft, oder rascher durch Erwärmen desselben mit verdünnter Salpetersäure (GABRIEL, DEUTSCH). — Flache Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 148—150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und CS_2, schwieriger in Aether und Eisessig. Unlöslich in Alkalien (Unterschied von Diphenylmercaptan).

Diphenylsulfon $C_{12}H_8.SO_2$ — siehe Diphenyl $C_{12}H_{10}$ S. 164.

Diphenylmonosulfacetsäure $C_{14}H_{12}SO_2 = C_{12}H_9S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen der Lösungen von Diphenylmercaptan und Chloressigsäure in Natronlauge (GABRIEL, DEUTSCH). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in CS_2, Benzol und Aether.

Oxydiphenylsulfonsäure $C_{12}H_{10}SO_4 = OH.C_{12}H_8.SO_3H$. *Darstellung.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 1 Thl. Oxydiphenyl mit 3 Thln. Vitriolöl entsteht viel Oxydiphenyldisulfonsäure, neben einer kleineren Menge der Monosulfonsäure. Man entfernt den gröſsten Theil der freien Schwefelsäure durch $BaCO_3$ oder $PbCO_3$ und neutralisirt dann mit K_2CO_3. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst das Salz der Monosulfonsäure. Letztere Säure entsteht auch beim Schmelzen von Diphenyldisulfonsäure mit Kali (LATSCHINOW, *Ж.* 5, 54). — Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser und absolutem Alkohol, etwas leichter in Alkohol von 40%. Das K-, Ca- und Ba-Salz scheiden sich in Nadeln, Blättchen oder gelatinösen Massen aus. Die Säure bildet sehr leicht basische Salze $C_{12}H_8SO_4.Mé_2$, die in Wasser ganz unlöslich sind. Mit Eisenchlorid geben die Salze keine Färbung. — $K.C_{12}H_9SO_4 + H_2O$. Blättchen. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in das disulfonsaure Salz und Oxydiphenyl. $2K.C_{12}H_9SO_4 = K_2.C_{12}H_8S_2O_7 + C_{12}H_9(OH)$. — $Ca(C_{12}H_9SO_4)_2 + 3H_2O$. Warzen. — $Ba(C_{12}H_9SO_4)_2 + H_2O$. Haarfeine Nadeln. — $Cu(C_{12}H_9SO_4)_2 + 2K.C_{12}H_9SO_4 + 6H_2O$. Hellgrüne, dünne Blättchen. Wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit $CuSO_4$ dargestellt.

Oxydiphenyldisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_7 = OH.C_{12}H_7(SO_3H)_2$. *Bildung* und *Darstellung* — siehe die Monosulfonsäure. Bildet sich auch beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Monosulfonsäure (s. d.) (LATSCHINOW, *Ж.* 5, 58). — Das Kaliumsalz giebt mit Eisenchlorid eine intensive blaue Färbung (Unterschied von der Monosulfonsäure). Es wird durch Kalk-, Baryt-, Blei- und Kupfersalze nicht gefällt, erst auf Zusatz von NH_3 erhält man Niederschläge von basischen Salzen. — $K_2.C_{12}H_8S_2O_7 + 1^1/_2H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar.

2. **p-Oxydiphenyl.** *Bildung.* Beim Versetzen von p-Amidodiphenylsulfat $(NH_2.C_{12}H_9)_2.H_2SO_4$ mit Kaliumnitrit (HÜBNER, *A.* 209, 348). — Blättchen. Schmelzp.: 151—152°. Sublimirbar und mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, löslich in kaltem Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe.

Nitrooxydiphenyl $C_{12}H_9NO_3 = C_6H_4(NO_2).C_6H_4.OH$. 1. o-Nitroderivat (OH : NO_2 = 4 : 2¹). *Bildung.* Aus Isoamidonitrodiphenyl und salpetriger Säure (SCHULTZ, STRASSER, SCHMIDT, *A.* 207, 351). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 138°.

2. p-Nitroderivat (OH : NO_2 = 4 : 4¹). *Bildung.* Durch Austausch von NH_2 gegen OH in Amidonitrodiphenyl (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 347). — Nadeln. Schmelzp.: 170°.

Acetyl-p-Amido-p-Nitrooxydiphenyl $C_{14}H_{12}N_2O_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_6H_3(NO_2).OH$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 264° (SCHMIDT, SCHULTZ).

Amidodiphenylmercaptan $C_{12}H_{11}NS = NH_2.C_{12}H_8.SH$. *Bildung.* Durch Kochen von p-Nitrodiphenylsulfonsäurechlorid mit Sn und HCl (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1410). — Scheint sehr unbeständig zu sein. — $C_{12}H_{11}NS.HCl$. Kleine Blättchen. Wird durch Wasser, unter Abscheidung einer amorphen Masse, zersetzt.

Amidodiphenylsulfacetsäure $C_{14}H_{13}NSO_2 = NH_2.C_{13}H_8S.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkalischen Lösung von Amidodiphenylmercaptan mit chloressigsaurem Alkali (GABRIEL, DAMBERGIS). — Körnig-krystallinische Masse. Schmilzt oberhalb 200°. Schwer löslich in heiſsem Wasser.

2. Benzylphenole $C_{13}H_{12}O = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$.

1. o-Derivat (?). *Bildung.* Ist ein Nebenprodukt von der Darstellung des

p-Benzylphenols (s. d.) und findet sich in den alkoholischen Mutterlaugen von diesem (RENNIE, *Soc.* 49, 406).

Dinitrobenzylphenol $C_{13}H_{11}N_2O_5 = C_{13}H_9(NO_2)_2.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Benzylphenolsulfonsäure mit verdünnter HNO_3 (RENNIE, *Soc.* 49, 408). — Hellgelbe Rosetten aus (Alkohol). Schmelzp.: 81—82°. — K.Ā + H_2O. Hellorangefarbene Nadeln. — Ba.Ā$_2$. Dunkelgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser.

Bromnitrobenzylphenol $C_{13}H_{10}BrNO_3 = C_{13}H_9Br(NO_2).OH$. *Bildung.* Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von nitro-o-benzylphenolsulfonsaurem Kalium mit Brom (RENNIE, *Soc.* 49, 410). — Strohgelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 105—110°. — K.Ā.

Benzylphenolsulfonsäure $C_{13}H_{12}SO_4 = OH.C_{13}H_{10}.SO_3H$. *Darstellung.* Man löst das rohe o-Benzylphenol in Vitriolöl, erwärmt einige Stunden lang, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. Aus der Lösung wird, durch Aetzbaryt, die Sulfonsäure des p-Benzylphenols, als basisches Baryumsalz, ausgefällt (RENNIE, *Soc.* 49, 406). — K.Ā + $2^1/_2H_2O$. Nadeln.

Brombenzylphenolsulfonsäure $C_{13}H_{11}BrSO_4 = OH.C_{13}H_9Br.SO_3H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer abgekühlten, wässerigen Lösung von 6 Thln. o-benzylphenolsulfonsaurem Kalium mit 3,5 Thln. Brom (RENNIE, *Soc.* 49, 409). — K.Ā. Glänzende Prismen.

Nitrobenzylphenolsulfonsäure $C_{13}H_{11}NSO_6 = OH.C_{13}H_9(NO_2).SO_3H$. *Bildung.* Beim Vermischen von o-Benzylphenolsulfonsäure mit verdünnter HNO_3 (RENNIE, *Soc.* 49, 408). — K.Ā. Hellgelbe Schuppen.

2. p-Derivat. *Bildung.* Durch Erhitzen von Phenol mit Benzylchlorid und Zink (PATERNÒ, *G.* 2, 2; 3, 121). Beim Behandeln eines Gemenges von Phenol, Benzylalkohol und Essigsäure mit Vitriolöl (PATERNÒ, FILETI, *G.* 5, 382). Beim Erwärmen eines Gemenges von Phenol und Benzylalkohol mit $ZnCl_2$ (LIEBMANN, *B.* 14, 1844). Das Acetat entsteht beim Versetzen eines Gemenges von Phenylacetat und Benzylchlorid mit Chloraluminium (PERKIN, HODGKINSON, *Soc.* 37, 723). Beim Behandeln von p-Amidodiphenylmethan $NH_2.C_6H_4.CH_2.C_6H_5$ mit salpetriger Säure (BASLER, *B.* 16, 2719). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84° (PATERNÒ; RENNIE, *Soc.* 41, 34); 81,5° (BASLER). Siedep.: 175—180° bei 4—5 mm (P.). Schmelzp.: 80—81°; Siedep.: 320—322° (PERKIN, HODGKINSON). Siedet nur im Kohlensäurestrome ganz unzersetzt bei 325—330° (LIEBMANN, *B.* 15, 152). Löst sich in fixen Alkalien, aber nicht in NH_3. Zerfällt, bei der Destillation mit P_2O_5, in Benzol, Phenol und Anthracen. $2C_{13}H_{12}O = C_6H_6 + C_6H_6O + C_{14}H_{10} + H_2O$ (PATERNÒ, FILETI, *G.* 3, 252).

Methyläther $C_{14}H_{14}O = CH_3O.C_{13}H_{11}$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemenges von Anisol und Benzylchlorid mit Zink (PATERNÒ, *G.* 1, 589). — Flüssig. Siedep.: 305°; 177° bei 10 mm; 155° bei 4 mm (PATERNÒ, *G.* 2, 5). Zerfällt, beim Erhitzen mit HJ, in CH_3J und Benzylphenol. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure und mit alkalischer Chamäleonlösung ein krystallisirtes Keton $CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_5$ (RENNIE, *Soc.* 41, 37, 227).

Phosphat $C_{39}H_{33}PO_4 = (C_{13}H_{11})_3PO_4$. *Bildung.* Aus Benzylphenol und PCl_5 (PATERNÒ, FILETI, *G.* 3, 125). — Krystalle. Schmelzp.: 93—94°. Wenig löslich in Aether, leichter in $CHCl_3$ und Alkohol.

Acetat $C_{15}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 317° (kor.); spec. Gew. = 1,1043 bei 16° (PATERNÒ, FILETI).

Benzylphenoxylessigsäure $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Versetzen eines Gemisches von Benzylphenol und Chloressigsäure mit Kalilauge spec. Gew. = 1,35 (MAZZARA, *G.* 11, 437). Man digerirt einige Zeit, säuert die Lösung an und entzieht dem Niederschlage, durch Ammoniumcarbonat, die gebildete Säure. — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 100°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether.

Benzylphenol-α-Propionsäure $C_{16}H_{16}O_3 = C_{13}H_{11}O.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus Benzylphenol, (1 Mol.) Kali und (1 Mol.) α-chlorpropionsaurem Kalium (MAZZARA, *G.* 12, 262). — Kleine, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 100—102°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — Ba.Ā$_2$ + H_2O. Flockiger Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend. Schmilzt in kochendem Wasser. — Pb.Ā$_2$ + $^1/_2H_2O$. Flockiger Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird in kochendem Wasser teigig.

Dibrombenzylphenol $C_{13}H_9Br_2.OH$(?). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzylphenol (in CS_2 gelöst) mit überschüssigem Brom (PATERNÒ, FILETI, *G.* 3, 254). — Amorph. Schmelzp.: 175°. Löslich in $CHCl_3$ und CS_2, unlöslich in Alkohol und Aether.

o-**Nitrobenzylphenol** $C_{13}H_{11}NO_3 = C_6H_5.CH_2.C_6H_3(NO_2).OH$ ($CH_2 : NO_2 : OH = 1 : 3 : 4$). *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von (1 Mol.) koncentrirter Salpetersäure in eine kalt gehaltene, eisessigsaure Lösung von Benzylphenol (RENNIE, *Soc.* 41, 221). — Gold-

gelbe Prismen. Schmelzp.: 74—75°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — K.Ā + ½H_2O. Ziegelrothe, lange Nadeln.

Dinitrobenzylphenol $C_{13}H_{10}N_2O_5 = C_6H_5.CH_2.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Nitrobenzylphenol mit dem gleichen Volumen koncentrirter HNO_3 und erwärmt (RENNIE). Entsteht auch beim Erwärmen von p-Benzylphenolsulfonsäure mit verdünnter HNO_3 (RENNIE, *Soc.* 49, 406). — Schmelzp.: 87—88°. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure. Beim Kochen mit verdünnter HNO_3 entstehen das Trinitroderivat und Pikrinsäure. — K.Ā (bei 100°). Orangefarbene Nadeln. — Ba.$Ā_2$. Schwer löslich in kochendem Wasser und daraus in gelben Prismen krystallisirend.

Trinitrobenzylphenol $C_{13}H_9N_3O_7 = C_6H_4(NO_2).CH_2.C_6H_2(NO_2)_2.OH$ ($OH : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6 : 4^1$)(?). *Darstellung.* Man lässt die Lösung von benzylphenolsulfonsaurem Alkalisalz in überschüssiger, roher Salpetersäure einige Stunden stehen, fällt dann mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (RENNIE, *B.* 41, 361). — Feine, blassgelbe, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 148°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, mäfsig in kochendem. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, p-Nitrobenzoësäure (R., *Soc.* 41, 223). — $K.C_{13}H_8N_3O_7$. Kleine, orangerothe Nadeln.

Bromnitrobenzylphenol $C_{13}H_{10}BrNO_3 = C_6H_5.CH_2.C_6H_2Br(NO_2).OH$ ($CH_2 : Br : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Nitriren von gebromtem Benzylphenol; beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Nitrobenzylphenol oder von nitrobenzylphenolsulfonsaurem Kalium mit Brom; beim Eintragen von brombenzylphenolsulfonsaurem Kalium in HNO_3 (RENNIE, *Soc.* 41, 223). — Glänzende, gelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Liefert, beim Erwärmen mit Essigsäure und HNO_3, o-Brom-(a)-m-Dinitrophenol (Schmelzp.: 118°). — K.Ā (bis 110°). Rothe Schuppen.

o-Amido-p-Benzylphenol $C_{13}H_{13}NO = C_6H_5.CH_2.C_6H_3(NH_2).OH$. *Darstellung.* Aus o-Nitrobenzylphenol mit Zinn und Salzsäure (RENNIE, *Soc.* 41, 221). — Schuppen. — $C_{13}H_{13}NO.HCl$.

Benzylphenolsulfonsäure $C_{13}H_{12}SO_4 = C_{13}H_{10}(OH).SO_3H$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Benzylphenol in (etwas mehr als 1 Mol.) Vitriolöl, kurzes Erwärmen der Lösung auf 100° und Verdünnen mit Wasser. Durch Aether wird freies Benzylphenol entfernt und die Lösung mit NH_3 gesättigt (RENNIE). — Hält Krystallwasser (R., *Soc.* 41, 220). Die Säure und ihre Salze werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. Die Salze sind meist wenig löslich in Wasser. — $NH_4.C_{13}H_{11}SO_4 + H_2O$. Feine Nadeln. — K.Ā. — $Ba(C_{13}H_{11}SO_4)_2 + H_2O$. Wird durch Fällen der Alkalisalze mit $BaCl_2$ bereitet. Moosförmige Krystalle. Giebt mit NH_3 und $BaCl_2$ das basische Salz $Ba.C_{13}H_{10}SO_4$, das kleine glänzende Krystalle bildet und in Wasser fast unlöslich ist.

Benzylphenoldisulfonsäure $C_{13}H_9(OH)(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Benzylphenol mit 1½ Thln. Vitriolöl (PATERNÒ, FILETI, *G.* 3, 126). — Die Säure und ihre Salze sind amorph.

Brombenzylphenolsulfonsäure $C_{13}H_{11}BrSO_4 = C_{13}H_9Br(OH).SO_3H$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von benzylphenolsulfonsaurem Kalium mit (1 Mol.) Brom (RENNIE, *Soc.* 41, 35). — $K.C_{13}H_{10}BrSO_4$. Glänzende Schuppen.

Nitrobenzylphenolsulfonsäure $C_{13}H_{11}NSO_6 = C_{13}H_9(NO_2)(OH).SO_3H$. *Darstellung.* Man trägt feingepulvertes benzylphenolsulfonsaures Kalium in ein Gemisch gleicher Volume Wasser und koncentrirter Salpetersäure ein (RENNIE). — $K.C_{13}H_{10}NSO_6$. Gelbe Krystalle, wenig löslich in Wasser.

3. Phenole $C_{14}H_{14}O$.

1. **p-Benzylkresol** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Kresol mit Zink (PATERNÒ, MAZZARA, *G.* 8, 303). — Flüssig. Siedep.: 240° bei 40 mm.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{13}$. Siedep.: 245° bei 40 mm (P., M.).

Benzylkresoxylessigsäure $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)O.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Benzylkresol, Chloressigsäure und Kalilauge (MAZZARA, *G.* 11, 438). — Warzenförmig gruppirte Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 109—111°. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether.

p-Benzylkresol-α-Propionsäure $C_{17}H_{18}O_3 = C_{14}H_{13}.O.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Benzylkresol, Kali und α-chlorpropionsaurem Kalium (MAZZARA, *G.* 12, 264). — Kleine Krystalle (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 115°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. — Pb.$Ā_2$ + ½H_2O. Sehr wenig löslich in Wasser. Erweicht in kochendem Wasser.

2. **Tolylphenol** $CH_3.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.OH$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenol

mit ω-Chlorxylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Zinkpulver (MAZZARA, *G.* 9, 422). — Flüssig. Siedep.: 250—255° bei 8—10 mm. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{13}$. Siedep.: 250° bei 9 mm (M.).

3. **Oxydibenzyl** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$.

Oxydibenzylsulfonsäure $OH.C_{14}H_{12}.SO_3H$ entsteht beim Schmelzen von Dibenzyldisulfonsäure mit Kali bei niedriger Temperatur (KADE, *B.* 7, 239). — Feine Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Dioxydibenzyl.

4. **Cuminylphenol** $C_{16}H_{18}O = C_3H_7.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemenges von Phenol und Cuminalkohol $C_{10}H_{14}O$ mit Eisessig und Schwefelsäure (PATERNÒ, FILETI, *G.* 5, 383). — Oel. Siedep.: 300° bei 60 mm.

5. **Benzylthymol** $C_{17}H_{20}O = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(CH_2.C_6H_5).OH$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibenzylthymol, beim Erwärmen von 70 g Thymol mit 70 g Benzylchlorid und 10—15 g Zinkfeilspänen (MAZZARA, *G.* 11, 347). Das Produkt wird im Vakuum destillirt und der bei 240—260° bei 8 mm siedende Antheil wiederholt, im Vakuum, fraktionnirt. — Oel; erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 255° bei 8 mm. Unlöslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbliche Färbung, die beim Kochen intensiv roth wird.

Acetat $C_{19}H_{22}O_2 = C_2H_3O_2.C_{17}H_{19}$. Flüssig. Siedep.: 245° bei 8 mm (M.).

G. Phenole $C_nH_{2n-16}O$.

1. **o-Oxystilben** $C_{14}H_{12}O = OH.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Salicylaldehyd und α-Toluylsäure mit Natriumacetat auf 200° (MICHAEL, *Am.* 1, 315). $OH.C_6H_4.CHO + C_6H_5.CH_2.CO_2H = C_{14}H_{12}O + CO_2 + H_2O$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—136°. Fast unlöslich selbst in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem.

Methyläther $C_{15}H_{14}O = CH_3.OC_{14}H_{11}$. *Bildung.* Ensteht, neben CO_2, beim Erhitzen von p-Methoxylphenylzimmtsäure $CH_3O.C_{14}H_{10}.CO_2H$ (OGLIOLARO, *G.* 9, 536). — Dünne, glänzende Blättchen, die bei 136° schmelzen und unzersetzt destilliren. Löslich in Aether und Alkohol.

2. **p-Isopropyloxystilben** $C_{17}H_{20}O = (CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.OH$.

Methyläther $C_{18}H_{20}O = C_{17}H_{17}O.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Isopropylphenyl-m-Cumarsäure (MAGNANIMI, *G.* 15, 513). $C_3H_7.C_6H_4.C(CO_2H):CH.C_6H_4.OCH_3 = C_{17}H_{17}O.CH_3 + CO_2$. — Perlmutterglänzende Schuppen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 151—152°.

H. Phenole $C_nH_{2n-18}O$.

1. **Phenole** $C_{14}H_{10}O$.

1. (m-)**Anthrol** $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_3(OH)$ (OH = 2). *Bildung.* Beim Schmelzen von Anthracensulfonsäure $C_{14}H_9.SO_3H$ (aus Anthrachinonsulfonsäure dargestellt) mit Kali (LIEBERMANN, *A.* 212, 49). Beim Kochen von Oxyanthrachinon mit starker Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (LIEBERMANN, *A.* 212, 26). — *Darstellung.* Das Schmelzen der Anthracensulfonsäure muss bei hoher Temperatur vorgenommen werden und wird unterbrochen, wenn eine Probe der Schmelze, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Säure, reichlich helle Flocken ausfallen lässt. Dann bringt man die Schmelze rasch zum Erstarren und übergiefst sie, unter Abkühlen, mit halbverdünnter Salzsäure. Das ausgefällte Anthrol wird aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (L.). — Helllederfarbige Blättchen oder Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Zersetzt sich bei 200°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Löst sich in Kalilauge und Barytwasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, aber nicht in NH_3. Die alkoholische Lösung fluorescirt röthlich violett und färbt sich mit Eisenchlorid nur etwas dunkler gelb. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe, beim Erwärmen wird die Lösung blau. In der eisessigsauren Lösung bringt eine kleine Menge rauchender Salpetersäure eine vorübergehende, charakteristische Grünfärbung hervor. Reducirt Silberlösung beim Erwärmen. Nimmt beim Schmelzen mit Kali keinen Sauerstoff auf. Das Acetat geht beim Kochen mit CrO_3

und Essigsäure in m-Oxyanthrachinonacetat über. Liefert, beim Erhitzen mit Acetamid auf 280°, Anthramin $C_{14}H_9.NH_2$. Die Alkyläther entstehen schon beim Kochen des Anthrols mit Alkoholen und HCl.

Methyläther $C_{15}H_{12}O = CH_3O.C_{14}H_9$. *Bildung.* Beim Kochen von Anthrol mit Holzgeist und Salzsäure (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1427). — Schmelzp.: 175—178°. Wird beim Kochen mit alkoholischem Kali sehr langsam zersetzt. Verkohlt beim Erhitzen mit 10procentiger Salzsäure gröfstentheils unter Bildung von etwas Anthrol.

Aethyläther $C_{16}H_{14}O = C_2H_5O.C_{14}H_9$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 145—146° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1427). Siedet fast unzersetzt. Alkoholisches Ammoniak wirkt bei 160° nicht ein.

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_9$. Mikroskopische Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 198° (LIEBERMANN). Schwer löslich in kaltem Eisessig, sehr leicht in Benzol.

Nitrosoanthron des Nitroanthrols $C_{14}H_8N_2O_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CH(NO)\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(NO_2).OH$ ($NO_2 : OH = 1 : 2$). **Methyläther** $C_{15}H_{10}N_2O_5 = CH_3O.OC_{14}H_7(NO_2)(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kalten eisessigsauren Lösung von Anthrolmethyläther mit abgeblasener, rauchender HNO_3 und Umkrystallisiren des gefällten Produktes aus Eisessig (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1430). — Gleicht dem Aethyläther.

Aethyläther $C_{16}H_{12}N_2O_5 = C_2H_5O.C_{14}H_7(NO_2)(NO)O$. *Darstellung.* Wie beim Methyläther (L., H.). — Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Wird bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig unlöslich. Unlöslich in Kalilauge. Unlöslich in kaltem Vitriolöl; löst sich darin in der Wärme mit Kirschfarbe (LIEBERMANN). Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3, Nitrooxyanthrachinonäthyläther $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(NO_2).OC_2H_5$. Bei der Reduktion mit Sn und HCl entsteht Amidoanthroläthyläther (?) (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 15, 1795).

Anthrolsulfonsäure $C_{14}H_{10}SO_4 = OH.C_{14}H_8.SO_3H$. *Bildung.* Beim Schmelzen von flavanthracendisulfonsaurem Natrium $C_{14}H_8(SO_3Na)_2$ mit 3—4 Thln. KOH, bis die Masse dünnflüssig wird (SCHÜLER, *B.* 15, 1808). — Das Natriumsalz ist ein gelbes Krystallpulver, das sich in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löst mit gelbgrüner Fluorescenz. Die saure Lösung fluorescirt bläulich. Giebt beim Schmelzen mit Kali Flavol $C_{14}H_8(OH)_2$. — $Ba(C_{14}H_9SO_4)_2$ (bei 140°). Niederschlag, aus gelben, stark metallglänzenden Blättchen bestehend.

α- und β-Anthrol (?). *Bildung.* Aus den beiden isomeren Anthracensulfonsäuren (erhalten durch Behandeln von Anthracen mit Schwefelsäure) sollen nach LINKE (*J. pr.* [2] 11, 227), durch Schmelzen mit Kali, zwei isomere Anthrole entstehen.

α-Anthrol krystallisirt (aus wässerigem Alkohol) in hellgelben Nadeln, die sich bei 250° zersetzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in $CHCl_3$; unlöslich in Wasser. Oxydirt sich in alkalischer Lösung, oder mit Wasser bei Luftzutritt gekocht, zu einem dunkelblauen Körper.

β-Anthrol bildet gelbliche Säulen, die sich etwas schwerer in Alkohol und Aether lösen wie α-Anthrol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

2. **Phenanthrol** $C_{14}H_9.OH$. *Bildung.* Durch Schmelzen von α-(?)Phenanthrensulfonsäure mit Kali (REHS, *B.* 10, 1253). — Blau fluorescirende Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 112°. Etwas löslich in Wasser, schwer in Ligroïn, sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol.

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_9$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118° (R.).

2. Methanthrol $C_{15}H_{12}O$ s. Podocarpinsäure $C_{17}H_{22}O_3$.

Amidomethylanthranol $C_{15}H_{13}NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(CH_3).NH_2$. *Bildung.* Bei 1—2stündigem Erhitzen von Amidomethylanthrachinon $CH_3.C_{14}H_6O_2.NH_2$ (Schmelzp.: 202°) mit einem Gemisch aus 2 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und 1 Thl. rothem Phosphor (RÖMER, LINK, *B.* 16, 703). Man verdünnt mit Wasser und kocht das Ungelöste mit sehr verdünnter Salzsäure aus. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Sublimirt unter Zersetzung in rothen Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig; die Lösungen fluoresciren schwach. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farber, die beim Erwärmen purpurroth wird. Löslich in Kalilauge; die Lösung fluorescirt und scheidet an der Luft Amidomethylanthrachinon aus. — $C_{15}H_{13}NO.HCl + H_2O$. Fast weifse, glänzende Nadeln. Giebt an Wasser alle Säure ab.

Acetylderivat $C_{17}H_{15}NO_2 = C_{15}H_{12}NO.C_2H_3O$. Derbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 170° (R., L.). Sehr leicht löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz.

I. Phenole $C_nH_{2n-22}O$.

1. Phenole $C_{19}H_{16}O$.

1. o-**Diphenylkresol** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.OH$. **Diamidodiphenylkresol** $C_{19}H_{18}N_2O = OH.C_6H_4.CH(C_6H_4.NH_2)_2$. *Bildung.* Bei 30–40stündigem Erhitzen von 6 g Salicylaldehyd mit 14 g Anilinsulfat und 10 g $ZnCl_2$ auf 100—110° (Renouf, *B.* 16, 1307). Durch Destillation des Rohproduktes erst mit Wasser und dann mit Sodalösung werden überschüssiger Salicylaldehyd und Anilin entfernt. Die freie Base entzieht man dem Rückstand durch Aether, löst sie dann in Benzol und entfernt aus der Benzollösung, durch Ligroïn, zunächst Beimengungen. — Krystallisirt mit 1 Mol. Benzol in Nadeln.

Tetramethyldiamidodiphenylkresol $C_{23}H_{26}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Bei 7–8stündigem Erhitzen von 10 Thln. Salicylaldehyd mit 22—25 Thln. Dimethylanilin und 20 Thln. $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade (O. Fischer, *B.* 14, 2522). Das unangegriffene Dimethylanilin wird abdestillirt und der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Kaum löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Ligroïn, leicht in Benzol und in siedendem Alkohol. Wird, in schwach saurer Lösung, von MnO_2 oder PbO_2 in einen grünen Farbstoff (Salicylaldehydgrün) verwandelt. Verbindet sich mit Säuren und mit Basen.

Acetat $C_{25}H_{28}N_2O_2 = C_{23}H_{25}(C_2H_3O)N_2O$. Irisirende Blättchen. Schmelzp.: 144° (F.). Giebt bei der Oxydation einen grünen Farbstoff.

2. p-**Diphenylkresol** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.OH$. **Diamidodiphenylkresolmethyläther** $C_{20}H_{20}N_2O = (NH_2.C_6H_4)_2.CH.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Beim Schütteln von 50 g Anisaldehyd mit 45 g Anilin und 100 g Salzsäure (Mazzara, Possetto, *G.* 15, 57). — Scheidet sich aus der Lösung in Toluol, mit 1 Mol. Toluol, das bei 70° entweicht, in Krusten aus.

Tetramethyldiamidodiphenylkresol $C_{23}H_{26}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.OH$. *Darstellung.* Aus p-Oxybenzaldehyd, Dimethylanilin und $ZnCl_2$ wie bei der o-Verbindung (O. Fischer). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Färbt sich beim Schmelzen roth. Spurenweise löslich in Wasser, sehr schwer in Ligroïn, leicht in Benzol. Löst sich in sehr verdünnter Natronlauge; aus dieser Lösung wird durch koncentrirte Lauge das Natriumsalz gefällt. Kocht man die alkoholische Lösung des Tetramethyldiamidodiphenylkresols mit Chloranil, so färbt sie sich violettroth und auf Zusatz von Essigsäure oder sehr verdünnten Mineralsäuren intensiv grün. Die Lösung ist im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden rothviolett. Durch NH_3 wird die grüne Lösung wieder rothviolett.

Acetat $C_{25}H_{28}N_2O_2 = C_{23}H_{25}(C_2H_3O)N_2O$. Glänzende, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 146° (Fischer). Liefert bei der Oxydation einen grünen Farbstoff, dessen Lösungen keinen Dichroismus zeigen.

2. Dibenzylthymol $C_{24}H_{26}O = (C_6H_5.CH_2)_2.C_6H(CH_3)(C_3H_7).OH$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzylthymol $C_{17}H_{20}O$, beim Behandeln eines Gemenges von Phenol und Benzylchlorid mit Zinkfeilspänen (Mazzara, *G.* 11, 350). — *Darstellung.* Siehe Benzylthymol. Die Rückstände von der Darstellung des Benzylthymols werden im Kältegemisch zum Erstarren gebracht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Seideglänzende, prismatische Blättchen oder Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 76°; 112° (M., *G.* 11, 436). Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbliche Färbung, die beim Erhitzen intensiv roth wird.

Methyläther $C_{25}H_{28}O = CH_3O.C_{24}H_{25}$. Lange Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 89—90° (M., *G.* 11, 434).

Acetat $C_{26}H_{28}O_2 = C_2H_3O_2.C_{24}H_{25}$. Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—85° (M., *G.* 11, 349).

VII. Phenole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Im Folgenden sind nur diejenigen Phenole mit 2 Atomen Sauerstoff abgehandelt, welche zwei Hydroxylgruppen im aromatischen Kerne enthalten. Es sind also zweiwerthige Körper, die sich mit zwei Molekülen einer einbasischen Säure u. s. w. verbinden. Von einigen dieser Phenole sind einstweilen nur die Anhydride bekannt, entstanden durch Verlust von 1 H_2O aus dem Molekül des Phenols. Die betreffenden Körper sind bei den

entsprechenden Phenolen abgehandelt, z. B. das Phenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_{10}O$ bei den Phenolen $C_nH_{2n-20}O_2$; ebenso sind das Diphenylenoxyd $(C_6H_4)_2O$ und seine Derivate $C_{12}H_8S$, $C_{12}H_8S_2$ u. s. w. bei den Phenolen $C_nH_{2n-14}O_2$ beschrieben.

A. Phenole $C_nH_{2n-6}O_2 = C_nH_{2n-8}(OH)_2$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ können durch indirekte Oxydation der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ dargestellt werden, z. B. durch Schmelzen der Haloïdsubstitutionsprodukte oder der Sulfonsäuren dieser Phenole mit Kali. $C_6H_4Br(OH) + KOH = C_6H_4(OH)_2 + KBr$. Auch durch Behandeln der Amidoderivate der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ mit salpetriger Säure erhält man die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$. Diese Reaktion gelingt übrigens gut nur bei denjenigen Amidophenolen, in welchen die Amidogruppe zum Hydroxyl sich in der m-Stellung befindet (KNECHT, *A.* 215, 92). Schon bei den Amidophenolen, in welchen $OH:NH_2 = 1:4$ ist, gelingt die Reaktion schwer und bei den Amidophenolen mit $OH:NH_2 = 1:2$ gar nicht. Aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} gewinnt man die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ durch Schmelzen der Disulfonsäure oder der substituirten Monosulfonsäuren jener Kohlenwasserstoffe mit Kali. $C_6H_4(SO_3H)_2 + 2KHO = C_6H_4(OH)_2 + 2K_2SO_3$. — $C_6H_4Cl.SO_3K + 2KOH = C_6H_4(OH)_2 + K_2SO_3 + KCl$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ entstehen ferner bei der trockenen Destillation der einbasisch-dreiatomigen Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$. $(OH)_2.C_6H_3.CO_2H = C_6H_4(OH)_2 + CO_2$ und bei der Reduktion der Chinone $C_nH_{2n-8}O_2$ (mit schwefliger Säure u. s. w.). $C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_4(OH)_2$.

Die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ sind unzersetzt flüchtig und in Wasser meist bedeutend leichter löslich als die einatomigen Phenole. Sie verbinden sich, nach Art der Letzteren, mit Basen und mit Säuren. Auch durch Alkoholradikale können beide Hydroxylwasserstoffatome vertreten werden. Die Darstellung aller dieser Derivate erfolgt ganz wie bei den entsprechenden Derivaten der einatomigen Phenole. Die Bildung von Säureestern geschieht zweckmäfsig, wie bei den Phenolen, durch Uebergiefsen eines Gemenges der Oxyphenole und Säuren mit $POCl_3$. Ganz wie in den einatomigen Phenolen können auch in den zweiatomigen Phenolen die Hydroxyle gegen NH_2 ausgetauscht werden. Erhitzt man z. B. Resorcin (oder Hydrochinon) mit Anilin, unter Zusatz von $CaCl_2$ (oder $ZnCl_2$), so resultirt ein phenylirtes Amidophenol und bei überschüssigem Anilin ein diphenylirtes Phenylendiamin. I. $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_5.NH_2 = OH.C_6H_4.NH(C_6H_5) + H_2O$. — II. $C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_4(NH.C_6H_5)_2 + 2H_2O$.

Eigenthümlich ist das Verhalten der o- und m-Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ gegen Eisenchlorid. Dieses bewirkt in den Lösungen jener Oxyphenole charakteristische Färbungen (violett, grün ...). Das p-Oxyphenol $C_6H_4O_2$ wird von Eisenchlorid einfach zu Chinon $C_6H_4O_2$ oxydirt. Diese Reaktion kommt allen Oxyphenolen zu, welche durch Reduktion aus Chinonen entstehen. Es folgt daraus aber noch nicht, dass alle Oxyphenole, welche durch Eisenchlorid in Chinone übergeführt werden, zur p-Reihe gehören, da es augenscheinlich Chinone giebt, in welchen die Sauerstoffatome nicht die p-Stellung einnehmen. Die Oxyphenole, in welchen 1 Atom Wasserstoff durch ein (Alkohol-)Radikal vertreten ist, geben die gleiche Färbung wie die Stammsubstanz, sind aber beide Hydroxyle durch Radikale vertreten, so erzeugt Eisenchlorid keine Färbung mehr.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Resorcin m-$C_6H_4(OH)_2$ entsteht ein complicirtes Azoderivat, gebildet durch Substitution von Wasserstoff, in 3 Molekülen Resorcin, durch Stickstoff. Da auch Orcin $C_7H_8O_2$ die gleiche Reaktion zeigt, so scheint dies Verhalten für die m-Oxyphenole $C_nH_{2n-6}O_2$ charakteristisch zu sein. Bei der Einwirkung von wässeriger salpetriger Säure auf Resorcin oder Orcin entstehen Nitrosoderivate.

Gegen ein Gemenge von Aepfelsäure und Vitriolöl verhalten sich die Phenole $C_nH_{2n-6}O_2$ wie die Phenole $C_nH_{2n-6}O$ (s. Bd. I, 640; II, 418).

1. Phenole $C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2$.

1. **Brenzkatechin** (o-Dioxybenzol). *Vorkommen.* Normal im Pferdeharn als Brenzkatechinschwefelsäure; auch im Menschenharn (BAUMANN, *H.* 1, 244; *J. Th.* 1875, 134). Erscheint reichlicher im Harn nach Eingabe von Benzol (NENCKI, GIACOSA, *H.* 4, 335; SCHMIEDEBERG, *H.* 6, 189), Phenol oder phenolschwefelsaurem Kalium (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 3, 157). In den herbstlichen Blättern des wilden Weins (Ampelopsis hederacea *Mich.*) (GORUP, *B.* 4, 906); in verschiedenen Kinosorten (FLÜCKIGER, *B.* 5, 1). — *Bildung.* Beim Schmelzen von Jodphenol (aus Salicylsäure gewonnen) (LAUTEMANN, *A.* 120, 315), von o-Jodphenol (KÖRNER, *Z.* 1868, 322), o-Phenolsulfonsäure (KEKULÉ, *Z.*

1867, 643) mit Kali. Beim Schmelzen von o-Bromphenol mit Kali entstehen Resorcin und wenig Brenzkatechin; ebenso werden aus m-Bromphenol Brenzkatechin und Resorcin erhalten (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 364). Entsteht, neben Resorcin und Phloroglucin, beim Schmelzen von Phenol mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 419). Entsteht, neben Hydrochinon und Chinon, bei der Oxydation von Phenol durch H_2O_2 (MARTINON, *Bl.* 43, 157). Bei der trockenen Destillation von Moringerbsäure (WAGNER, *A.* 76, 351; 80, 316), Katechin (ZWENGER, *A.* 37, 327), des wässerigen Heidelbeerextraktes (von Vaccinium Myrtillus) und überhaupt der eisengrünenden Gerbstoffe, neben Hydrochinon (ULOTH, *A.* 111, 215). Protokatechusäure zerfällt bei der Destillation glatt in CO_2 und Brenzkatechin (STRECKER, *A.* 118, 285). Bei der trokenen Destillation des Holzes, daher im rohen Holzessig (PETTENKOFER, *J.* 1854, 651) zu 0,1—0,2 % (BUCHNER, *A.* 96, 188). Beim Erhitzen von Filtrirpapier, Stärke oder Rohrzucker mit Wasser auf 200—280° (HOPPE, *B.* 4, 15); von Piperonylsäure mit Wasser auf 210° (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 143). Beim Schmelzen von Guajakharz (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 352), von Benzoësäure (HL., B., *A.* 134, 282) mit Aetzkali oder der in Aether löslichen bituminösen Bestandtheile der Braunkohle (SCHINNERER, MORAWSKI, *B.* 5, 185) mit Aetznatron. Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzolhexachlorid (oder $C_6H_6.Br_6$) mit 50 Thln. Wasser auf 200°, neben a-$C_6H_3Cl_3$ und gechlorten Phenolen (resp. $C_6H_3Br_3$ und gebromten Phenolen) (MEUNIER, *A. ch.* [6] 10, 266). — *Darstellung.* Man leitet durch Guajakol (den bei 200—205° siedenden Antheil des rheinischen Buchenholzkreosotes), das auf 195—200° erhitzt ist, einen Strom Jodwasserstoffgas, fraktionnirt das Produkt und krystallisirt das Brenzkatechin aus Benzol um (BAEYER, *B.* 8, 153). — Man schmilzt o-Phenolsulfonsäure mit (24 Mol.) Kali bei 330—360° (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 308). — Breite Blätter (aus Benzol); prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 104° (FITTIG, MAGER, *B.* 8, 365). Siedep.: 240—245°. Spec. Gew. = 1,344 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Verbrennungswärme für 1 g = 6,075 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 304). Brenzkatechin zeigt eine viel kleinere Neutralisationswärme (durch NaOH) als Resorcin oder Hydrochinon, nämlich = 8,267 Cal.; verhält sich also wie ein einatomiges Phenol. Dabei entwickelt das erste Molekül NaOH 6,257 Cal., das zweite — 1,405 Cal. und das dritte — 0,605 Cal. (WERNER, *Ж.* 18, 28). Lösungswärme in Wasser = — 2,92 Cal. (WERNER). Wärmewirkung beim Behandeln mit Bromwasser: BERTHELOT, WERNER, *Bl.* 43, 544. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (EISSFELDT, *A.* 92, 103). Ziemlich leicht löslich in heifsem Toluol, weniger in kaltem (FITTIG, REMSEN). Löslich in kaltem Benzol (Trennung von Hydrochinon). Reducirt leicht die Lösung edler Metalle und scheidet aus FEHLING'scher Lösung, beim Erwärmen, Kupferoxydul ab. Alkalische Brenzkatechinlösungen bräunen sich rasch an der Luft (ZWENGER). Mit Bleizucker entsteht ein weifser Niederschlag (Unterschied von Hydrochinon, das durch Bleizucker nicht gefällt wird). Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Brenzkatechinlösung entsteht Carboxytartronsäure $C_4H_6O_8$. Liefert, beim Erhitzen mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser auf 140°, Protokatechusäure, neben etwas Brenzkatechin-o-Carbonsäure $C_7H_6O_4$. Verbindet sich mit o-Amidophenol, bei 270°, zu Phenazoxin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{O}>C_6H_4$. Beim Erhitzen mit o-Amidothiophenol auf 240° entsteht Thiodiphenylamin $C_{12}H_8S.NH$ (S. 518).

Reaktion auf Brenzkatechin. Eine wässerige Brenzkatechinlösung giebt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung schön violettroth wird (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 353). Am besten wendet man eine Lösung von 4 Thln. Eisenchlorid in 100 Thln. Wasser an und setzt später Natriumdicarbonat hinzu (EBSTEIN, MÜLLER, *Fr.* 15, 465).

Quantitative Bestimmung. Man fällt eine wässerige Lösung von Brenzkatechin mit einer koncentrirten Bleizuckerlösung, wäscht den Niederschlag von $C_6H_4O_2.Pb$ 5—6 mal mit Wasser, trocknet ihn dann bei 100° und wägt (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 320). — $Pb.C_6H_4O_2$. Weifser Niederschlag, kaum löslich in Wasser, leicht in Essigsäure (ZWENGER).

Methyläther (Guajakol) $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation des Guajakharzes (SOBRERO, *A.* 48, 19; DEVILLE, PELLETIER, *A.* 52, 403; VÖLCKEL, *A.* 89, 349). Im Buchholzkreosote (HLASIWETZ, *A.* 106, 362; GORUP, *A.* 143, 151). Beim Glühen von vanillinsaurem Calcium mit Kalkhydrat (TIEMANN, *B.* 8, 1123). Beim Erhitzen gleicher Moleküle Brenzkatechin, Aetzkali und methylschwefelsaurem Kalium auf 170—180° (GORUP, *A.* 147, 248). — *Darstellung.* Rohes Guajakol (Siedep.: 200 bis 205°) wird mit mäfsig starkem Ammoniak wiederholt durchgeschüttelt und dann fraktionnirt. Man löst es hierauf in dem gleichen Volumen Aether und giebt einen kleinen Ueberschuss einer sehr koncentrirten alkoholischen Kalilösung hinzu. Der Niederschlag wird mit Aether gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt (HLASIWETZ, *A.* 106, 365). — Flüssig. Siedep.: 200°; spec. Gew.

= 1,1171 bei 13° (HLASIWETZ). Riecht angenehm aromatisch (GORUP, *A.* 143, 152). Zerfällt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, in Methyljodid (H. MÜLLER, *J.* 1864, 525) und Brenzkatechin (GORUP, *A.* 143, 166). Auch beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Brenzkatechin (PROBST, *Z.* 1867, 280). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Anisol $C_6H_5.OCH_3$ (MARASSE, *A.* 152, 64). PCl_5 erzeugt o-Chloranisol $C_6H_4Cl.OCH_3$ (FISCHLI, *B.* 11, 1463). Liefert, beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat, keine gechlorten Chinone (MARASSE). Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung (GORUP, *A.* 147, 248). Verbindet sich mit Alkalien; die Salze sind sehr unbeständig, namentlich an der Luft. — $K.C_7H_7O_2 + C_7H_8O_2 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Kalium in, auf 90° erhitztes, Guajakol (GORUP, *A.* 143, 149). — Glänzende Prismen (aus absolutem Alkohol). Löst sich unter Zersetzung in Wasser. Völlig löslich in Alkohol, etwas schwerer in kaltem Aether. — $K.C_7H_7O_2 + 2H_2O$ (GORUP). — $C_7H_7O_2.Pb(OH)$. Flockiger Niederschlag (SOBRERO; VÖLCKEL).

Guajakolglykosid $C_{13}H_{18}O_7 = CH_3O.C_6H_4.O.C_6H_{11}O_5$. *Bildung.* Bei dreitägigem Stehen einer Lösung von trockenem Guajakolkalium und Acetochlorhydrose in absolutem Alkohol (MICHAEL, *Am.* 6, 339). $CH_3O.C_6H_4O.K + C_6H_7ClO_5(C_2H_3O)_4 + 4C_2H_6O = C_{13}H_{18}O_7 + KCl + 4C_2H_3O_2.C_2H_5$. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 156,5—157°. Schmeckt sehr bitter. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und heifsem Benzol, unlöslich in Aether. Wird durch Kalilauge und noch leichter durch verdünnte Säuren in Glykose und Guajakol zerlegt.

Dimethyläther (Veratrol) $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Glühen von Veratrinsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$ mit Baryt (MERCK, *A.* 108, 60; KOELLE, *A.* 159, 243). Aus Guajakolkalium und Methyljodid (MARASSE, *A.* 152, 74). — Flüssig. Erstarrt bei + 15° krystallinisch. Siedep.: 205—206° (MARASSE). Spec. Gew. = 1,086 bei 15° (MERCK).

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von Protokatechudiäthyläthersäure mit Kalk (KOELLE, *A.* 159, 246). — Flüssig.

Methyläthyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_2H_5$. *Darstellung.* Aus Guajakol, KOH und Aethyljodid (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2017). — Flüssig. Siedep.: 213°.

Methylpropyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_3H_7$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Protokatechumethylpropyläthersäure (CAHOURS, *Bl.* 29, 270). — Flüssig Siedep.: 240—245°.

Diacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Brenzkatechin und Acetylchlorid (NACHBAUR, *A.* 107, 246). — Nadeln.

Methylacetester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Aus Guajakol und Essigsäureanhydrid (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2020). — Flüssig. Siedep.: 235—240°.

Carbonat $C_7H_4O_3 = CO_3.C_6H_4$. *Bildung.* Durch Behandeln von Brenzkatechin mit festem Kali und Chlorameisensäureester (BENDER, *B.* 13, 697). — Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 118° (B.). Siedep.: 225—230° (M. WALLACH, *A.* 226, 84). Zerfällt, beim Kochen mit o-Toluidin, in Brenzkatechin und Ditolylharnstoff.

Phenylcarbaminsäureester $C_{20}H_{16}N_2O_4 = [NH(C_6H_5).CO_2]_2.C_6H_4$. *Bildung.* Aus Brenzkatechin und Phenylcarbimid bei 100° (SNAPE, *B.* 18, 2429). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; etwas löslich in Ligroïn und Benzol.

Dibrombrenzkatechin $C_6H_4Br_2O_2$. **Dimethyläther** (Dibromveratrol) $C_8H_8Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Veratrol (MERCK, *A.* 108, 61) oder auf Veratrinsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 137). — Prismen. Schmelzp.: 83—84° (MATSMOTO); 92° (MERCK). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Der beim Bromiren einer alkoholischen Veratrollösung erhaltene Aether $C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$ krystallisirt in Prismen (aus Alkohol) und schmilzt bei 92—93°. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Ist vielleicht isomer mit der aus Veratrinsäure entstehenden Verbindung, die bei 83—84° schmilzt (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2018).

Tribrombrenzkatechin $C_6H_3Br_3O_2$. **Methyläther** (Tribromguajakol) $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3O.C_6HBr_3.OH$. *Darstellung.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Brom und Guajakol (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2017). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Tetrabrombrenzkatechin $C_6Br_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Protokatechusäure mit überschüssigem Brom auf 100°, im Rohr (STENHOUSE, *A.* 177, 187). Beim Zusammenreiben von Brenzkatechin mit Brom (HLASIWETZ, *A.* 142, 251). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 187° (S.). Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung.

Erythrobrenzkatechin $C_{18}H_2Br_{10}O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetrabrombrenzkatechin mit Brom und Wasser auf 80° (STENHOUSE, *A.* 177, 197). — Dunkelrothe

Blättchen. Sehr löslich in CS_2, CCl_4, Aether und Benzol. Schmilzt bei 139° unter Zersetzung.

Nitrobrenzkatechine $C_6H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OH)_2$. 1. Flüchtiges (v-)Nitrobrenzkatechin (OH:OH:NO_2 = 1:2:3) (?). *Darstellung.* Die Lösung von 10 g Brenzkatechin in 500 ccm Aether wird mit 4 ccm rauchender Salpetersäure versetzt, die Flüssigkeit nach 24 Stunden mit Wasser ausgeschüttelt und die ätherische Schicht verdunstet. Den Rückstand destillirt man mit Wasser, wobei (v-)Nitrobrenzkatechin übergeht, und (a-)Nitrobrenzkatechin zurück bleibt. Das wässerige Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 3, 386). — Lange, weiche, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 86°. In Wasser ziemlich leicht löslich. Färbt sich mit Alkalien purpurroth. Giebt mit Baryt einen rothen Niederschlag, welcher durch mehr Baryt blauviolett wird. Koncentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein und erzeugt CO_2 und Oxalsäure.

2. Nichtflüchtiges (a-)Nitrobrenzkatechin (OH : OH : NO_2 = 1 : 2 : 4) (?). *Darstellung.* Siehe (v-)Nitrobrenzkatechin (WESELSKY, BENEDIKT). Man löst je 4 g Brenzkatechin und 20 g KNO_2 in 150 ccm Wasser und fügt überschüssige, verdünnte Schwefelsäure hinzu. Dann schüttelt man mit Aether aus, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Benzol um (BENEDIKT, *B.* 11, 362). — Lange, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 168° (W., B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, schwer in Benzol. Löst sich in Kalilauge mit Purpurfarbe (empfindliche Reaktion). — $Ba.C_6H_3NO_4 + 3H_2O$. Dunkelrothe Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Dimethyläther (Nitroveratrol) $C_8H_9NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Veratrol mit rauchender Salpetersäure (MERCK, *A.* 108, 60). Entsteht, neben Nitroprotokatechudimethyläthersäure, beim Erwärmen von Protokatechudimethyläthersäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 939; 11, 131). — Gelbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 95—96° (T., M.). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Methylenäther $C_7H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)O_2.CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitropiperonylsäure, bei kurzem Kochen von Piperonylsäure mit koncentrirter Salpetersäure (HESSE, JOBST, *A.* 199, 73). — Blassgelbe, sehr lange Nadeln. Schmelzp.: 148°. Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Unlöslich in $KHCO_3$ (Trennung von Nitropiperonylsäure).

Dinitrobrenzkatechin $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. **Methyläther** (Dinitroguajakol) $C_7H_6N_2O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Einleiten von salpetriger Säure in eine durch Eis gekühlte Lösung von 10 g Guajakol in 100—130 ccm Aether (HERZIG, *M.* 3, 825). Man setzt das Einleiten von HNO_2 fort, bis CO_2 zu entweichen anfängt, dann schüttelt man den Aether mit eiskaltem Wasser aus und neutralisirt die wässerige Lösung mit eiskalter Sodalösung, wobei etwas carboxytartronsaures Natrium ausfällt. Die ätherische Schicht versetzt man mit Wasser, bis sich der Aether völlig löst, und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Goldglänzende, platte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. Ziemlich leicht löslich in warmem, verdünntem Alkohol.

Dimethyläther (Dinitroveratrol) $C_8H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Bei längerer Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Veratrol (MERCK, *A.* 108, 60). — Lange gelbe Nadeln. Schmelzp.: über 100°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Weingeist.

Methylenäther $C_7H_4N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2O_2.CH_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Piperonylsäure in, durch Schnee gekühlte, rauchende Salpetersäure (HESSE, JOBST, *A.* 199, 75). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 101°. Löst sich gut in heifsem Wasser, wenig in kaltem, mäfsig in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Unlöslich in $KHCO_3$ (Trennung von Nitropiperonylsäure).

Trinitrobrenzkatechin $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. **Dimethyläther** (Trinitroveratrol) $C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitroveratrol mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 940). Ebenso aus Veratrinsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 131). — Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entstehen rothe, in allen Lösungsmitteln unlösliche Krystalle.

Amidobrenzkatechin $C_6H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Nitrobrenzkatechin mit Zinn und Salzsäure (BENEDIKT, *B.* 11, 363). — Das freie Amidobrenzkatechin färbt sich an der Luft sofort dunkelviolett. — $C_6H_7NO_2.HCl$. Lange, dunkelgefärbte Nadeln.

Methylenäther $C_7H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3.O_2.CH_2$. *Bildung.* Aus Nitrobrenzkatechinmethylenäther (oder aus Nitropiperonylsäure) mit Zinn und Salzsäure (HESSE, *A.* 199, 341). — Bräunliches Oel von stark basischer Reaktion. Leicht löslich in $CHCl_3$ und

Alkohol. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Blättchen oder platte Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung. — Das Platindoppelsalz ist leicht veränderlich.

Diamidobrenzkatechin $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$. **Methyläther** (Diamidoguajakol) $C_7H_{10}N_2O_2 = OH.C_6H_2(NH_2)_2.OCH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitroguajakol mit Zinn uud Salzsäure (HERZIG, *M.* 3, 827). — Das freie Diamidoguajakol ist äufserst unbeständig. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich an der Luft roth und durch Eisenchlorid violettroth. In der koncentrirten, wässerigen Lösung werden durch Eisenchlorid braunrothe, metallglänzende Blättchen gefällt. Brom bewirkt eine Ausscheidung von Hexabromaceton C_3Br_6O und Bromdichromazin. — $C_7H_{10}N_2O_2.2HCl.SnCl_2 + H_2O$. Feine, silberglänzende Nadeln (H.).

Methylenäther $C_7H_8N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2.O_2.CH_2(?)$. *Bildung.* Aus Dinitrobrenzkatechinmethylenäther mit Zinn und Salzsäure (HESSE, *A.* 199, 343). Die freie Base ist krystallinisch, wenig beständig. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Blättern; seine wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grün. Die Lösung des Salzes in koncentrirter H_2SO_4 färbt sich, auf Zusatz von etwas Wasser, blau.

Thiobrenzkatechin (Oxyphenylmercaptan) $C_6H_6SO = OH.C_6H_4.SH$. *Bildung.* Beim Behandeln des Natriumsalzes des Dioxyphenyldisulfids $Na.C_{12}H_9S_2O_2$ (u. s.) mit Wasser und Natriumamalgam (HAITINGER, *M.* 4, 170). Sowie eine Wasserstoffentwickelung erfolgt, säuert man mit H_2SO_4 an und destillirt das ausgefällte Oel, nach dem Trocknen. — Aeufserst intensiv riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch zu einer dem Phenol ähnlichen Krystallmasse,die bei $+5^0$ bis 6^0 schmilzt. Spec. Gew. = 1,2373 bei 0^0; 1,1889 bei 100^0. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Siedep.: 216—217° (kor.) bei 750,7 mm. Wenig löslich in Wasser, löslich in Aether. Die wässerige Lösung trübt sich, auf Zusatz von wenig Eisenchlorid, unter vorübergehender, schwach violetter Färbung. Fügt man etwas Soda hinzu, so entsteht eine intensiv grüne Färbung, welche durch Natron intensiv roth wird. Wird von Oxydationsmitteln in Dioxyphenyldisulfid umgewandelt; diese Oxydation erfolgt auch ziemlich rasch beim Stehen der alkalischen Lösung an der Luft. Reagirt sauer; zerlegt Carbonate. Das Bleisalz ist ein gelber Niederschlag, der sich nicht in verdünnten Säuren löst. Es liefert bei der trockenen Destillation Phenol. — Reagirt, auf die Haut gebracht, ätzend. Die Konstitution des Thiobrenzkatechins ergiebt sich aus dem Verhalten des Methyläthers des Dioxyphenyldisulfids.

Dioxyphenyldisulfid $C_{12}H_{10}S_2O_2 = OH.C_6H_4.S.S.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von (2 Mol.) trockenem Phenolnatrium mit (1 At.) Schwefel auf 180—200° (HAITINGER). Man versetzt die Schmelze mit mäfsig verdünnter H_2SO_4 und destillirt, so lange das Destillat mit Bleisalzen eine gelbe Fällung giebt. Das Destillat wird mit Soda neutralisirt und zum Syrup eingedampft. Beim Stehen desselben scheidet sich das Salz $C_{12}H_9S_2O_2.Na$ ab, das man mit kaltem Wasser wäscht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man zerlegt dasselbe mit H_2SO_4 und Aether. — Das Chlorid der o-Anisolsulfonsäure $CH_3O.C_6H_4.SO_2Cl$ wird von Zink und Salzsäure in ein Mercaptan $CH_3O.C_6H_4.SH(?)$ umgewandelt, das mit Eisenchlorid den Dimethyläther des Dioxyphenyldisulfids liefert (HAITINGER). — Schwach riechendes, dickes Oel, das oberhalb 200° unter totaler Zersetzung zu sieden anfängt. Unlöslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam zu Thiobrenzkatechin reducirt; ebenso beim Schmelzen mit Kali. Das Natriumsalz giebt mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge, die sich alle in verdünnter Essigsäure lösen und, im trockenen Zustande, mit Vitriolöl zusammengebracht eine intensive bläulichgrüne Färbung erzeugen. — $Na.C_{12}H_9S_2O_2 + 6H_2O$. Farblose Krystallkrusten, die sich in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösen. — $K.C_{12}H_9S_2O_2 + 5H_2O$. Verliert bei 100° $3H_2O$. Fängt bei 120—130°, unter schwacher Zersetzung, zu schmelzen an. Beim Auflösen in 1 Mol. KOH und Verdunsten im Vakuum erhält man das Dikaliumsalz in feinen, seideglänzenden Nadeln. Es wird durch CO_2 in das Monokaliumsalz zurückverwandelt. — $Pb.C_6H_4SO$. Eigelber Niederschlag.

Dimethyläther $C_{14}H_{14}S_2O_2 = C_{12}H_8S_2(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Man kocht ein Gemenge des primären Natriumsalzes, (1 Mol.) Natron, (2 Mol.) Methyljodid und Holzgeist (HAITINGER). — Kleine, derbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 119° (kor.). Zersetzt sich beim Destilliren. Liefert mit CrO_3 und Eisessig o-Anisolsulfonsäure $CH_3O.C_6H_4.SO_3H$.

α-Brenzkatechinsulfonsäure $C_6H_6SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.SO_3H(OH:OH:SO_3H = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von α-Phenoldisulfonsäure mit Aetzkali (BARTH, SCHMIDT, *B.* 12, 1260). — Krystallinisch, zerfliefslich. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Säure und ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine äufserst intensive, tiefgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda, durch Blau und Violett in Roth übergeht. Wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker, gefällt. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natron entstehen Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ und Brenzkatechin. — $Na.C_6H_5SO_5 + H_2O$. Prismen. — $K.C_6H_5SO_5$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol

von 70% (Unterschied und Trennung von K_2SO_4), schwer in absolutem Alkohol. — $Ba(C_6H_5SO_5)_2$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser.

Brenzkatechinschwefelsäuren $OH.C_6H_4.O.SO_2.OH$ und $C_6H_4(O.SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Brenzkatechinkalium mit gepulvertem Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ entstehen die beiden Salze $C_6H_4(SO_4K)_2$ und $C_6H_5O(SO_4K)$, von denen nur das Letztere in absolutem Alkohol löslich ist (BAUMANN, *B.* 11, 1913). — $K.C_6H_5SO_5$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

2. **m-Dioxybenzol** (Resorcin). *Bildung.* Beim Schmelzen von m-Jodphenol (KÖRNER, *Z.* 1868, 322), von p- oder m-Benzoldisulfonsäure (GARRICK, *Z.* 1869, 551; BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1483) mit Kali. Aus m-Amidophenol und salpetriger Säure (BANTLIN, *B.* 11, 2101). Infolge molekularer Umlagerung entsteht Resorcin auch beim Schmelzen von p-Chlorbenzolsulfonsäure (OPPENHEIM, VOGT, *A. Spl.* 6, 376), von Phenolsulfonsäure (KEKULÉ, *Z.* 1867, 301), von p-, o- (und m-) Bromphenol (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1177; 8, 362) mit Kali. p-Bromphenol liefert hierbei nur Resorcin, m- und o-Bromphenol liefern daneben noch Brenzkatechin. Resorcin entsteht ferner: beim Schmelzen von Phenol mit Natron (neben Brenzkatechin und Phloroglucin) (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 420), von Galbanumharz, Ammoniakgummiharz (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 354), Asa foetida (HL., B., *A.* 138, 63), Acaroïdharz, Sagapenum (HL., B., *A.* 139, 78) mit Aetzkali. Bei der trockenen Destillation von Brasilienholzextrakt (KOPP, *B.* 6, 447). Beim Schmelzen von Sappanholzextrakt mit Natron (SCHREDER, *B.* 5, 572). — *Darstellung.* Man schmilzt m-Benzoldisulfonsäure mit Aetzkali oder mit Natron. Mit Kali erfolgt die Umwandlung rascher und bei niederer Temperatur (235—270°) (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 319).

Darstellung im Grofsen: BINDSCHEDLER, BUSCH, *J.* 1878, 1137.

Nadeln (aus Benzol), Krystallisirt aus Wasser, Alkohol oder Aether in Tafeln oder kurzen, dicken Säulen des rhombischen Systems (GROTH, *J.* 1870, 2). Schmelzp.: 110° (FITTIG, MAGER, *B.* 7, 1178), 119° (CALDERON, *Bl.* 29, 234). Siedep.: 276,5° (CALDERON). Spec. Gew. = 1,2728 bei 0°, = 1,2717 bei 15°, = 1,1923 bei 118°, = 1,1435 bei 178° (C.). Spec. Gew. im flüssigen Zustande bei t° = 1,17953—0,00082 (t—110,2) (R. SCHIFF, *A.* 223, 264). Verbrennungswärme für 1 g = 6,098 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 304). Neutralisationswärme des Resorcins durch Basen: CALDERON, *J.* 1877, 103. Neutralisationswärme (durch NaOH) = 16,290 Cal. und zwar für das erste Mol. NaOH = 8,226 Cal., für das zweite Mol. = 7,359 Cal. und für das dritte Mol. = 0,705 Cal. (WERNER, *Ж.* 18, 27). Lösungswärme (in Wasser) = —3,243 Cal. (WERNER). Wärmewirkung beim Behandeln mit Bromwasser: BERTHELOT, WERNER, *Bl.* 43, 543. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 86,4 Thle., von 12,5° 147,3 Thle., von 30° 228,6 Thle. Resorcin (CALDERON, *Bl.* 29, 234). Spec. Gew. der wässerigen Resorcinlösung: CALDERON, *J.* 1877, 46. Resorcin löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether; es ist unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2. Schmeckt intensiv süfs. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Beim Schmelzen von Resorcin mit Natron entsteht Phloroglucin und daneben etwas Brenzkatechin und Diresorcin $C_{12}H_6(OH)_4$ (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 504). Liefert mit salpetriger Säure Diazoresorcin (S. 595). Beim Erwärmen mit einem Gemisch aus 3 Vol. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,39) entsteht eine kantharidengrünglänzende Verbindung $C_{36}H_{25}BrN_2O_{10}$, die sich in Alkohol mit rother und in Natronlauge mit blauer Farbe löst (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1873). Giebt, beim Behandeln mit Aetzkali und Chlorameisensäureester, Mono- und Diäthylresorcinäther (CUSTER, *B.* 13, 697). Durch Behandeln von Resorcin (oder Resorcinäthern) mit Säuren (oder Säurechloriden und wasserentziehenden Mitteln ($ZnCl_2$, H_2SO_4) entstehen Oxyketone, resp. Säureanhydride. $CH_3.CO_2H + C_6H_4(OH)_2 = CH_3.CO.C_6H_3(OH)_2 + H_2O$. — $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_4(OH)_2 = O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO + 2H_2O$. Mit Essigsäure und $ZnCl_2$ entsteht bei 145° Resacetophenon $C_2H_3O.C_6H_3(OH)_2$; erhitzt man stärker, so wird Resaceteïn, neben wenig Acetfluoresceïn, gebildet. Aus Resorcin und Acetessigäther (oder Citronensäure) entsteht, in Gegenwart von etwas H_2SO_4, Resocyanin (s. Säure $C_{10}H_{10}O_4$). Beim Erhitzen von (1 Mol.) Weinsäure mit (2 Mol.) Resorcin und (1%) Vitriolöl auf 165° entsteht Resorcintartreïn, ein dunkelolivengrün schimmerndes Pulver, das sich in Alkalien mit dunkelrother Farbe löst; die Lösung zeigt eine äufserst starke Fluorescenz, wie Resorcinphtaleïn. In Alkohol löst sich der Körper leicht, schwierig in heifsem Wasser (FRAUDE, *B.* 14, 2558). Beim Erhitzen von 2 Thln. Resorcin mit 1 Thl. Nitrobenzol und 20 Thln. Vitriolöl auf 150° entstehen mehrere Farbstoffe. Die wässerige Lösung des Produktes wird auf Zusatz der kleinsten Menge NH_3 fuchsinroth gefärbt und fluorescirt zinnoberroth (äufserst empfindliche Reaktion auf Basen) (BRUNNER, *B.* 15, 174). Beim Erhitzen von Resorcin mit Harnstoff auf 250° wird Cyanursäuredioxyphenylenäther (S. 586) gebildet.

Beim Erhitzen mit Chlorcalciumanilin auf 260—280° geht Resorcin glatt in m-Phenylamidophenol $NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$ über (MERZ, WEITH, *B.* 14, 2345). Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (BAEYER, *B.* 19, 163). Resorcin und Oxalsäure s. S. 600. Blauer Farbstoff (Lakmoïd) aus Resorcin und $NaNO_2$: TRAUB, HOCK, *B.* 17, 2615.

Reaktionen. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette, ins Schwärzliche ziehende Färbung (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 354). — Man erhitzt Resorcin mit überschüssigem Phtalsäureanhydrid einige Minuten lang bis nahe zum Kochen des Anhydrids. Es entsteht eine gelbrothe Schmelze, welche, in verdünnter Natronlauge gelöst, eine grüne Fluorescenz zeigt (Bildung von Fluoresceïn). (Höchst empfindliche Probe auf Resorcin. BAEYER, *A.* 183, 8). — Beim Eintröpfeln von Bromwasser in eine wässerige Resorcinlösung scheidet sich sehr bald nadelförmiges Tribromresorcin breiartig ab (HLASIWETZ, BARTH; FITTIG, MAGER). — Man versetzt eine ätherische Resorcinlösung mit einigen Tropfen salpetrige Säure haltiger Salpetersäure, lässt 24 Stunden stehen und übergiefst dann die ausgeschiedenen braunrothen Krystalle von Diazoresorcin mit Ammoniak. Die Krystalle lösen sich mit blauvioletter Farbe (WESELSKY, *A.* 162, 276), oder: man trägt in Vitriolöl etwas zerriebenes Natriumnitrit und dann Resorcin ein, erwärmt kurze Zeit, auf dem Wasserbade, giefst hierauf in Wasser, übersättigt mit NH_3 und schüttelt mit Fuselöl aus. Dieses färbt sich carmoisinroth und fluorescirt zinnoberroth (BINDSCHEDLER, *M.* 5, 168).

Quantitative Bestimmung. Man versetzt mit titrirtem Bromwasser und bestimmt das überschüssige Brom durch KJ und $Na_2S_2O_3$. Verfahren wie bei der Bestimmung von Phenol (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 322).

Verbindungen des Resorcins mit Basen. Resorcin wird durch Bleizucker nicht gefällt (Unterschied von Brenzkatechin). — $C_6H_6O_2.NH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Resorcin in absolutem Aether (MALIN, *A.* 138, 80). Krystalle. Zerfliefst an der Luft und färbt sich grün, dann indigoblau. Bleibt eine mit überschüssigem Ammoniak und Soda versetzte Resorcinlösung einige Tage an der Luft stehen, so entsteht ein orceïnartiger Körper, der aus der Lösung, durch Säuren, in rothbraunen, metallglänzenden Flocken gefällt wird. — $Al_2Cl_4.C_6H_4O_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 2 Thln. $AlCl_3$ in eine kochende Lösung von 1 Thl. Resorcin in 8—10 Thln. CS_2 (CLAUS, MERCKLIN, *B.* 18, 2934). — Dickes, rothbraunes Oel. Ziemlich leicht löslich in heifsem CS_2. Wird von Wasser heftig zersetzt in Resorcin und Aluminiumoxychlorid.

Methyläther $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Aus Resorcin, (1 Mol.) Aetzkali und (1 Mol.) methylschwefelsaurem Kalium bei 160° (HABERMANN, *B.* 10, 868). Wird leichter dargestellt aus Resorcin, Holzgeist, (1 Mol.) Natrium und CH_3J (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2362). - *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch aus gleichen Molekülen Resorcin, Holzgeist und $KHSO_4$ 10 Stunden lang auf 180° (WALLACH, WÜSTEN, *B*, 16, 151). — Flüssig. Wird bei — 17,5° zähflüssig. Siedep.: 243—244°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwerer als Wasser. Nicht unerheblich löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt. Löslich in 10procentiger Natronlauge (Trennung von Dimethyläther). Beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Monomethyläthers mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure entstehen zwei Farbstoffe und 2 isomere Nitroresorcinmonomethyläther.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(OCH_3)_2$. *Bildung.* Wie der Monomethyläther (HABERMANN). — Flüssig. Erstarrt nicht bei —17,5°. Siedep.: 214—215° (H.). Spec. Gew. = 1,075 bei 0° (OECHSNER, *Bl.* 34, 150). Siedep.: 214—215° bei 759,4 mm; spec. Gew. = 1,0803 bei 0°/4°; 1,0317 bei 55,8°/4°; 1,0104 bei 79,2°/4°; 0,9566 bei 135,5°/4°; 0,8752 bei 215°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 562). Verbrennungswärme = 1022,97 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 35, 27). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Schwerer als Wasser und darin sehr wenig löslich. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt, in ätherischer Lösung, mit salpetriger Salpetersäure behandelt, dieselben zwei Nitroresorcinmonomethyläther wie Resorcinmonomethyläther.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2$. Siedep.: 235—236° (BARTH, *B.* 11, 1569; vgl. Jahresber. 1872, 546); 228—230° (PUKALL, *B.* 20, 1141). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Verhält sich gegen salpetrige Salpetersäure wie der Dimethyläther; mit Isoamylnitrit und HCl oder mit salpetriger Schwefelsäure entsteht a-Nitrosoresorcinmonoäthyläther.

Methyläthyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Resorcinmonomethyläther, $C_2H_5.KSO_4$ und KOH bei 160—170° (SPITZ, *M.* 5, 489). — Flüssig. Siedep.: 216°.

Dipropyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4(OC_3H_7)_2$. Siedep.: 251° (KARIOF, *B.* 13, 1677).

Methylpropyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_3H_7$. *Bildung.* Aus $CH_3O.C_6H_4.OH$, $C_3H_7.KSO_4$ und KOH bei 160—170° (SPITZ, *M.* 5, 489). — Flüssig. Siedep.: 226°.

Methylisobutyläther $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_4H_9$. *Bildung.* Aus $CH_3O.C_6H_4.OH$, $C_4H_9.KSO_4$ und KOH bei 160—170° (SPITZ, *M.* 5, 490). — Flüssig. Siedep.: 234°.

Methylisoamyläther $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_5H_{11}$. *Bildung.* Aus $CH_3O.C_6H_4.OH$, $C_5H_{11}.KSO_4$ und KOH bei 160—170° (SPITZ, *M.* 5, 490). — Flüssig. Siedep.: 236—237°.

Di-Trichlorvinyläther $C_{10}H_4Cl_6O_2 = C_6H_4(OCCl:CCl_2)_2$. *Bildung.* Aus Resorcindiacetat und PCl_5 (MICHAEL, *B.* 19, 846). — Prismen. Schmelzp.: 53—54°.

Recorcinäther $C_{12}H_{10}O_3 = O.(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Resorcin mit koncentrirter Schwefeläure im Rohr (BARTH, *A.* 164, 122); beim Behandeln von Resorcin mit rauchender Schwefelsäure (KOPP, *B.* 6, 447; ANNAHEIM, *B.* 10, 976) oder mit Kohlensäure und Natrium (BÖTTINGER, *B.* 9, 182; BARTH, *B.* 9, 308). Beim Erhitzen von Resorcindisulfonsäure mit (2 Mol.) Resorcin auf 190° (HAZURA, JULIUS, *M.* 5, 191). Beim Erhitzen von Phenanthrendisulfonsäure mit Resorcin auf 200° (HAZURA, JULIUS; vgl. E. FISCHER, *B.* 13, 317). — *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang je 20 g Resorcin mit 25 g rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 180°. Das ausgeschiedene Harz wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, gepulvert und in Akohol (von 96 %) gelöst. Durch alkoholische Bleizuckerlösung wird nun der Resorcinäther gefällt, während ein anderer Körper $C_{24}H_{18}O_5$ gelöst bleibt. Die Bleiverbindung des Resorcinäthers zerlegt man durch Lösen in Eisessig und Fällen mit Salzsäure oder durch Uebergiefsen mit Alkohol und Einleiten von Schwefelwasserstoff (BARTH, WEIDEL, *B.* 10, 1464). - Braunrothes, amorphes Pulver, das beim Drücken einen grünen Metallglanz annimmt. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und in Eisessig. Unzersetzt löslich in koncentrirter Schwefelsäure. Löslich in Natronlauge mit tief dunkelrother Farbe. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali in Resorcin übergeführt. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure wird Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ gebildet.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_5 = C_{12}H_8(C_2H_3O)_2O_3$. *Bildung.* Aus Resorcinäther und Acetylchlorid bei 100° (BARTH, WEIDEL). — Dunkelbraunroth. Löslich in Alkalien mit rothvioletter Farbe. Beim Kochen der alkalischen Lösung tritt Rückbildung von Resorcinäther ein.

Tetrabromresorcinäther $C_{12}H_6Br_4O_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Resorcinäther mit Brom (BARTH, WEIDEL). — Rothbraunes Pulver, löslich in Alkohol und Alkalien.

Verbindung $C_{24}H_{18}O_5 = 4C_6H_6O_2 - 3H_2O$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Resorcinäther (BARTH, WEIDEL, *B.* 10, 1469). — Ziegelrothes, amorphes Pulver. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Löslich in Alkalien mit braungelber Farbe. Giebt beim Schmelzen mit Kali Resorcin. Wird von Salpetersäure zu Isophtalsäure oxydirt.

Diacetat $C_{28}H_{22}O_7 = C_{24}H_{16}(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Aus $C_{24}H_{18}O_5$ und Acetylchlorid bei 100° (B., W.) — Zimmtbraunes Pulver. Kaum löslich in Alkalien, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

Hexabromderivat $C_{24}H_{12}Br_6O_5$. Hellrothes Pulver, schwer löslich in Alkalien, leicht in Alkohol und Eisessig (Br., W.).

Resorcindiacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(O.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus Resorcin und Acetylchlorid (MALIN, *A.* 138, 78). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältgemisch. Siedep.: 273° bei 708 mm (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 23, 149). Siedet unter geringer Zersetzung bei 278° (i. D.) (TYPKE, *B.* 16, 552). Liefert mit PCl_5 den Aether $C_6H_4(OC_2Cl_3)_2$.

Methylätheracetat $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.OC_2H_3O$. *Darstellung.* Aus dem Methyläther und Essigsäureanhydrid (WALLACH, WÜSTEN, *B.* 16, 152). - Flüssig. Siedep.: 254—256°.

Carbonat $C_7H_4O_3 = CO_3.C_6H_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Resorcin mit $COCl_2$; entsteht auch beim Erhitzen eines Gemenges von Resorcin, krystallisirter Cyanursäure und Chlorzink auf 200° (BIRNBAUM, LURIE, *B.* 14, 1753). — Roth, amorph. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit festem Kali, in CO_2 und Resorcin.

Resorcindikohlensäureäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Resorcinkalium mit Chlorameisensäureäthylester (M. WALLACH, *A.* 226, 84; vgl. BENDER, *B.* 13, 697). — Dickes Oel. Siedep.: 298—302°; 258—260° bei 200—220 mm. Zerfällt durch andauerndes Kochen unter Abvon CO_2.

Phenylcarbaminsaures Resorcin $C_{20}H_{16}N_2O_4 = [NH(C_6H_5).CO_2]_2.C_6H_4$. *Bildung.* Aus Resorcin und Phenylcarbimid bei 100° (SNAPE, *B.* 18, 2429). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Unlöslich in Ligroïn; leichter löslich in Alkohol, als in Aether und $CHCl_3$.

Cyanursäuredioxyphenylenäther $C_{30}H_{20}N_6O_8 + 6H_2O = \frac{(CN)_3.(O.C_6H_4.OH)_2}{(CN_3).(O.C_6H_4.OH)_2}$. *Bildung.* Man erhitzt 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. Harnstoff, im Kohlensäurestrome, auf 250° (BIRNBAUM, LURIE, *B.* 13, 1619). — Olivenbraunes, amorphes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 360°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; sehr schwer löslich in heifsem Eisessig. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

Resorcindiacetsäure $C_{10}H_{10}O_6 = C_6H_4.(O.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von (1 Mol.) Resorcin mit (2 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1640). — Schwachgelbe, kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 193—193,5°. Giebt mit Brom ein Dibromderivat. — $Ag_2.C_{10}H_8O_6$.

Resorcin und Aldehyde. **Verbindung.** $C_{14}H_{14}O_4 = CH_3.CH(O.C_6H_4OH)_2$. *Bildung.* In ein, auf dem Wasserbade erwärmtes, Gemisch aus 50 g Resorcin und 500 ccm 10procentiger Schwefelsäure giefst man alle 5 Minuten je 5 ccm eines Gemisches aus 1 g Aldehyd (gelöst in dem 10—12fachen Volumen Wasser) und 90 g 10procentiger Schwefelsäure. Hierauf fügt man 10% Glaubersalz hinzu, saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie erst mit Wasser und dann mit absolutem Aether (CAUSSE, *Bl.* 47, 90). — Gelbe Krystalle. Zersetzt sich vor dem Schmelzen, dabei Resorcin entwickelnd. Unlöslich in Wasser, absolutem Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in Alkohol, krystallisirt aber nicht unzersetzt aus. Geht bei 120° in ein rothes Pulver $C_{28}H_{26}O_7$ über, das, mit absolutem Aether in Berührung, sich in grofse, braune Krystalle umwandelt. Beim Erhitzen der Verbindung $C_{14}H_{14}O_4$ mit Kalilauge wird Resorcin abgespalten; auch beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 300° im Wasserstoffstrome wird Resorcin gebildet.

Diacetat $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_{14}H_{14}O_4$ mit Essigsäureanhydrid auf 100—140° (CAUSSE). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 282°.

Verbindung $C_8H_6O_3$. *Bildung.* Bei 12—24stündigem Kochen eines Gemisches von 5 Thln. Chloralhydrat, 10 Thln. Resorcin und 40 Thln. Wasser (MICHAEL, COMEY, *Am.* 5, 350). $C_6H_4(OH)_2 + 2CCl_3.CHO + H_2O = C_8H_6O_3 + CCl_3.CO_2H + 3HCl$. Der erhaltene Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Feine gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Etwas löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol oder Eisessig. Die Lösung in Vitriolöl wird an der Luft blau. Leicht löslich in Alkalien; die Lösung bräunt sich augenblicklich an der Luft.

Diacetat $C_{12}H_{10}O_5 = C_8H_4O_3(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Aus der Verbindung $C_8H_6O_3$, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (MICHAEL, COMEY). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Alkalien.

Dibenzoat $C_{22}H_{14}O_5 = C_8H_4O_3(C_7H_5O)_2$. Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (M., C.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Verbindungen von Resorcin mit Furfurol und Bittermandelöl: BAEYER, *B.* 5, 26.

Substitutionsprodukte des Resorcins. **Chlorresorcin** $C_6H_5ClO_2 = C_6H_3Cl(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) $SO_2.Cl_2$ in eine Lösung von (1 Mol.) Resorcin in der 3—4fachen Menge absoluten Aethers (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 322). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 89°. Siedep.: 255—256°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2. Giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, beim Kochen.

Dimethyläther $C_8H_9ClO_2 = C_6H_3Cl(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorgas in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindimethyläther (HÖNIG, *B.* 11, 1039). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Unlöslich in kaltem Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und siedendem Alkohol.

Dichlorresorcin $C_6H_2Cl_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Resorcin mit (2 Mol.) $SO_2.Cl_2$ (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 328). Man reinigt das Produkt durch Sublimiren. — Lange, rhombische Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 77°; Siedep.: 249°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, CS_2. Zerfliefst im Aetherdampf. Färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 160° nicht angegriffen.

Dimethyläther $C_8H_8Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Wie der Monochlorresorcindimethyläther (HÖNIG). — Gelbliches Oel. Färbt sich oberhalb 90° dunkler und zersetzt sich völlig bei 140°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig.

Trichlorresorcin $C_6HCl_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Resorcin mit überschüssigem Sulfurylchlorid auf 100°; beim Einleiten von Chlor in eine wässerige Resorcinlösung (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 336). — *Darstellung.* Man leitet in eine Lösung von 100 g Resorcin in 250 ccm Eisessig einen raschen Chlorstrom, so dass die

Lösung sich stark erwärmt, ohne zu sieden. Erstarrt eine herausgenommene Probe beim Herausnehmen, so giefst man die Lösung in eine Schale, lässt erkalten, saugt den Niederschlag möglichst gut ab und krystallisirt ihn dann aus heifsem Wasser um (BENEDIKT, *M.* 4, 224). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 83°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Sublimirt unter bedeutender Zersetzung. Wird von Chlor oder Brom nicht angegriffen. Giebt, bei der Oxydation mit einer alkoholischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, gelbe Krystalle $C_6H_2Cl_2O_3$ (?), die bei 60° schmelzen (STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1307).

Isotrichlorresorcin (?) $C_6H_3Cl_3O_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Pentachlorresorcin mit einer koncentrirten Kaliumdisulfitlösung (CLAASSEN, *B.* 11, 1441). — Nadeln. Schmelzp.: 69°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

Ist vielleicht identisch mit obigem Trichlorresorcin.

Tetrachlorresorcindipropyläther $C_{12}H_{14}Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OC_3H_7)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Resorcindipropyläther in Eisessig (KARIOF, *B.* 13, 1678). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Zersetzt sich bei 100°.

Pentachlorresorcin $C_6HCl_5O_2 = Cl_2.C_6HCl_3\langle{}^{O.O}_{O.O}\rangle C_6HCl_3.Cl_2$ (?). *Darstellung.* In 40 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) trägt man abwechselnd, und unter Abkühlung, 5 Thle. $KClO_3$ und eine Lösung von 2 Thln. Resorcin in 8 Thln. Salzsäure ein. Nach 10—20stündigem Stehen löst man die abgeschiedenen Krystalle in CS_2 (STENHOUSE, *A.* 163, 182). — Platten oder flache Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 92,5°. Kann ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzt werden (CLAASSEN, *B.* 11, 1441). Leicht löslich in CS_2, Ligroïn, Benzol und noch leichter in Alkohol oder Aether. Hält sich nur unter CS_2 unverändert. An der Luft verwittern die Krystalle und gehen in eine bei 65° schmelzende Modifikation über (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 265). Letztere entsteht sofort beim Lösen von Pentachlorresorcin in heifsem Wasser und scheidet sich, beim Erkalten, undeutlich krystallinisch aus. Pentachlorresorcin scheidet aus KJ sofort Jod ab und giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von Chlorsilber. Eine koncentrirte Kaliumdisulfitlösung wirkt, unter starkem Erwärmen, ein und erzeugt Isotrichlorresorcin. Aldehyd und Ameisensäure sind ohne Einwirkung (Unterschied von Pentabromresorcin).

Bei anhaltendem Erhitzen von Resorcin mit Chlorjod, im Rohr, bei hoher Temperatur, entsteht schliefslich Perchlorbenzol C_6Cl_6 (RUOFF).

Bromresorcindipropyläther $C_{12}H_{17}BrO_2 = C_6H_3Br(OC_3H_7)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindipropyläther (KARIOF, *B.* 13, 1679). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Dibromresorcin $C_6H_4Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$. 1. *α*-Dibromresorcin. *Bildung.* Entsteht, neben Dibrommonoresorcinphtaleïn $C_{14}H_8Br_2O_5$, beim Erhitzen von Eosinkalium mit (20 Thln.) 50procentiger Natronlauge auf 140°. Aus der alkalischen Lösung wird durch verdünnte Salzsäure das Phtaleïn gefällt und aus dem Filtrat durch Aether das Dibromresorcin ausgezogen (BAEYER, *A.* 183, 57; HOFMANN, *B.* 8, 64). $C_{20}H_8Br_4O_5$ (Eosin) + $2H_2O = C_{14}H_8Br_2O_5 + C_6H_4Br_2O_2$. — Nadeln (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 92—93°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Leicht löslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid vorübergehend eine violette, bald schmutzig werdende Färbung.

Dimethyläther $C_8H_8Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von wenig überschüssigem Brom in eine eisessigsaure Lösung von Resorcindimethyläther (HÖNIG, *B.* 11, 1041). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 137—138° (H.), 141° (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2365). Etwas schwer löslich in Eisessig und Alkohol, leicht in Aether.

2. *β*-Dibromresorcin. *Bildung.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Dibrom-(v-)m-Dioxybenzoësäure mit 30 Thln. Wasser (ZEHENTER, *M.* 2, 478). Man neutralisirt die Lösung mit Ammoniumcarbonat und schüttelt sie dann mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 83—85°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, die bald verschwindet, und dann einen rothbraunen Niederschlag. Wird durch Bleizucker gefällt.

Dibromresorcindiacetsäure $C_{10}H_8Br_2O_6 = C_6H_2Br_2(O.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Bromdampf in eine wässerige Lösung von Resorcindiacetsäure (GABRIEL, *B.* 12, 1640). — Nadeln; schmilzt bei 249—250° unter Bräunung.

Tribromresorcin $C_6H_3Br_3O_2 + xH_2O = C_6HBr_3(OH)_2 + xH_2O$. *Bildung.* Aus Resorcin und Bromwasser (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 357). — *Darstellung.* Man vermischt die Lösungen von 50 g Resorcin in 2 l Wasser und von 72 ccm Brom in 1 l roher Salpetersäure und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um.

Oder: man tröpfelt (2 Atome) Brom in eine Lösung von 1 Thl. Resorcin in 5 Thln. Eisessig (BENEDIKT, *M.* 4, 227). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 104° (TYPKE, *B.* 10, 1578). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Methyläther $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3O.C_6HBr_3.OH$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Resorcinmethyläther in essigsaurer Lösung (BENEDIKT, *M.* 1, 368). — Schmelzp.: 99° (B.), 104° (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2364). Löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol.

Acetat $C_8H_5Br_3O_3 = OH.C_6HBr_3.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Resorcindiacetat mit Bromwasser (CLAASSEN, *B.* 11, 1441). — Kleine Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 114°. Löslich in heifsem Wasser. Giebt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Tribromresorcin. Wird durch Essigsäureanhydrid in das Diacetat übergeführt.

Diacetat $C_{10}H_7Br_3O_4 = C_6HBr_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Pentabromresorcin mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN, *B.* 11, 1439). — Nadeln. Schmelzp.: 108°. Mäfsig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

Tetrabromresorcin $C_6H_2Br_4O_2 = C_6Br_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Pentabromresorcin mit koncentrirter Schwefelsäure (CLAASSEN, *B.* 11, 1440). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 163° (C.); 167° (BENEDIKT, *M.* 1, 366). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Wasser.

Diacetat $C_{10}H_6Br_4O_4 = C_6Br_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Tetrabromresorcin mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN). — Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Carbonat $C_7Br_4O_3 = CO_3.C_6Br_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Resorcincarbonat mit Brom (BIRNBAUM, LURIE, *B.* 14, 1753). — Hellrothe Flocken. Leicht löslich in Aether; die Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen gummiartigen Rückstand.

Pentabromresorcin $C_6HBr_5O_2 = Br_2.C_6HBr_3\langle{}^{O.O}_{O.O}\rangle C_6HBr_3.Br_2$ oder $C_6HBr_3(OBr)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen einer koncentrirten wässerigen Resorcinlöung in, mit Wasser übergossenes, überschüssiges Brom (STENHOUSE, *A.* 163, 184). — Grofse, tetragonale Krystalle (aus CS_2) (RAMMELSBERG, *A.* 169, 256). Schmelzp.: 113,5°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung scheidet aus KJ Jod ab und giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von Jodsilber. Zerfällt bei 160° glatt in Brom und Tribromresochinon $C_6HBr_3O_2$ (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 256); bei 130° hinterbleibt $(C_6HBr_2O_2)_2$. Wird von Jodwasserstoffsäure in Tribromresorcin übergeführt (ST.); ebenso durch H_2S, $SnCl_2$ und beim Erwärmen mit absolutem Alkohol (BENEDIKT, *M.* 1, 351). Dieselbe Reduktion erfolgt durch Aldehyd in der Kälte oder beim Kochen mit Ameisensäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird Tribromresorcindiacetat gebildet. Beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht Tetrabromresorcin. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge tritt Zersetzung und Bildung von Bromoform ein. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wird Tribromresorcin und dann Resorcin gebildet. Beim Erwärmen mit Anilin erhält man Tribromanilin und Tribromresorcin. $3C_6HBr_5O_2 + 2C_6H_5.NH_2 = 2C_6H_2Br_3.NH_2 + 3C_6H_3Br_3O_2$. Beim Zusammenschmelzen mit Phenol entstehen Tribromphenol und Tribromresorcin (BENEDIKT, *B.* 11, 2168).

Tribromresochinon $C_6HBr_3O_2 = \begin{matrix} C_6HBr_2(OBr).O \\ | \\ C_6HBr_2(OBr).O \end{matrix} = C_6HBr_3\langle{}^{O.O}_{O.O}\rangle C_6HBr_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pentabromresorcin auf 160° oder beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Silbernitrat (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 261). — Orangegelbe, kleine Nadeln. Zersetzt sich bei 190°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Brom. Verliert bei 220—230° Brom unter Hinterlassung eines amorphen, in Aether leicht löslichen Körpers $C_{12}H_2Br_4O_4 = \begin{matrix} C_6HBr_2\langle{}^{O}_{O} \\ | \\ C_6HBr_2\langle{}^{O}_{O} \end{matrix}$ (?) BENEDIKT, *M.* 1, 350). Lässt sich nicht in Tribromresorcin überführen. Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetrabromdiresorcin $C_{12}H_2Br_4(OH)_4$ reducirt (BENEDIKT, *B.* 11, 2170).

Hexabromresorcin $C_6Br_6O_2 = C_6Br_4(OBr)_2$. *Darstellung.* Aus Tetrabromresorcin und Brom, wie bei Hexabromphenol (S. 436) (BENEDIKT, *M.* 1, 366). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 136°; spec. Gew. = 3,188 bei 16,5°. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure zu Tetrabromresorcin reducirt.

Chlordibromresorcin $C_6H_3ClBr_2O_2 = C_6HClBr_2(OH)_2$. 1. α-Verbindung. *Bildung.* Aus Monochlorresorcin und Bromwasser bei 80° (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 325). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Schwer löslich in kaltem Wasser,

leicht in heifsem und in Alkohol oder Aether. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit Wasser.

2. β-Verbindung. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chlordibromresorcinchlorbrom $ClO.C_6HClBr_2.OBr$ mit $NaHSO_3$ (BENEDIKT, *M.* 4, 227). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 86°.

Dichlorbromresorcin $C_6H_3Cl_2BrO_2 = C_6HCl_2Br(OH)_2$. *Bildung.* Aus Dichlorresorcin und Bromwasser (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 330). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser.

Dichlortribromresorcin (Chlordibromresorcinchlorbrom) $C_6HCl_2Br_3O_2 = ClO.C_6HClBr_2.OBr$. *Darstellung.* Man leitet Chlor in Tribromresorcin, das mit wässeriger Salzsäure übergossen ist, bis der anfangs voluminöse Niederschlag pulverig geworden ist, bläst dann Luft hindurch und krystallisirt den Niederschlag zweimal aus $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *M.* 4, 227). — Kleine, gelbe Krystalle, die unzersetzt schmelzen. Wird von $NaHSO_3$ in Chlordibromresorcin umgewandelt. Verliert bei 175° 2 Atome Brom und hinterlässt Dichloroxyldichlordibromphenochinon $C_{12}H_2Cl_4Br_2O_4 = \begin{matrix} O.C_6HClBr.OCl \\ \dot{O}.C_6HClBr.OCl \end{matrix}$, das aus $CHCl_3$ krystallisirt, sich in Aether nicht löst und oberhalb 200° unter Zersetzung schmilzt. Bei 220—230° verliert dieser Körper 2 Atome Brom. Von Sn + HCl wird er zu Dichlordibromtetraoxydiphenyl $(OH)_2C_6HClBr.C_6HClBr(OH)_2$ reducirt, das aus Eisessig krystallisirt und bei 265° unter Zersetzung schmilzt.

Trichlorresorcinbrom $C_6HCl_3(OBr)_2$. *Darstellung.* Man vertheilt Trichlorresorcin in wässeriger Salzsäure, fügt überschüssiges Bromwasser hinzu und krystallisirt den Niederschlag zweimal aus $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *M.* 4, 225; vgl. STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1308). — Kleine, gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 100°. Verliert bei 130—140° 2 Atome Brom. Wird von $NaHSO_3$ oder von Sn + HCl in Trichlorresorcin zurückverwandelt.

Monojodresorcin $C_6H_5JO_2 = C_6H_3J(OH)_2$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 10 Thln. Resorcin und 24 Thln. Jod in 60 Thln. Aether, nach und nach, mit 110 Thln. Bleioxyd (STENHOUSE, *A.* 171, 311). — Rhomboëdrische Prismen. Schmelzp.: 67°.

Trijodresorcin $C_6H_3J_3O_2 = C_6HJ_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Resorcinlösung mit Chlorjod (MICHAEL, NORTON, *B.* 9, 1752). Beim Eintragen einer wässerigen Lösung von 2 Thln. Resorcin in eine Lösung von 3 Thln. Kaliumjodat in Wasser, der man vorher eine Lösung von 12 Thln. Jod in Jodkalium zugesetzt hat (CLAASSEN, *B.* 11, 1442). Man löst (1 Mol.) Resorcin in Wasser, giebt (6—7 Mol.) KJ hinzu, macht mit Alkali alkalisch, verdünnt stark und setzt die theoretische Menge Chlorkalklösung und dann HCl hinzu (DEGENER, *J. pr.* [2] 20, 324). Das gefällte Trijodresorcin wird aus CS_2 umkrystallisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 145° (M., N.). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Tinitroresorcin.

Diacetat $C_{10}H_7J_3O_4 = C_6HJ_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Trijodresorcin mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN). — Nadeln. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

a-Nitrosoresorcin $C_6H_5NO_3 + H_2O = C_6H_3(NO)(OH)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Zu einer Lösung von 1 Thl. Resorcin in 5—10 Thln. Alkohol fügt man (1 Mol.) Natronlauge und dann, unter Abkühlen, allmählich (1 Mol.) Isoamylnitrit. Sowie der gebildete Niederschlag von Nitrosoresorcinsalz sich nicht mehr vermehrt, wird er abfiltrirt, mit Alkohol und dann mit Aether gewaschen und bei 35° getrocknet. Man löst ihn in wenig Wasser und setzt verd. H_2SO_4 in geringem Ueberschusse hinzu. Das im Filtrat vom ursprünglichen Niederschlage enthaltene Nitrosoresorcin gewinnt man durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether (FÈVRE, *Bl.* 39, 585). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 112°, wird bei 148° ganz schwarz. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Aether und Eisessig, unlöslich in Benzol und CS_2. Wird von salpetriger Säure, in Gegenwart von Alkohol oder Aether, in Dinitroresorcin übergeführt; mit Salpetersäure entsteht Trinitroresorcin. Wird von $SnCl_2$ zu Amidoresorcin reducirt. Liefert beim Vermischen mit Resorcin und Vitriolöl Diazoresorufin (S. 596). Liefert mit Anilinacetat die Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$ (S. 598). Eisenoxydulsalze bewirken in neutralen Lösungen von Nitrosoresorcin eine intensiv grüne Färbung, welche auf Zusatz von Säuren verschwindet. Verhält sich wie eine einbasische Säure.

Salze: FÈVRE. — $NH_4.C_6H_4NO_3 + 2H_2O$. Rother, flockiger Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na.C_6H_4NO_3$. *Darstellung.* Man mischt (1 Mol.) Natriumalkoholat und (1 Mol.) Resorcin in möglichst koncentrirter alkoholischer Lösung und giefst, unter beständigem Rühren, (1 Mol.) Isoamylnitrit hinzu. Der erhaltene Niederschlag wird zerrieben und mit Aether gewaschen (WALKER, *B.* 17, 401). — Kleine, rothe Nadeln (aus Aceton). — $K.C_6H_4NO_3 + H_2O$. Kleine Prismen (bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung). Scheidet sich aus der Lösung in Aceton als gelbes Pulver ab.

Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. — $Pb(C_6H_4NO_3)_2$. Rother, amorpher Niederschlag. — $Ag.C_6H_4NO_3$. Feine, braune Nadeln.

Nebenprodukte der Darstellung von Nitrosoresorcin. **Farbstoff** $C_{18}H_{15}NO_6$. *Darstellung.* Die Waschwässer von der Darstellung des Nitrosoresorcins (aus Mononatriumresorcin, Isoamylnitrit und verdünnter Schwefelsäure) scheiden, beim Stehen, Krusten ab, die man in NH_3 löst, daraus mit HCl ausfällt und dann mit Aether behandelt. Hierbei löst sich der Farbstoff $C_{18}H_{15}NO_6$; ungelöst bleibt ein **Farbstoff,** der sich in Alkalien mit schmutzig violetter Farbe löst (BRUNNER, ROBERT, *B.* 18, 374). — Kantharidengrüne Masse, löslich in Alkalien mit blauvioletter Farbe und rehbrauner Fluorescenz.

Aethyläther $C_8H_9NO_3 = C_2H_5O.C_6H_3(NO).OH$ ($OH : OC_2H_5 : NO = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcindiäthyläther (ARONHEIM, *B.* 12, 31). — *Darstellung.* Eine Lösung von 1 Thl. Resorcindiäthyläther und 1 Thl. Isoamylnitrit in 5 Thln. Alkohol wird mit 10 Thln. einer eiskalten Mischung gleicher Volume Alkohol und Salzsäure vermischt und nach einigen Stunden der Niederschlag abfiltrirt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 896). — Hellgelbe Flocken. Sehr beständig. Zersetzt sich oberhalb 150°, ohne vorher zu schmelzen. Löst sich nur in Alkalien. Wird von koncentrirter Salpetersäure in Dinitroresorcinmonoäthyläther übergeführt.

Dinitrosoresorcin $C_6H_4N_2O_4 + 2H_2O = C_6H_2(NO)_2(OH)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* In eine fast auf 0° abgekühlten Lösung von (1 Mol.) Resorcin in der 50fachen Menge Wasser giebt man (2 Mol.) Essigsäure und dann (2 Mol.) gelöstes Kaliumnitrit hinzu. Nach $^1/_4$ Stunde gieſst man die Masse in (2 Mol.) verdünnte Schwefelsäure, filtrirt nach 1 Stunde ab und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol (von 50%) um (FITZ, *B.* 8, 631). — Gelblichgraue oder gelblichbraune Blättchen. Verpufft bei 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Wird schon von verdünnter, kalter Salpetersäure in Trinitroresorcin übergeführt. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Diamidoresorcin. Ziemlich starke Säure. — $NH_4.C_6H_3N_2O_4$. — $Na.C_6H_3N_2O_4$. *Darstellung.* Man löst Dinitrosoresorcin in Natronlauge und leitet in die Lösung längere Zeit CO_2 ein. — Schwer lösliches, dunkelgrünes Krystallpulver. — Auch das saure Kaliumsalz krystallisirt, alle anderen Salze sind amorph.

Nitroresorcin $C_6H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen als Nebenprodukt, bei der Bereitung von Diazoresorcin, durch Behandeln einer ätherischen Resorcinlösung mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure. — *Darstellung.* Die ätherischen Filtrate von der Darstellung des Diazoresorcins werden mit Kalilauge geschüttelt, die Kalilösung mit H_2SO_4 angesäuert und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand mit Wasserdampf, wobei nur flüchtiges Nitroresorcin überdestillirt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 887).

1. Flüchtiges (v-)Nitroresorcin ($OH:NO_2:OH := 1:2:3$). Orangerothe Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 85° (WESELSKY, BENEDIKT). Destillirbar. Riecht intensiv nach o-Nitrophenol.

2. Nicht flüchtiges (a-)Nitroresorcin ($OH : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4$). Citronengelbe, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 115° (W., B.). Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Nitroresorcinsulfonsäure und Dinitroresorcinäther $C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)_2O$. — $C_6H_3(NO_2)O_2.Ba + 5H_2O$. Orangerothe, trikline (?) Krystalle. — $[C_6H_3(NO_2)(OH)O]_2Ba + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von CO_2 in eine heiſse, wässerige Lösung des neutralen Salzes. — Dunkelgoldgelbe, kleine Nadeln. — $[C_6H_4(NO_2)O_2]_2Ba + 2C_6H_3(NO_2)(OH)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln.

Flüchtiger Methyläther $C_7H_7NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$ ($OCH_3 : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Entsteht, neben dem nicht flüchtigen Monomethyläther und einem Farbstoffe, beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Resorcinmono- oder Dimethyläther mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure (WESELSKY, BENEDIKT). Die ätherische Lösung wird mit Kalilauge geschüttelt, die Kalilösung mit H_2SO_4 übersättigt und die filtrirte saure Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand mit Wasser. Hierbei geht nur der flüchtige Aether über. — Schmelzp.: 95°.

Nicht flüchtiger Methyläther ($OH : OCH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4$). Schmelzp.: 144° (W., B.).

Flüchtiger Aethyläther $C_8H_9NO_4 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).OH$($OC_2H_5 : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Resorcinmono- oder -diäthyläther mit salpetrige Säure haltender Salpetersäure; aus a-Nitroresorcin mit Kali und $C_2H_5.SO_4K$ bei 140° (W., B.). — Schwefelgelbe, intensiv riechende Nadeln. Schmelzp.: 79°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure.

Nicht flüchtiger Aethyläther ($OH : OC_2H_5 : NO_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Entsteht

wie der analoge Monomethyläther und auch beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit Aether übergossenen, Nitrosoresorcinmonoäthyläther (W., B.). — Nadeln oder Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 131°.

Dinitroresorcinäther $C_{12}H_8N_2O_7 + H_2O = O[C_6H_3[NO_2).OH]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von a-Nitroresorcin mit Vitriolöl (HAZURA, *M.* 4, 610). — *Darstellung.* Man löst je 1 g a-Nitroresorcin in $2^1/_2$ ccm rauchender Schwefelsäure, gieſst die Lösung sofort in Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (HAZURA, JULIUS, *M.* 5, 188). Krystallisirt aus heiſsem Wasser in hellrosarothen, wasserfreien Nadeln oder mit $1H_2O$ in braunrothen Warzen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser und Alkohol. Wird von koncentrirter Salpetersäure in Trinitroresorcin übergeführt. — $Ba(C_{12}H_7N_2O_7)_2 + 2H_2O$. Braungelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{12}H_6N_2O_7 + 5^1/_2 H_2O$. Braungelbe, perlmutterglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Diacetat $C_{10}H_9NO_6 = C_6H_3(NO_2).(OC_2H_3O)_2$. *Bildung.* Aus a-Nitroresorcin und Acetylchlorid (ERRERA, *G.* 15, 273). — Dünne, längliche Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91°. Liefert (in ätherischer Lösung) mit Brom (und etwas Jod) Dibromnitroresorcin.

Dinitroresorcin $C_6H_4N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$. a. op-Derivat $(OH:OH:NO_2:NO_2 = 1:3:4:6)$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrosoresorcin mit salpetriger Säure (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 323). Beim Kochen von Dinitrodimethylamidophenol mit verdünnter Kalilauge (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 814). $N(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2)_2.OH + H_2O = NH(CH_3)_2 + C_6H_4N_2O_6$. Beim Kochen von Dinitro-m-Amidophenol mit wässeriger Kalilauge (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 7, 98). — *Darstellung.* Man leitet salpetrige Säure (dargestellt aus As_2O_3 und Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,40) in ein Gemisch von 1 Thl. Dinitrosoresorcin und 10 Thln. Aether ein, wäscht die Lösung mit Wasser, destillirt den meisten Aether ab und lässt den Rest an der Luft verdunsten. Der Rückstand wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (BENEDIKT, HÜBL). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 142°. Theilweise sublimirbar. Zerflieſst in Weingeist. Wird beim Erwärmen, selbst mit sehr verdünnter Salpetersäure, in Trinitroresorcin übergeführt.

Salze: LIPPMANN, FLEISSNER. — $K_2.A + {}^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}$. Kleine, gelbe Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Hellrother Niederschlag. Schwer löslich in heiſsem Wasser.

b. Isodinitroresorcin $(OH:OH:NO_2:NO_2 = 1:3:4:5)$ (?). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben viel Tetranitrodiresorcin, beim Erwärmen von Dinitrodiazoresorcin mit wässeriger Kalilauge, wird aber ausschlieſslich gebildet beim Erwärmen dieses Körpers mit alkoholischer Kalilauge (BENEDIKT, HÜBL). Beim Eintragen von Resorcindiacetat in das 4—5fache Volumen stark gekühlter, rauchender Salpetersäure entstehen Dinitroresorcin und Dinitroresorcindiacetat (TYPKE, *B.* 16, 552). Man fällt mit Wasser, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und zerlegt ihn dann durch $^1/_2$stündiges Kochen mit Salzsäure (von 30 %). Man krystallisirt das freie Dinitroresorcin erst aus viel siedendem Wasser und dann aus Essigäther um. — Glasglänzende, gelbliche Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 212,5° (T.); 214,5° (SCHIAPARELLI, ABELLI, *B.* 16, 872). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und heiſsem Eisessig, schwieriger in Benzol, Alkohol und siedendem Wasser. Sublimirbar. Wird von kochender Salpetersäure nicht verändert.

Salze: TYPKE. Das neutrale Ammoniaksalz krystallisirt in bläulichen Nadeln, die sich ziemlich schwer in Wasser lösen. — $Ba(C_6H_3N_2O_6)_2$. Goldgelbe Nädelchen. Explodirt in der Hitze. — $Ba.C_6H_2N_2O_6$. Karminrothe, glänzende Schuppen. Spurenweise löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem. — $Ag_2.C_6H_2N_2O_6$. Niederschlag aus braunen Nadeln bestehend.

Dimethyläther $C_8H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Resorcindimethyläther mit koncentrirter Salpetersäure und Ausschütteln der Lösung mit Aether (HÖNIG, *B.* 11, 1041). — Schwach rothbraune Kryställchen. Schmelzp.: 67°.

Aethyläther $C_8H_8N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Auflösen von Nitrosoresorcinmonoäthyläther in koncentrirter Salpetersäure (ARONHEIM, *B.* 12, 32). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter und mit intensiv gelber Farbe in heiſsem.

Trinitroresorcin $C_6H_3N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. a. Styphninsäure $(OH:NO_2:OH:NO_2:NO_2 = 1:2:3:4:5)$. *Bildung.* Bei längerer Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf m-Nitrophenol (BANTLIN, *B.* 11, 2101). Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf β- oder γ-Trinitrophenol in der Wärme (HENRIQUES, *A.* 215, 340). Beim Behandeln von Resorcin mit Salpeterschwefelsäure (STENHOUSE, *J.* 1871, 477). Bei

längerem Kochen von Fernambukholzextrakt (CHEVREUL, *Gilberts Annalen* 44, 148), Euxanthon (ERDMANN, *A.* 60, 245), Ammoniakgummi, Asa foetida, Galbanum, Sagapenum, wässerigem Sandel- oder Gelbholzextrakt (WILL, BÖTTGER, *A.* 58, 269), Peucedanin (BOTHE, *A.* 72, 311), Ostruthin (GORUP, *A.* 183, 336) mit Salpetersäure. Beim Behandeln von o-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (GRIESS, *B.* 7, 1224). — *Darstellung.* Aus Resorcin. Man löst 1 Thl. Resorcin in 5—6 Thln. konc. H_2SO_4 bei 40°, kühlt auf 10—12° ab und setzt allmählich 4 Thle. Salpetersäure hinzu, anfangs Säure mit 10% Wasser, dann reine und zuletzt rauchende Salpetersäure. Nach 24 Stunden wird die Masse in 1½—2 Vol. Wasser gegossen (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 681, 2037). — Man erwärmt Dinitroresorcin mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Säure, 10 Thle. Wasser) (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 326). — Aus Sappanholzextrakt. Man trägt in 20 Vol. Salpetersäure (in einer Retorte befindlich), vom spec. Gew. = 1,36, allmählich 120 Vol. des koncentrirten wässerigen Extraktes ein, digerirt 3—4 Stunden lang und verdampft die Lösung zum Syrup. Den Syrup giefst man nach und nach in 4 Vol. heifse Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45), wäscht den Rest des Syrups durch 4 Vol. Salpetersäure nach, digerirt 4—5 Stunden lang und destillirt dann 3 Vol. Säure ab. Den Retorteninhalt versetzt man mit 8 Vol. Wasser und filtrirt die gefällte Styphninsäure ab. Sie wird in 16 Thln. kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit Pottasche übersättigt und das ausgeschiedene Kaliumsalz, nach dem Umkrystallisiren, durch Salpetersäure zerlegt (STENHOUSE, *A.* 141, 224). Fernambukholzextrakt giebt über 18% Styphninsäure (BÖTTGER, WILL, *A.* 58, 298). — Grofse, schwefelgelbe, hexagonale Krystalle (aus wässerigem Alkohol) (DITSCHEINER, *A.* 158, 246). Schmelzp.: 175,5° (STENHOUSE, *J.* 1871, 477). Löst sich in 156 Thln. Wasser von 14° und wird daraus schon durch kleine Mengen einer starken Säure gefällt (STENHOUSE). Löslich in 88 Thln. Wasser von 62°; leicht löslich in Alkohol und Aether. Verpufft bei raschem Erhitzen. Liefert beim Erwärmen mit Essigsäure und Brom viel Brompikrin $C(NO_2)Br_3$; beim Einleiten von Bromdampf in die wässerige Lösung von saurem styphninsauren Natrium entstehen Brompikrin und Dibromnitroäthylen (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2046). Starke, zweibasische Säure; die Salze verpuffen beim Erhitzen stärker als Pikrate.

Salze: BÖTTGER, WILL. — $NH_4.C_6H_2N_3O_8$. — $(NH_4)_2.C_6HN_3O_8$. Orangefarbene Nadeln; in Wasser leichter löslich als das Monoammoniaksalz. — $Na_2.C_6HN_3O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$. — $K.C_6H_2N_3O_8 + H_2O$. Haarfeine, hellgelbe Nadeln. — $K_2.C_6HN_3O_8$. Kleine orangegelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in ätzkali- oder pottaschehaltigem Wasser. Hält bei 120° ½ H_2O (MERZ, ZETTER, *B.* 12, 2038). Ist bei 120° wasserfrei (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 6, 817). — $Ca.C_6HN_3O_8 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Sr.C_6HN_3O_8 + 2H_2O$. — $Ba.C_6HN_3O_8 + 3H_2O$. Kleine, gelbe, rhombische Prismen. Selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich (GRIESS; STENHOUSE). Krystallisirt auch mit $1H_2O$ (SALKOWSKI, *B.* 8, 637). — $Pb.C_6HN_3O_8 + Pb(OH)_2$. *Bildung.* Beim Fällen von Styphninsäure mit Bleizucker. — Hellgelber, flockiger Niederschlag (B., W.; ERDMANN). — $Mn(C_6H_2N_3O_8)_2 + 12H_2O$. — $Co.C_6HN_3O_8 + 3\frac{1}{2}H_2O$. — $Co.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8.K_2 + H_2O$. — $Ni.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8.K_2 + 3H_2O$. — $Cu.C_6HN_3O_8 + 4H_2O$. — $Cu.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8(NH_4)_2 + 7H_2O$. — $Cu.C_6HN_3O_8 + C_6HN_3O_8.K_2 + 4H_2O$. — $Ag_2.C_6HN_3O_8 + H_2O$. Hellgelbe, schwer lösliche Nadeln.

Styphninsaurer Harnstoff $2CH_4N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O_2$. Krystalle (HLASIWETZ, *J.* 1856, 698).

Styphninsaures Naphtalin $C_{10}H_8.C_6H_3N_3O_8$. Gelbe Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 159° (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1863).

Dimethyläther $C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen einer Lösung von Resorcindimethyläther in dem gleichen Volumen Salpetersäure in kalt gehaltene, koncentrirte Schwefelsäure (HÖNIG, *B.* 11, 1042). — Blättchen. Schmelzp.: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthyläther $C_{10}H_{11}N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus styphninsaurem Silber und Aethyljodid (STENHOUSE, *A.* 141, 226). — Lange Blätter, die sich am Licht rasch orangebraun färben. Schmelzp.: 120,5°. Löslich in Alkohol und Aether, noch leichter in Benzol, wenig löslich in CS_2. Liefert mit alkohol. NH_3 Trinitro-m-Phenylendiamin.

Resorcinindophan $C_9H_4N_4O_6$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wenn man in eine 70—80° warme Lösung von 100 g styphninsaurem Kalium in 1 l Wasser allmählich eine 40—50° warme Lösung von 20 g Cyankalium in 100 ccm Wasser einträgt. Der Niederschlag wird abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Abfliefsende rein grün ist. Dann löst man den Niederschlag in wenig warmem Wasser, fällt mit verdünnter Schwefelsäure und reinigt das ausfallende Indophan durch Lösen in kochendem Wasser und Fällen mit Salzsäure (SCHREDER, *A.* 163, 298). — Kleine, metallglänzende Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser mit blauvioletter Farbe. Unlöslich in Alkohol und Aether. Unzersetzt löslich in koncentrirter Schwefelsäure. Verpufft schwach beim Erhitzen. Entwickelt beim Glühen mit Natronkalk ¾ seines Stickstoffs

als Ammoniak. Acetylchlorid ist ohne Einwirkung. — $Na_2.C_9H_2N_4O_6 + H_2O$. — $K_2.C_9H_2N_4O_6 + H_2O$. Schwarzbraun, krystallinisch, metallglänzend. Explodirt beim Erhitzen ziemlich heftig. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung durch Pottasche ausgefällt. Lässt sicht unverändert aus heifsem Wasser umkrystallisiren. — $Ba.C_9H_2N_4O_6 + H_2O$. Dunkler Niederschlag.

Tetranitrodioxybenzol $C_6H_2N_4O_{10} = C_6(NO_2)_4.(OH)_2(OH . NO_2 . OH . NO_2 . NO_2 . NO_2)$ (?). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von γ-Dinitrophenol (HENRIQUES, *A.* 215, 335; s. β-Trinitrophenol S. 448). — Farblose oder gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 166°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ba.C_6N_4O_{10} + 6H_2O$. Goldgelbe, seideglänzende Nadeln mit einem Stich ins Grünliche. Wird bei 120° kirschroth (Unterschied vom styphninsauren Baryum).

Dibromnitrosoresorcin $C_6H_3Br_2NO_3 + 2H_2O = C_6HBr_2(NO)(OH)_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Nitrosoresorcin in 100—120 Thln. heifsen Wassers, unter Zusatz von etwas Alkohol, und fügt, sobald die Temperatur auf 40° gesunken ist, etwas mehr als die theoretische Menge Bromwasser (von 5%) hinzu. Der mit Wasser gewaschene Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (FÈVRE, *Bl.* 39, 590). — Gelbliche Nadeln. Bräunt sich bei 138° und zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, wenig in kaltem Wasser, Aether und Essigsäure; unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Wird von alkoholischem Kali nicht verändert. Giebt mit Eisenoxydulsalzen eine grüne Färbung. Wird von konzentrirter Salpetersäure in Bromdinitroresorcin umgewandelt.

Brom-a-Nitroresorcin $C_6H_4BrNO_4 = C_6H_2Br(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine ätherische Lösung von a-Nitroresorcin; bei der Einwirkung von salpetrige Säure haltender Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Tribromresorcin (WESELSKY, *A.* 164, 7). — Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.: 147°. — $Ba(C_6H_3BrNO_4)_2 + 4H_2O$. Kleine, orangegelbe Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethyläther $C_8H_8BrNO_4 = C_2H_5O.C_6H_2Br(NO_2).OH$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine essigsaure Lösung von a-Nitroresorcinmonoäthyläther (Schmelzp.: 79°) (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 898). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 114°.

Bromdinitroresorcin $C_6H_3BrN_2O_6 = C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung von Isodinitroresorcin mit Brom (TYPKE, *B.* 16, 555). — Schwefelgelbe Nadeln (aus starker Essigsäure). Schmelzp.: 192,5°.

Dieselbe Verbindung (?) entsteht, wenn man zur Lösung von 10 g Dibromnitrosoresorcin in 400 ccm Wasser 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) fügt und auf 60° erwärmt (FÈVRE, *Bl.* 39, 591). — Orangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweisem Sublimiren bei 193°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, etwas leichter in kochendem Alkohol und in $CHCl_3$, leicht in Aceton. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ein in kleinen durchsichtigen Prismen krystallisirendes **Acetylderivat**, das bei 135° schmilzt. — $(NH_4)_2.C_6HBrN_2O_6 + H_2O$. Gelbe Nadeln mit schwach violettem Reflex. — $Na_2.C_6HBrN_2O_6 + 2H_2O$. Dunkelrothe Tafeln (aus schwachem Alkohol). — $K_2.C_6HBrN_2O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine röthliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_6HBrN_2O_6 + 3H_2O$. Kleine, rothe Prismen (aus siedendem Wasser). Wenig löslich in Wasser.

Dibromnitroresorcin $C_6H_3Br_2NO_4 = C_6HBr_2(NO_2)(OH)_2$. a. Dibrom-(v-)Nitroresorcin (OH : NO_2 : OH : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6). *Darstellung.* Durch Bromiren von (v-)Nitroresorcin (WESELSKY, BENEDIKT). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 117°.

b. Dibrom-a-Nitroresorcin. Der **Aethyläther** $C_2H_5O.C_6HBr_2(NO_2).OH$(OH : Br : OC_2H_5 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 6) entsteht beim Bromiren von a-Nitroresorcinmonoäthyläther (Schmelzp.: 131°) (WESELSKY, BENEDIKT). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 69°.

Dijodnitroresorcin $C_6H_3J_2NO_4 = C_6HJ_2(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Nitroresorcin, abwechselnd, mit Jod und Quecksilberoxyd (WESELSKY, *A.* 174, 111). — Goldgelbe Nadeln.

Amidoresorcin $C_6H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3(OH)_2$. 1. o-Amidoresorcin. **Diäthyläther** $C_{10}H_{15}NO_2 = NH_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Benzolazoresorcindiäthyläther $C_6H_5.N_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2$ mit salzsaurem Zinnchlorür (PUKALL, *B.* 20, 1148). — Flimmernde Blättchen. Schmelzp.: 124°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Oxydirt sich leicht an der Luft zu $C_{18}H_{20}N_2O_3$ (s. u.). — $C_{10}H_{15}NO_2.HCl$. Nadeln. Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser; die Lösung wird durch $PtCl_4$ schmutzig braun gefärbt.

Verbindung $C_{18}H_{20}N_2O_3$. *Bildung.* Bei 1—2stündigem Durchleiten von Luft durch eine wässerige Lösung von salzsaurem o-Amidoresorcindiäthyläther (PUKALL, *B.* 20, 1149). $2C_{10}H_{15}NO_2 + O_2 = C_{18}H_{20}N_2O_3 + C_2H_5.OH + 2H_2O$. — Tiefbraunrothe Nadeln. Schmelzp.: 207°. Unlöslich in Wasser und Alkalien; leicht löslich in heifsem Alkohol

und Aether. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. H_2S oder SO_2 erzeugen ein sehr unbeständiges Reduktionsprodukt.

2. p-Amidoresorcin. *Bildung.* Aus Nitroresorcin mit Zinn und Salzsäure (WESELSKY, *A.* 164, 6). Beim Behandeln von Benzolazoresorcin mit Sn und HCl (R. MEYER, KREIS, *B.* 16, 1330). $C_6H_5.N_2.C_6H_3(OH)_2 + H_4 = NH_2.C_6H_3(OH)_2 + C_6H_5.NH_2$. — Das freie Amidoresorcin ist sehr unbeständig. — $C_6H_7NO_2.HCl + 2H_2O$. Grofse, schiefprismatische Krystalle. Die wässerige (konc.) Lösung giebt mit koncentrirtem Eisenchlorid eine tiefbraune Färbung und dann einen fast schwarzen Niederschlag.

Aethyläther $C_8H_{11}NO_2 = OH.C_6H_3(NH_2).OC_2H_5 (OC_2H_5 : OH : NH_2 = 1:3:4)$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Benzolazoresorcinmonoäthyläther, in alkoholischer Lösung, mit salzsaurem Zinnchlorür (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1135). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen der Salze färben sich an der Luft schnell violettroth. In der Lösung des Hydrochlorids erzeugen $PtCl_4$ oder $FeCl_3$ eine dunkelbraune Färbung.

Diäthyläther $C_{10}H_{15}NO_2 = NH_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Benzolazoresorcindiäthyläther mit salzsaurem Zinnchlorür (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1124). Man entfernt das gelöste Zinn durch H_2S, übersättigt die entzinnte Lösung mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt, so lange noch Anilin übergeht. Dann schüttelt man den nicht flüchtigen Rückstand mit Aether, verdunstet den Aether und übergiefst den Rückstand mit konc. HCl. Das ausgefällte Hydrochlorid wird, in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre, durch Soda zerlegt. — Nadeln. Schmelzp.: 32°; Siedep.: 250—252°. Die Salze sind in Wasser äufserst löslich; sie oxydiren sich, in wässeriger Lösung, sehr rasch an der Luft. Mit Eisenchlorid entsteht die Verbindung $C_{18}H_{21}NO_5$ (s. u.). Chromsäuregemisch oxydirt zu Aethoxylchinon $C_2H_5O.C_6H_3O_2$. — $C_{10}H_{15}NO_2.HCl$. Die unbeständigere Modifikation dieses Salzes entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Amidoresorcindiäthyläther. Sie oxydirt sich leichter an der Luft, als die beständigere Modifikation, und liefert mit $PtCl_4$ nur eine braunschwarze Färbung. Durch Eindampfen der wässerigen Lösung im Kohlensäurestrome oder durch Umkrystallisiren aus wenig, mäfsig verdünnter, heifser Salzsäure entsteht die beständigere Modifiakion. Sie reducirt nicht so rasch Silberlösung und ihre wässerige Lösung färbt sich nicht so rasch an der Luft blau, wie die unbeständigere Modifikation. Mit $PtCl_4$ liefert sie ein krystallisirtes Doppelsalz. Durch rasches Abkühlen einer Lösung der beständigeren Modifikation in wenig konc. HCl entsteht die unbeständigere Form. Beide Modifikationen schmelzen bei 198°. — $(C_{10}H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Grüngelbe Nadeln. Schmelzp.: 169,5°. Färbt sich am Lichte rasch gelb.

Acetylderivat $C_{12}H_{17}NO_3 = N(C_2H_3O).C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Amidoresorcindiäthyläther und Essigsäureanhydrid (WILL, PUKALL, B. 20, 1127). — Asbestartige Nadeln. Schmelzp.: 120,5°.

Verbindung $C_{18}H_{21}NO_5 = \begin{matrix}(C_2H_5O)_2.C_6H_3.NH.C.CO:CH \\ C_2H_5O.\dot{C}.\dot{CO}:\dot{CH}\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von je 5 g salzsaurem Amidoresorcindiäthyläther in 2 l Wasser mit einer verdünnten Eisenchloridlösung (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1129). $2NH_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2 + O_2 = C_{18}H_{21}NO_5 + NH_3 + C_2H_5.OH$. — Lange, dunkelstahlblaue, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 170°. Sublimir theilweise unzersetzt. Unlöslich in Wasser, wässerigen Alkalien und Säuren. Schwer löslich in Aether, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig mit tiefblauer Farbe. Wird durch H_2S, $SnCl_2$, SO_2 in ein sehr leicht oxydirbares Reduktionsprodukt umgewandelt. Beim Kochen mit Alkohol und verdünnter H_2SO_4 wird Amidoresorcindiäthyläther abgespalten. Chromsäuregemisch oxydirt zu Oxychinonäthyläther $C_2H_5O.C_6H_3O_2$.

Diamidoresorcine $C_6H_8N_2O_2 = C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$. a. Diamidoresorcin. *Bildung.* Aus Dinitroresorcin mit Zinn und Salzsäure (FITZ, *B.* 8, 633). Benzoldisazoresorcin zerfällt, mit Sn + HCl, in Anilin und Diamidoresorcin (LIEBERMANN, KOSTANECKI, *B.* 17, 881). — Das freie Diamidoresorcin färbt sich an der Luft rasch braun. Es wird durch Eisenchlorid violettblau gefärbt; mit NH_3 färbt es sich auch violett, scheidet aber an der Luft keine Krystalle ab (Unterschied von Isodiamidoresorcin) (TYPKE, *B.* 16, 556). Schüttelt man eine kleine Menge des in $CHCl_3$ suspendirten salzsauren Salzes mit 2—3 Tropfen Natronlauge und giebt dann Wasser hinzu, so färbt sich die Lösung kornblumenblau (L., K.). — $C_6H_8N_2O_2.2HCl$ (L., K.). — $C_6H_8N_2O_2.H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung, die rasch in schmutzigbraun übergeht (F.).

b. Isodiamidoresorcin. *Bildung.* Beim Behandeln von Isodinitroresorcin mit Zinn und Salzsäure (TYPKE, *B.* 16, 555). — Oxydirt sich sehr leicht; aus der ammonia-

kalischen Lösung scheiden sich, beim Einleiten von Luft, Krystalle von Diimidoresorcin aus. Wird durch Eisenchlorid fuchsinroth gefärbt. — $C_6H_8N_2O_2.2HCl$. Flache, glasglänzende Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

Diimidoresorcin $C_6H_6N_2O_2 = (OH)_2.C_6H_2(NH)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Luft in eine, mit überschüssigem NH_3 versetzte, Lösung von salzsaurem Isodiamidoresorcin (TYPKE). — Kleine, dem Cu_2O ähnliche Flitterchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in Natronlauge und in HCl mit Fuchsinfarbe. Wird von Sn und HCl in Isodiamidoresorcin zurück verwandelt.

Triamidoresorcin $C_6H_9N_3O_2 = C_6H(NH_2)_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Trinitroresorcin mit Zinn und Salzsäure (SCHREDER, *A.* 158, 247). — Das freie Triamidoresorcin ist höchst unbeständig. — $C_6H_9N_3O_2.3HCl + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung durch Salzsäure ausgefällt. Eisenchlorid erzeugt Amidodiimidoresorcin. — $C_6H_9N_3O_2.3HCl.SnCl_2 + H_2O$. Feine Prismen.

Amidodiimidoresorcin $C_6H_7N_3O_2 + H_2O = (OH)_2.C_6H(NH_2)\langle{NH \atop NH} + H_2O$. *Bildung.* Das salzsaure Salz scheidet sich auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer koncentrirten Lösung von salzsaurem Triamidoresorcin ab oder beim Durchleiten von Luft durch salzsaures Triamidoresorcin (SCHREDER, *A.* 158, 250). — Das freie Amidodiimidoresorcin wird durch Fällen des salzsauren Salzes mit NH_3 erhalten. Es bildet grüne, metallglänzende Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in verdünnter Kalilauge mit blauer Farbe. Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salsäure auf 170° Trioxychinon $C_6H(OH)_3O_2$. — $C_6H_7N_3O_2.HCl$. Rothe Nadeln. In Wasser nicht besonders löslich; die Lösung wird durch Salzsäure gefällt.

Dibromamidoresorcindiäthyläther $C_{10}H_{13}Br_2NO_2 = NH_2.C_6HBr_2(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Amidoresorcindiäthyläther und Brom, beide gelöst in Eisessig (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1126). — Bräunliche, glänzende Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Wird von Eisenchlorid und alkoholischem Kali nicht angegriffen.

Nitroamidoresorcin $C_6H_6N_2O_4 = C_6H_2(NO_2)(NH_2)(OH)_2$. *Darstellung.* Man löst 50 g Dinitroresorcin in 350 ccm absolutem Alkohol, giebt 150 ccm wässeriges Ammoniak hinzu, erwärmt auf 70° und leitet H_2S ein, bis alles gelöst ist. Dann lässt man 12 Stunden stehen, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, löst sie in Wasser und fällt genau mit H_2SO_4. Das freie Nitroamidoresorcin wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 324). — Schwarzbraune Krystalle. Schmelzp.: 170°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reducirt, schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung. — Das Ammoniaksalz bildet kleine, dunkelviolette Krystalle. — Das Baryumsalz ist ein schwarzer, krystallinischer Niederschlag. — $(C_6H_6N_2O_4)_2.H_2SO_4$. Kleine, bräunliche Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Dinitroamidoresorcin $C_6H_5N_3O_6 = C_6H(NO_2)_2(NH_2)(OH)_2$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von Styphninsäure mit alkoholischem Schwefelammonium (BENEDIKT, HÜBL). — Kupferrothe Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 190°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol. Schwer löslich in verdünnten Säuren, leicht in Vitriolöl und in Alkalien. Aus der Lösung in Vitriolöl wird, durch Wasser, freies Dinitroamidoresorcin gefällt.

Azoderivate des Resorcins: WESELSKY, *A.* 162, 273.

Diazoresorcin (Azoresorcin) $C_{18}H_{10}N_2O_6$ oder $C_{18}H_{12}N_2O_6$ (?) oder $C_{12}H_9NO_4 = C_6H_4\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3N(OH)_2$ (?). *Bildung.* Aus Resorcin und salpetriger Säure. $3C_6H_6O_2 + N_2O_3 = C_{18}H_{12}N_2O_6 + 3H_2O$. Aus Resorcin und NO_2 (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 889). $3C_6H_6O_2 + 2NO_2 = C_{18}H_{10}N_2O_6 + 4H_2O$. Oder: $2C_6H_4(OH)_2 + HNO_2 = C_{12}H_9NO_4 + 2H_2O$ (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1849). — *Darstellung.* Man löst je 10 g Resorcin in 500 ccm Aether und giebt 6 ccm rother Salpetersäure hinzu (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 607). Nach zweitägigem Stehen, in der Kälte, wird der Aether abgegossen (in demselben ist Nitroresorcin enthalten). Die abgeschiedenen Krystalle werden zerrieben, mit kaltem Wasser gewaschen (bis das Filtrat mit NH_3 sich rein blauviolett färbt), getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt. — Dunkelrothe, kleine Krystalle mit grünem Metallglanz. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig; unlöslich in Wasser und Aether. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauvioletter Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit den Salzen der Erden dunkelviolette Niederschläge. Verdünnte Mineralsäuren sind ohne Wirkung. Durch Acetylchlorid entstehen die Verbindung $C_{26}H_{21}Cl_3N_2O_6$ (s. S. 598) und $C_{12}H_9Cl_2N_3O$ (s. S. 598) mit Acetylchlorid und Natriumacetat erhält man Acetyldiazoresorufinäther (S. 598). Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 210° wird Diazoresorufin (S. 597) gebildet; mit konc. HCl erhält man, bei 100° im Rohr, salzsaures Azoresorufyl. Durch Sn + HCl wird Hydroazoresorufinäther gebildet,

während durch Zn + HCl (oder Schwefelammonium) Tetrahydroazoresorufin entsteht. Alkalische Reduktionsmittel führen das Diazoresorcin in Diazoresorufin über. Beim Versetzen einer Lösung von Diazoresorcin in (9 Mol.) Kali mit (12 Mol.) Bromwasser fällt ein blauer Farbstoff aus (W., B., *M.* 5, 613). Koncentrirte Salpetersäure erzeugt Tetrazoresorcin. Entwickelt beim Glühen mit Natronkalk allen Stickstoff als NH_3.

Diäthyläther $C_{22}H_{18}N_2O_6 = C_{18}H_8N_2O_6(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Diazoresorcin mit Alkohol und HCl bei 100° (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 889). — Sehr feine rothbraune Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 202°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Kalilauge, löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Dibromazoresorcin $C_{12}H_7Br_2NO_4$. *Bildung.* Das Salz $C_{12}H_7Br_2NO_4.HBr$ scheidet sich aus beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Diazoresorcin in Natronlauge (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1862). Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. — Das Salz $C_{12}H_7Br_2NO_4.HBr$ (bei 100°) bildet eine kantharidengrüne Masse. Löslich in Alkohol mit blauer Farbe.

Trinitroazoresorcin $C_{12}H_6(NO_2)_3NO_4$ s. salpetersaures Tetrazoresorcin S. 598.

Nitrodiazoresorcin. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Nitroamidoresorcin in verdünnter Schwefelsäure mit der theoretischen Menge Kaliumnitrit (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 328). — Brauner, krystallinischer Niederschlag; lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren.

Dinitrodiazoresorcin $C_6H_2N_4O_6 = C_6H(NO_2)_2(OH)\langle{}^{O}_{N}\rangle N$. *Bildung.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus, wenn man 5 g Nitro- oder Dinitroamidoresorcin in 150 ccm (mit 5 Vol. Wasser) verdünnter Schwefelsäure löst, überschüssiges Kaliumnitrit hinzusetzt und kocht (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 327). — Die freie Säure, durch Lösen des Kaliumsalzes in Vitriolöl abgeschieden, bildet gelbe, trikline Krystalle. Beim Erwärmen mit Kalilauge entwickelt sie (2 Atome) Stickstoff, und die Lösung hält nun Isodinitroresorcin und Tetranitrodiresorcin. — $K.C_6HN_4O_6 + H_2O$. Braune Prismen mit blauem Flächenschimmer (aus verdünnter, wässeriger Lösung). Krystallisirt aus sehr koncentrirter wässeriger Lösung oder beim Versetzen mit Alkohol wasserfrei in feinen, langen, gelben Nadeln.

α-Tetranitrodiresorcin $C_{12}H_6N_4O_{12} = (OH)_2.C_6H(NO_2)_2.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dinitrodiazoresorcin mit wässeriger Kalilauge (BENEDIKT, HÜBL, *M.* 2, 329). Man fällt die Lösung mit Säure und löst den Niederschlag in absolutem Alkohol. Aus der Lösung krystallisirt zunächst Tetranitrodiresorcin und dann Isodinitroresorcin. — Glänzende Krystallkörner. Schmelzp.: 268°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig. Krystallisirt unverändert aus kochender Salpetersäure. — $K_2.C_{12}H_4N_4O_{12}$. Wird durch Neutralisiren des Tetranitrodiresorcins mit K_2CO_3 in glänzenden, rothen Nadeln erhalten. Versetzt man die Lösung mit KOH, so erhält man metallglänzende, dunkelgrüne Nadeln des neutralen Salzes.

Diazoresorufin $C_{36}H_{18}N_4O_9$ oder $C_{24}H_{16}N_2O_7 = O[C_6H_3(OH).N\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_4]_2$. *Bildung.* Man erwärmt eine Lösung von Diazoresorcin in koncentrirter Schwefelsäure auf 210° und gießt sie dann in Wasser. Der Niederschlag wird aus koncentrirter Salzsäure umkrystallisirt (WESELSKY). $2C_{18}H_{12}N_2O_6 = C_{36}H_{18}N_4O_9 + 3H_2O$. Beim Vermischen eines Gemisches aus 2 Thln. Nitrosoresorcin und 1 Thl. Resorcin mit Vitriolöl (FÈVRE, *Bl.* 39, 593). Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von Diazoresorcin mit Zinkstaub oder mit $NaHSO_3$ (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 608). Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von 5 g Resorcin in 15 g Vitriolöl mit 40 g Nitrosylschwefelsäure (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1850). $4C_6H_4(OH)_2 + 2HNO_2 = C_{24}H_{16}N_2O_7 + 5H_2O$. Bei allmählichem Erhitzen eines Gemisches aus 5 g Resorcin, 2,5 g Nitrobenzol und 75 g Vitriolöl auf 170° (BRUNNER, *B.* 15, 174; 17, 1850). Daneben entsteht p-Amidophenol-o-Sulfonsäure (BR., KR., *B.* 17, 1867). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Diazoresorcin mit 2 Thln. Eisenchlorür und 10 Thln. rauchender Salzsäure und fällt die klare Lösung mit Wasser (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 609). — Kleine, dunkelrothe, glänzende Körner (aus verdünnter Salzsäure vom spec. Gew. = 1,13). Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Vitriolöl ist blauviolett. Sehr leicht löslich in Alkalien; die Lösung ist carmoisinroth und zeigt eine zinnoberrothe Fluorescenz. Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Diazoresorufin in K_2CO_3 und dann von HCl fällt ein Farbstoff („fluorescirendes Resorcinblau") aus (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 612).

Dimethyläther $C_{26}H_{20}N_2O_7 = C_{24}H_{14}N_2O_7(CH_3)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Amidophenolsulfonsäure, beim Erhitzen von 11 g Resorcin mit 7 g p-Nitrotoluol und 150 g Vitriolöl auf 185° (KRÄMER, *B.* 17, 1875). — Dunkelrothe Nadeln. Die Lösung in Alkalien ist purpurroth und fluorescirt zinnoberroth.

Hexabromdiazoresorufin $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_7$. *Bildung.* Das Hydrobromid dieser Verbindung scheidet sich aus beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Diazoresorufin in Natronlauge (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1863). — Das Salz $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_7.HBr$ bildet eine rothe, amorphe Masse. Die alkoholische Lösung ist violett und fluorescirt blutroth.

Hexanitrodiazoresorufin $C_{24}H_{10}(NO_2)_6N_2O_7$ s. salpetersaures Tetrazoresorufin s. u.

Acetyldiazoresorufinäther $C_{52}H_{34}N_4O_{15} = C_{48}H_{28}N_4O_{13}(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. Diazoresorcin mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Natriumacetat auf 135° (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1857; BRUNNER, *B.* 18, 585). Wird leichter dargestellt durch Kochen von 1 Thl. Diazoresorufin mit $^1/_2$ Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Essigsäureanhydrid (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 5, 611). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Orangefarbene Schuppen. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Aceton, $CHCl_3$ und Essigsäure.

Verbindung $C_{12}H_9Cl_2NO_3 = C_{12}H_8ClNO_3.HCl$. *Bildung.* Entsteht, neben $C_{26}H_{21}Cl_3N_2O_6$ (s. u.), bei einstündigem Erhitzen von Diazoresorcin mit Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (WESELSKY, *A.* 162, 288; BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1854). $C_{12}H_9NO_4 + 2HCl = C_{12}H_9Cl_2NO_3 + H_2O$. Das Produkt wird mit Acetylchlorid und dann mit Alkohol gewaschen. Im Alkohol löst sich der Körper $C_{26}H_{21}Cl_3N_2O_6$. — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, löslich in kochenden Alkalien mit Veilchenfarbe.

Verbindung $C_{26}H_{21}Cl_3N_2O_6 = O\langle{}^{C_6H_3Cl.N.O_2.C_6H_4.}_{C_6H_3(OC_2H_5).N.O_2.C_6H_4}.2HCl$. *Bildung.* Siehe die Verbindung $C_{12}H_9Cl_2NO_3$ (s. o.). Das alkoholische Filtrat von der Darstellung dieser Verbindung wird verdunstet, der Rückstand wiederholt mit Alkohol verdampft und dann in Aether gelöst (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1855). — Amorphe, grünliche Substanz. Löst sich in Alkalien zu einer rothen, fluorescirenden Lösung.

Salzsaures Azoresorufyl $C_{24}H_{14}Cl_2N_2O_5.2HCl$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von Diazoresorcin mit rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 100° (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1858; vgl. dagegen WESELSKY, *A.* 162, 278). $2C_{12}H_9NO_4 + 4HCl = C_{24}H_{14}Cl_2N_2O_5.2HCl + 3H_2O$. Man fällt das Gemisch mit Wasser, behandelt den erhaltenen Niederschlag mit Aether und verdunstet die ätherische Lösung. — Rothe, metallglänzende Blättchen.

Salzsaures Tetrahydroazoresorufin $C_{24}H_{20}N_2O_7.2HCl$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diazoresorcin mit Zink und konc. HCl (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1862). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt. — Dunkelblaue, kupferglänzende Krystalle. Hinterlässt bei 100° Diazoresorufin. Mit Sn + HCl entsteht Hydroazoresorufinäther.

Salzsaures Hydrodiazoresorufin (salzsaurer Hydroazoresorufinäther) $C_{36}H_{30}N_4O_9.3HCl$ oder $C_{48}H_{46}N_4O_{13}.4HCl + 4H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diazoresorufin oder Diazoresorcin mit Zinn und Salzsäure (WESELSKY, *A.* 162, 279; BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1859). — Grüne, silberglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, löslich in Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Geht beim Erwärmen im Luftstrom vollständig in Diazoresorufin über. Giebt mit Diazoresorufin eine in dunkelgrünen Nadeln krystallisirende Verbindung. — Bei 100° verliert das Salz das Krystallwasser und HCl. Löst man den Rückstand in warmem Alkohol, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, so krystallisiren beim Erkalten lange, dem $KMnO_4$ ähnliche Krystalle $C_{48}H_{46}N_4O_{13}.3HCl$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nimmt man aber den getrockneten Rückstand in salzsäurehaltigem Aceton auf, so krystallisirt das ähnlich aussehende Salz $C_{48}H_{46}N_4O_{13}.HCl$ (über H_2SO_4 getrocknet) aus.

Salpetersaures Tetrazoresorcin $C_{18}H_6N_7O_{15} = C_{18}H_6N_4O_6(NO_3)_3$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Diazoresorcin mit koncentrirter Salpetersäure (WESELSKY, *A.* 162, 281). — Metallglänzende, rothe Nadeln. Löslich in Wasser, Aether und besonders in Alkohol mit indigblauer Farbe. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, erst in salpetersaures Dihydrotetrazoresorcin und dann in salzsaures Hydramidotetrazoresorufin über.

Nach BRUNNER und KRÄMER (*B.* 17, 1865) ist diese Verbindung Trinitroazoresorcin $C_{12}H_6(NO_2)_3NO_4$. Sie stellen dieselbe dar durch vorsichtiges Erwärmen von 4 g Diazoresorcin mit 40 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37). Sowie die Entwickelung von NO_2 anfängt, wird nicht mehr erwärmt und das Gemisch stehen gelassen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit sich mit NH_3 braunroth färbt. Man filtrirt alsdann und stellt das Filtrat in Eiswasser. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit verdünnter Salpetersäure gewaschen.

Salpetersaures Tetrazoresorufin $C_{36}H_6N_{14}O_{27} = C_{36}H_6N_8O_9(NO_3)_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diazoresorufin mit koncentrirter Salpetersäure (WESELSKY, *A.* 162, 283). — Kurze, feine, dunkelrothe Nadeln (aus koncentrirter Salpetersäure). Krystallisirt aus wasserhaltigem Aether mit 11 H_2O in Nadeln vom Aussehen des Kaliumpermanganates. Löslich

in Wasser, Alkohol und Aether mit Purpurfarbe. Verhält sich gegen Zinn und Salzsäure wie salpetersaures Tetrazoresorcin.

Nach BRUNNER und KRÄMER (*B.* 17, 1865; 18, 587) ist dieser Körper Hexanitroazoresorufin $C_{24}H_{10}(NO_2)_6N_2O_7$.

Hexacetyltetrazoresorufinchlorid (?) $C_{36}(C_2H_3O)_6N_{14}O_{27}.Cl_{12}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von $C_{12}H_9Cl_2NO_3$ (s. S. 598) mit koncentrirter Salpetersäure (WESELSKY, *A.* 162, 290). — Purpurrothe Krystallblättchen.

Salpetersaures Dihydrotetrazoresorcin $C_{18}H_8N_7O_{15} = C_{18}H_8N_4O_6(NO_3)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von salpetersaurem Tetrazoresorcin oder salpetersaurem Tetrazoresorufin mit Zinn und Salzsäure (WESELSKY, *A.* 162, 285). — Kleine, rothe, sandige Krystalle (aus absolutem Alkohol). Wird von verdünnten Oxydationsmitteln leicht wieder in Tetrazoresorcin zurückverwandelt.

Formel: $C_{24}H_{14}(NH_2)_6N_2O_7$.6 HCl (BRUNNER, *B.* 18, 588).

Salzsaures Hydramidotetrazoresorufin $C_{36}H_{43}Cl_9N_{14}O_9$. *Bildung.* Ist das Endprodukt der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf salpetersaures Tetrazoresorcin oder Tetrazoresorufin (WESELSKY, *A.* 162, 286). — Farblose, lange Nadeln. Röthet sich an der Luft. Löst sich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe.

Formel: $C_{48}H_{34}(NH_2)_{12}N_4O_{13}$.12 HCl (BRUNNER, *B.* 18, 587).

Hydrimidotetrazoresorufin $C_{36}H_{28}N_{14}O_9 + H_2O$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Luft durch eine ammoniakalische Lösung des salzsauren Hydramidotetrazoresorufins (WESELSKY, *A.* 162, 287). — Grüne Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich mit weinrother Farbe in koncentrirter Salzsäure und Salpetersäure.

Formel: $C_{12}H_6(NH_2)_3NO_6$ (BRUNNER, *B.* 18, 588).

Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemisches aus (1 Mol.) Nitrosoresorcin, (1 Mol.) Anilin, 2 Thln. Eisessig und 10 Thln. Alkohol auf 70° (FÈVRE, *Bl.* 39, 594). $C_6H_3(NO)(OH)_2 + 2C_6H_5.NH_2 = C_{18}H_{14}N_2O_2 + NH_3 + H_2O$. Der gebildete Niederschlag wird mit schwachem Alkohol gewaschen und wiederholt aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. — Stahlblaue, kleine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 238—239°. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol. Löst sich in konc. HCl oder HNO_3 mit blauer Farbe. Wird von Sn + HCl nur sehr langsam angegriffen.

Resorcinblau (gebildet durch Schmelzen von Resorcin mit $NaNO_2$): BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 534.

Azofarbstoffe aus Resorcinäthyläther. 1. Farbstoff $C_{24}H_{20}N_2O_6$. *Bildung.* Scheidet sich unlöslich ab, beim Eintragen von 3 ccm mit salpetriger Säure gesättigter Salpetersäure in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 8 g Resorcinmonoäthyläther in 500 g trockenen Aethers (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 893). — Bordeauxrothe, mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 230°. Unlöslich in Wasser, Aether und verdünnter Kalilauge; schwer löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit Purpurfarbe. Sublimirt unzersetzt.

2. Farbstoff $C_{14}H_{11}NO_3$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Resorcinmono- oder -diäthyläther (W., B.). Die filtrirte ätherische Lösung wird durch Schütteln mit Kalilauge von den Nitroresorcinäthern befreit; beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt dann der Farbstoff. — Lebhaft orangerothe Krystallnadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Kalilauge, löslich in Vitriolöl mit blauvioletter Farbe. In absolutem Alkohol viel löslicher als der Farbstoff $C_{24}H_{20}N_2O_6$.

Thioresorcin $C_6H_6S_2 = C_6H_4(SH)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der m-Benzoldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (PAZSCHKE, *J. pr.* [2] 2, 418; KÖRNER, MONSELISE, *G.* 6, 140). — Krystalle. Schmelzp.: 27°; Siedep.: 243°. Riecht durchdringend. — $Pb.C_6H_4S_2$. Orangefarbener Niederschlag.

Resorcinrhodanid $C_8H_4N_2S_2 = C_6H_4(CNS)_2$. *Bildung.* Aus Thioresorcinblei und Jodcyan, in alkoholischer Lösung, bei 100° (GABRIEL, *B.* 10, 184). — Nadeln. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, CS_2, schwerer in kaltem Alkohol. Unzersetzt löslich in kalter koncentrirter Schwefelsäure; wird beim Erhitzen mit dieser Säure zersetzt.

Nitroresorcinrhodanid $C_8H_3N_3S_2O_2 = C_6H_3(NO_2)(CNS)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Resorcinrhodanid mit Salpeterschwefeläure (GABRIEL). — Kurze, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—150,5°. Kaum löslich in kaltem Alkohol oder CS_2, besser in heifsem Alkohol und Eisessig, leicht in heifem Nitrobenzol.

Phenylen-m-Disulfacetsäure $C_{10}H_{10}S_2O_4 = C_6H_4(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Thioresorcin mit (2 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1639). — Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.: 127°.

Schwefelsäurederivate des Resorcins.

1. **Resorcinsulfonsäure** $C_6H_6SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.SO_3H$. *Bildung.* Beim Schmelzen

von (1 Thl.) resorcindisulfonsaurem Kalium mit (4 Thln.) Aetzkali, bis zum Eintritt einer starken Wasserstoffentwickelung (H. FISCHER, *M.* 2, 337). Man neutralisirt die Schmelze mit Essigsäure, fällt die unveränderte Resorcindisulfonsäure durch überschüssigen Baryt aus, leitet dann CO_2 ein und fällt endlich die Monosulfonsäure durch Bleiessig. — $K.C_6H_5SO_5 + 2H_2O$. Krystalle. Wird nicht gefällt durch Baryum- oder Bleiacetat.

Guajakolsulfonsäure $C_7H_8SO_5 = CH_3O.C_6H_3(OH).SO_3H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Guajakol in Vitriolöl entstehen zwei Sulfonsäuren (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2019). — Das Kaliumsalz der einen Säure ist in Alkohol von 96% unlöslich, aus Alkohol von 60% krystallisirt es in Prismen. Es entspricht der Formel $K.C_7H_7SO_5$ und giebt, in wässeriger Lösung, mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. — Das Kaliumsalz der anderen Säure ist amorph, leicht löslich in Alkohol.

2. **Resorcinschwefelsäure** $C_6H_6SO_5 = OH.C_6H_4O.SO_2.OH$. *Darstellung.* Man schüttelt 6 Stunden lang eine Lösung von 20 Thln. Resorcin und 20 Thln. Aetzkali in 25 Thln. Wasser mit 45 Thln. gepulvertem Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$. Dann erwärmt man auf dem Wasserbade und giebt das doppelte Volumen Alkohol (von 90%) hinzu. Zum Filtrat (vom K_2SO_4) fügt man das gleiche Volumen absoluten Alkohols hinzu und erhält dadurch einen Niederschlag von dischwefelsaurem Salze. Das Filtrat enthält das resorcinschwefelsaure Salz. Es wird mit H_2SO_4 annähernd neutralisirt und die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft (BAUMANN, *B.* 11, 1911). — $K.C_6H_5SO_5$. Trikline Tafeln. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Wenig beständig. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon beim Stehen.

Resorcinmethylätherschwefelsaures Kalium $(CH_3O).C_6H_4.SO_4K$. *Darstellung.* Man trägt in eine Lösung von 5 Thln. Resorcinmethyläther in 2,25 Thln. KOH und wenig Wasser allmählich 5,2 Thle. $K_2S_2O_7$ ein und fällt die Lösung erst mit Alkohol und hierauf mit Aether (TIEMANN, PARISIUS, *B.* 13, 2364; TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2019). — Feine Blättchen, löslich in Wasser und in heifsem Alkohol. Ist in alkalischer Lösung beständig; wird von Säuren leicht in $KHSO_4$ und Resorcinmethyläther zerlegt.

3. **Resorcindischwefelsäure** $C_6H_6S_2O_8 = C_6H_4(O.SO_2.OH)_2$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Resorcinschwefelsäure (BAUMANN). — $K_2.C_6H_4S_2O_8$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird beim Erwärmen mit Essigsäure nicht zersetzt, durch Salzsäure wird aber, in der Hitze, vollkommene Spaltung in Resorcin und Schwefelsäure bewirkt. Geht beim Erhitzen auf 160° in Resorcinsulfonsäuresalz über. — $Ba.C_6H_4S_2O_8$. Nadeln. Wird aus der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol gefällt.

4. **Resorcindisulfonsäure** $C_6H_6S_2O_8 + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_2(SO_3H)_2 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). *Bildung.* Aus Resorcin und H_2SO_4 (PICCARD, HUMBERT, *B.* 9, 1480). — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Resorcin in 2 Thle. eines Gemenges von rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid ein, verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und entfernt die freie Schwefelsäure durch $PbCO_3$ (TEDESCHI, *B.* 12, 1267). — Man zerreibt 1 Thl. Resorcin mit 4 Thln. Vitriolöl, bringt die nach einiger Zeit erstarrte Krystallmasse auf poröse Thonplatten und bindet dann die freie Säure an Baryt (H. FISCHER, *M.* 2, 331). — Zerfliefsliche Krystallmasse; zersetzt sich schon bei 100° (T.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; fast unlöslich in kaltem Vitriolöl. Wird von Eisenchlorid rubinroth gefärbt. Brom bewirkt, schon in der Kälte, Spaltung in H_2SO_4 und Tribromresorcin. Giebt beim Schmelzen mit Kali (oder Natron) (TEDESCHI) erst Resorcinmonosulfonsäure und dann Phloroglucin (TEDESCHI). Versetzt man eine Lösung des Kaliumsalzes mit Kaliumnitrit und dann mit Essigsäure, so scheiden sich dunkelviolette Nadeln eines stickstoffhaltigen Sulfonsäuresalzes aus. Durch Behandeln desselben mit Alkohol und koncentrirter Salzsäure erhält man gelbe Schuppen eines anderen Sulfonsäuresalzes (FISCHER).

Salze: FISCHER; TEDESCHI. — $Na_2.C_6H_4S_2O_8 + H_2O$. Gleicht dem Kaliumsalz (F.). — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Breite, monokline Nadeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (T.). Krystallisirt in der Kälte mit $4H_2O$ (F.). — $Ba.C_6H_4S_2O_8 + 3^1/_2H_2O$. Monokline Krystalle (F.). Ziemlich leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Aufbewahren (T.). — $Ba_2.C_6H_2S_2O_8 + 4H_2O$. Wird durch Versetzen des Monobaryumsalzes mit Baryt in atlasglänzenden Nadeln gefällt. Unlöslich in Wasser. Hält $5H_2O$ (PICCARD, HUMBERT). — $Pb_2.C_6H_2S_2O_8 + 4H_2O$. Schuppen, unlöslich in Wasser (F.). — $Cu.C_6H_4S_2O_8 + 10H_2O$. Blaugrüne, trikline Krystalle (F.).

Isoresorcindisulfonsäure. *Bildung.* Dinitrobenzoldisulfonsäure wird durch Zinn und Salzsäure in Diamidobenzoldisulfonsäure übergeführt und letztere mit salpetriger Säure behandelt (LIMPRICHT, *B.* 8, 290). — Leicht lösliche, lange, vierseitige Nadeln. — $Ba.C_6H_4S_2O_8 + 2H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

5. **Resorcintrisulfonsäure** $(OH)_2.C_6H(SO_3H)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Resorcindisulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (PICCARD, HUMBERT, *B.* 10, 182). — Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung. Das basische Calciumsalz ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Essigsäure. — $Ba_3.(C_6H_3S_3O_{11})_2 + 3^1/_2H_2O$. Unlöslich in Wasser und Salzsäure. — Das Bleisalz löst sich in Essigsäure.

6. **Dichlorresorcinsulfonsäure** $(OH)_2.C_6HCl_2.SO_3H$. *Bildung.* Durch Auflösen des Anhydrids (s. u.) in Kaliumcarbonat und Zerlegen des Kaliumsalzes mit Salzsäure (und Alkohol) (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 334). — Pulver. Geht beim Behandeln mit $SO_2.Cl_2$ in das Anhydrid über. — $Ba(C_6H_3Cl_2SO_5)_2$. Unlösliches Pulver.

Anhydrid $C_{12}H_6Cl_4S_2O_9 = (OH)_2.C_6HCl_2.SO_2.O.SO_2.C_6HCl_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Dichlorresorcin in 4 Thle. Sulfurylchlorid $SO_2.Cl_2$ (REINHARD). — Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien, dabei in Dichlorresorcinsulfonsäure übergehend.

7. **Jodresorcinsulfonsäure** $(OH)_2.C_6H_2J.SO_3H$. *Darstellung.* Aus resorcinsulfonsaurem Kalium und Jod, wie Jodresorcindisulfonsäure (H. FISCHER, *M.* 2, 340). — $K.C_6H_4JSO_5 + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle.

8. **Jodresorcindisulfonsäure** $(OH)_2.C_6HJ(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Man verreibt 30 g resorcindisulfonsaures Kalium mit 33 g Jod, giebt 200—300 ccm, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzten, Weingeist hinzu und digerirt 6 Stunden lang bei 100°. Dann entfernt man das freie Jod durch Aetheralkohol und krystallisirt das zurückbleibende Kaliumsalz aus Wasser um (H. FISCHER, *M.* 2, 340). — $K.C_6H_3JS_2O_8$. Lange Nadeln.

9. a-**Nitroresorcinsulfonsäure** $C_6H_5NSO_7 + 1^1/_2H_2O = (OH)_2.C_6H_2(NO_2).SO_3H + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 15 g a-Nitroresorcin mit 13,7 ccm H_2SO_4 auf 80 bis 90° (HAZURA, *M.* 4, 610). — Gelblichweifse Schuppen. Schmelzp.: 124—125°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit Brom Dibromnitroresorcin. — $Ba(C_6H_4NSO_7)_2 + 4H_2O$. Grofse, schwefelgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_6H_3NSO_7 + 2H_2O$. Fällt beim Versetzen des einbasischen Salzes mit Baryt in citronengelben Schuppen aus. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Löst man das zweibasische Salz in viel heifsem Wasser und giebt überschüssige, kochende Barytlösung hinzu, so scheidet sich das Salz $Ba_3(C_6H_2NSO_7)_2 + 10H_2O$ in blutrothen Nadeln aus, die unlöslich in Wasser sind.

10. a-**Amidoresorcinsulfonsäure** $C_6H_7NSO_5 = (OH)_2.C_6H_2(NH_2).SO_3H$. *Bildung.* Beim Behandeln von a-Nitroresorcinsulfonsäure mit Sn und HCl (HAZURA, *M.* 4, 613). — Trimetrische Krystalle (H.). Grünlich schillernde Blättchen (BRUNNER, KRÄMER, *B.* 17, 1870). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die Lösung in Kali färbt sich rasch blau, später grün und endlich schwarz. Eisenchlorid bewirkt einen braunen Niederschlag, der auf Zusatz von Soda braunviolett wird.

Resorcin und Oxalsäure. a. **Resorcinoxaleïn** $C_{20}H_{14}O_7 = OH.C_6H_3\langle{CO \atop O}\rangle C[C_6H_3(OH)_2]_2$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Resorcin mit (1 Mol.) entwässerter Oxalsäure, im Rohr auf 200°. Das Produkt wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt (CLAUS, *B.* 10, 1305; 14, 2563). — Feines, rothes, äufserst hygroskopisches Pulver. Löslich in Alkohol und in Eisessig. Verliert bei 100° Wasser, geht aber erst bei 150° völlig in das Anhydrid $C_{20}H_{12}O_6$ über. Leicht löslich in Alkalien; die koncentrirten Lösungen sind intensiv roth bis braun. Beim Verdünnen bis zur schwachgelben Färbung zeigen die Lösungen eine intensiv moosgrüne Fluorescenz. Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Oxalsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub werden Phenol und Benzol gebildet. Wird von Zinkstaub, in alkalischer oder essigsaurer Lösung, in einen farblosen Körper übergeführt, der an der Luft rasch wieder in Resorcinoxaleïn übergeht. Mit überschüssigem Brom entsteht Pentabromresorcinoxaleïn. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt zunächst Tetranitroresorcinoxaleïn; mit überschüssiger Säure erhält man Trinitroresorcin und Oxalsäure. Resorcinoxaleïn löst sich in Vitriolöl mit smaragdgrüner Farbe und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt. Erwärmt man die Lösung aber auf 110°, so entsteht Resorcinoxaleïntrisulfonsäure.

Anhydrid $C_{20}H_{12}O_6 = OH.C_6H_3\langle{CO \atop O}\rangle C\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Resorcinoxaleïn auf 150° (CLAUS, *B.* 14, 2565). — In Alkohol viel schwieriger löslich als Resorcinoxaleïn; kaum löslich in Aether. Beim Behandeln von Resorcinoxaleïn mit Säuren, Brom u. s. w. entstehen immer Derivate des Anhydrids.

Diacetat $C_{24}H_{16}O_8 = C_{20}H_{10}O_4(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Resorcinoxaleïn mit Essigsäureanhydrid (CL.). — Gelbroth.

Triacetat $C_{26}H_{18}O_9 = C_{20}H_9O_3(C_2H_3O_2)_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Resorcinoxaleïn mit Essigsäureanhydrid auf 150°. — Farblos.

Pentabromresorcinoxaleïn $C_{20}H_7Br_5O_6$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen einer Lösung von Resorcinoxaleïn in CS_2 mit Brom (CLAUS). — Dunkelrothes Pulver. Schmilzt nicht bei 230°. Verbindet sich leicht mit Basen. Die alkoholische Lösung des Körpers giebt mit Barytwasser einen dunkelrothen Niederschlag $Ba(C_{20}H_6Br_5O_6)_2$, der beim Behandeln mit CO_2 die Hälfte des Baryts verliert.

Tetranitroresorcinoxaleïn $C_{20}H_8(NO_2)_4O_6$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Resorcinoxaleïn mit rauchender Salpetersäure (CLAUS). — Dunkelroth. Verpufft oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Aether; ist nach dem Trocknen darin unlöslich.

Resorcinoxaleïntrisulfonsäure $C_{20}H_9O_6(SO_3H)_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Resorcinoxaleïn mit Vitriolöl auf 100° (CLAUS). — Dunkelrother Syrup, der erst bei sehr langem Sieden äufserst zerfliefsliche Krystallaggregate abscheidet. — $Ba_5(C_{20}H_7S_3O_{15})_2$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit $BaCO_3$ als rothes Krystallpulver erhalten. Beim Kochen der Säure mit überschüssigem Barytwasser entsteht ein dunkelrothes, unlösliches Pulver (basisches Salz?). — $Pb_5(C_{20}H_7S_3O_{15})_2$. Dunkelrother Niederschlag, durch Fällen der freien Säure durch Bleizucker erhalten. — $Pb_4.C_{20}H_6S_3O_{16}$.

b. **Verbindungen** $C_{14}H_8O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Resorcin mit (1 Mol.) krystallisirter Oxalsäure und einer der Oxalsäure gleichen Menge Schwefelsäure auf 120° entstehen zwei isomere Körper $C_{14}H_8O_5$, die durch ihre ungleiche Löslichkeit in heifsem Alkohol getrennt werden können (GUKASSIANZ, *B.* 11, 1184). Vielleicht ist einer dieser Körper identisch mit Resaurin (s. Ketone $C_nH_{2n-24}O$).

α-Verbindung. Der in Alkohol schwerer lösliche Körper $C_{14}H_8O_5$ ist hellgelb, amorph, sehr leicht löslich in Kalilauge. Diese Lösung ist gelbroth und zeigt eine grüne Fluorescenz.

β-Verbindung. Dunkelbraun. Die Lösung in Kali ist braun und fluorescirt nicht.

3. **p-Dioxybenzol** (Hydrochinon). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation der Chinasäure (WÖHLER, *A.* 51, 152), Oxysalicylsäure $C_7H_6O_4$ (DEMOLE, *B.* 7, 1441; RAKOWSKI, LEPPERT, *B.* 8, 788; HLASIWETZ, *A.* 175, 67). Bei der Reduktion von Chinon (WÖHLER). Beim Behandeln von Arbutin mit Emulsin (KAWALIER, *A.* 84, 358) oder mit verdünnter Schwefelsäure (STRECKER, *A.* 107, 229). Beim Erhitzen von p-Diazoanisolsulfat $C_6H_4(OCH_3)N_2.HSO_4$ mit Wasser auf 140° (SALKOWSKI, *B.* 7, 1010); beim Kochen von p-Diazophenolsulfat mit Wasser, welchem 10—15% koncentrirte Schwefelsäure zugesetzt worden ist (WESELSKY, SCHULER, *B.* 9, 1160). Beim Versetzen einer Lösung von p-Nitrosophenol in Natronlauge mit salzsaurem Hydroxylamin (HEPP, *B.* 10, 1654). $C_6H_4(NO)(OH) + NH_3O = C_6H_4(OH)_2 + N_2 + H_2O$. Beim Schmelzen von p-Jodphenol mit Kali (KÖRNER, *Z.* 1866, 662 und 731). Bei der Oxydation von Anilin mit Chromsäuregemisch (NIETZKI, *B.* 10, 1934). Phenol, einem Hunde auf die Haut gepinselt, geht in den Harn als Hydrochinonschwefelsäure über (BAUMANN, PREUSSE, *H.* 3, 156). Erscheint, neben Brenzkatechin, im Harn von mit Benzol gefütterten Hunden (BAUMANN, *H.* 6, 190). Hydrochinon entsteht, neben anderen Produkten, bei der trockenen Destillation von Hydrochinondicarbsonsäure (aus Succinylbernsteinsäure gebildet) (HERRMANN, *A.* 211, 336) und bei der Destillation bernsteinsaurer Salze (RICHTER, *J. pr.* [2] 20, 207). — *Darstellung.* In eine frisch (aus Anilin, H_2SO_4 und $Na_2Cr_2O_7$) bereitete Chinonlösung leitet man SO_2 ein, bis die Flüssigkeit, auch nach längerem Stehen, freie schweflige Säure enthält. Dann filtrirt man und schüttelt das Filtrat mit Aether aus (NIETZKI, *A.* 215, 127; *B.* 19, 1468). Zur Reinigung kocht man das Hydrochinon mit Wasser und Thierkohle, unter Zusatz von etwas schwefliger Säure (EKSTRAND, *B.* 11, 713).

Hydrochinon ist dimorph (LEHMANN, *J.* 1877, 566). Aus wässeriger Lösung krystallisirt die stabile Form in langen, hexagonalen Prismen (GROTH, *B.* 3, 450). Die labile Form wird beim Sublimiren erhalten und bildet monokline Blättchen. Schmelzp.: 169° (HLASIWETZ, *A.* 175, 68, 177, 336). Spec. Gew. = 1,326 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Verbrennungswärme = 670,120 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 33, 467). Neutralisationswärme (durch NaOH) = 15,560 Cal. und zwar 8,001 Cal. für das erste Mol. NaOH; 6,336 Cal. für das zweite und 1,199 Cal. für das dritte Mol. NaOH (WERNER, *Z.* 18, 28). Lösungswärme in Wasser = — 4,179 Cal. (W.). Wärmewirkung beim Behandel mit Bromwasser: BERTHELOT, WERNER, *Bl.* 43, 545. Schmeckt schwach süfslich. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 15° 5,85 Thle. und bei 28,5° 9,45 Thle. Hydrochinon. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Sehr schwer löslich in kaltem Benzol. Verändert sich nicht bei der Destillation (BARTH, *A.* 159, 238). Zerfällt beim Durchleiten durch ein schwach glühendes Rohr in Wasserstoff und Chinon

$C_6H_4O_2$ (HESSE, *A.* 114, 297). Wird durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Chlor, Salpetersäure, Chromsäure, Silbernitrat u. s. w.) sehr leicht in Chinon übergeführt (WÖHLER). Auch die Aether des Hydrochinons geben, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Chinon. Liefert mit NH_3O, in salzsaurer Lösung, Chinondioxim $C_6H_4(N.OH)_2$. Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Hydrochinonlösung entsteht Nitranilsäure $C_6(OH)_2(NO_2)_2O_2$ (s. Chinon). Hydrochinon reducirt Silbernitratlösung beim Erwärmen und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Alkalische Hydrochinonlösungen bräunen sich an der Luft. Bleibt beim Schmelzen mit Aetzkali unverändert (WÖLZ, *A.* 168, 91). Beim Schmelzen mit viel Natron entstehen Oxyhydrochinon $C_6H_3(OH)_3$, δ-Hexaoxydiphenyl $C_{12}H_{10}O_6$ und Dihydrochinon $C_{12}H_{10}O_4$. PCl_3 wirkt beim Erwärmen ein und erzeugt ein Oel $OH.C_6H_4.OPCl_2$, gemengt mit etwas $C_6H_4(OPCl_2)_2$, das beim Behandeln mit Wasser in HCl, H_3PO_3 und Hydrochinon zerfällt (SCHEID, *A.* 218, 207). Mit Acetylchlorid wird Hydrochinondiacetat gebildet, neben einem amorphen Körper $C_{24}H_{22}O_{11}$ (?), der in Alkohol, aber nicht in Wasser löslich ist (SCHEID). Giebt mit Bleizucker keinen Niederschlag. Verbindet sich direkt mit H_2S und SO_2. — Verhalten des Hydrochinons: HESSE, *A.* 200, 241.

$C_6H_6O_2 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Hydrochinon in einer mäfsig koncentrirten, warmen Bleizuckerlösung (WÖHLER, *A.* 69, 299). — Schiefe, rhombische Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Verbindungen mit Schwefelwasserstoff (WÖHLER, *A.* 69, 297). a. Rhomboëdrisches Sulfhydrat $3C_6H_6O_2.H_2S$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine kalte, gesättigte Hydrochinonlösung. — Geruchlose Rhomboëder. Entwickelt beim Uebergiefsen mit Wasser den Geruch nach H_2S und zersetzt sich beim Kochen damit rasch in H_2S und Hydrochinon.

b. Prismatisches Sulfhydrat $4C_6H_6O_2.H_2S$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine 40° warme, gesättigte Hydrochinonlösung. — Sehr lange Prismen.

Die bei der Einwirkung von H_2S auf Chinon (s. dieses) entstehenden schwefelhaltigen Körper sind vielleicht ebenfalls Derivate des Hydrochinons.

Verbindung mit schwefliger Säure $3C_6H_6O_2.SO_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von SO_2 in eine kalte, gesättigte Hydrochinonlösung (CLEMM, *A.* 110, 357, vgl. HESSE, *A.* 114, 300). — Gelbe, rhomboëdrische Krystalle. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Verbindung mit Aceton $C_6H_6O_2.C_3H_6O$. Krystalle. Verliert an der Luft oder über H_2SO_4, im Vakuum, sehr schnell das Aceton. Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol und Aether (HABERMANN, *M.* 5, 329).

Verbindung mit Blausäure $3C_6H_6O_2.HCN$. Glänzende Nadeln (MYLIUS, *B.* 19, 1008). Verliert beim Erwärmen oder beim Uebergiefsen mit Wasser die Blausäure.

Verbindung mit Anilin $C_6H_6O_2.2C_6H_7N$. *Darstellung.* Durch Kochen der Komponenten (HEBEBRAND, *B.* 15, 1973). — Grofse, glimmerähnliche Blättchen. Schmelzp.: 89—90°. Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Verliert an der Luft Anilin. Wird beim Kochen mit Benzol zersetzt.

Verbindung mit p-Toluidin $C_6H_6O_2.2C_7H_9N$. Gleicht der Anilinverbindung. Schmelzp.: 95—98° (HEBEBRAND).

Methyläther $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrochinon, beim Kochen von Arbutin mit verdünnter Schwefelsäure; entsteht neben dem Dimethyläther beim Erhitzen von Hydrochinon mit Kali und methylschwefelsaurem Kalium auf 170° (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 177, 338). — *Darstellung.* Man erhitzt 2 Thle. Hydrochinon mit 1 Thl. Aetzkali, 3 Thln. Methyljodid und etwas Holzgeist auf 110—115° (HESSE, *A.* 200, 254). — Rhombische Blätter oder auch prismatische Tafeln. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 243°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig (Unterschied und Trennung vom Dimethyläther). Reichlich löslich in kaltem Benzol (Unterschied von Hydrochinon). Löslich in siedendem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid kein grünes Chinhydron. Reducirt Silberlösung beim Erhitzen. — $K.C_7H_7O_2$. Fällt als Krystallpulver nieder beim Vermischen der alkoholischen Lösungen des Methyläthers und KHO mit viel Aether (MICHAEL, *Am.* 5, 177).

Dimethyläther $C_8H_{10}O_2 = C_6H_4(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Man kocht 78 Thle. Hydrochinon mit 93 g KOH und 234 g CH_3J (mit dem doppelten Volumen Holzgeist verdünnt) unter 200 mm Ueberdruck (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 252). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 55—56° (HLASIWETZ, HABERMANN). Verbrennungswärme = 1015,076 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 35, 27). Verhält sich gegen Eisenchlorid und Silbernitrat wie der Monometyläther.

Aethyläther $C_8H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von schwefelsaurem p-Diazophenetolsulfat $C_2H_5O.C_6H_4.N_2.HSO_4$ mit verdünnter Schwefelsäure

(HANTZSCH, *J. pr.* [2] 22, 462). Aus Hydrochinon, KOH und C_2H_5J (WICHELHAUS, *B.* 12, 1501). — Breite, sehr dünne, atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 66°; Siedep.: 246—247° (H.). Merklich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_4(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Hydrochinon, Aetzkali und Aethyljodid (RAKOWSKI, *N. Handwörterb. d. Chemie* 2, 560). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Natrium in 8 Thln. absolutem Alkohol, giebt (2 Mol.) Aethylbromid hinzu und erhitzt, unter Druck, auf 100° (NIETZKI, *A.* 215, 145). — Sehr flüchtige, anisartig riechende Blättchen. Schmelzp.: 124° (N.). Destillirt fast unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

Methyläthyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_2H_5$. *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemenge von 1 Mol. Hydrochinonmonomethyläther mit 1 Mol. KOH und 1 Mol. äthylschwefelsaurem Kalium 5—6 Stunden lang auf 160—170°, säuert dann das Produkt mit H_2SO_4 an und destillirt. Das wässerige Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand abermals mit Wasser destillirt (FIALA, *M.* 5, 233). — Fettglänzende, krystallinische Masse. Schmelzp.: 39°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in kaltem, absolutem Alkohol. Riecht nach Fenchelöl.

Methylpropyläther $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_3H_7$. *Bildung.* Aus Hydrochinonmonomethyläther, KOH und $C_3H_7.SO_4K$ (FIALA, *M.* 5, 234). — Krystallblätter. Schmelzp.: 24°. Riecht fenchelartig. Leicht löslich in absol. Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylpropyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.OC_3H_7$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 36° (FIALA, *M.* 6, 910).

Methylisobutyläther $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_4H_9$. *Bildung.* Aus Hydrochinonmonomethyläther, KOH und $C_4H_9.SO_4.K$ (FIALA, *M.* 5, 235). — Flüssig. Siedep.: 227—230°. Schwerer als Wasser. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylisobutyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.OC_4H_9$. Krystallblätter. Schmelzp.: 39° (FIALA, *M.* 6, 910).

Propylisobutyläther $C_{13}H_{20}O_2 = C_3H_7O.C_6H_4.OC_4H_9$. Flüssig. Siedep.: 244—245° (FIALA, *M.* 6, 911).

Diisobutyläther $C_{14}H_{22}O_2 = C_6H_4(OC_4H_9)_2$. *Darstellung.* Aus Hydrochinon, Kali und isobutylschwefelsaurem Kali bei 150° (SCHUBERT, *M.* 3, 680). — Fettglänzende Blätter. Siedep.: 262°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaum löslich in heifsem Wasser, löslich in Benzol und Ligroïn, sehr leicht in heifsem Eisessig, in Alkohol und Aether.

Methylisoamyläther $C_{12}H_{18}O_2 = CH_3O.C_6H_4.OC_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 234—237° (FIALA, *M.* 6, 910).

Aethylisoamyläther $C_{13}H_{20}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.OC_5H_{11}$. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 251—252° (FIALA, *M.* 6, 911).

Hydrochinonglycereïn (Farbstoff aus Hydrochinon, Glycerin und H_2SO_4): REICHL, *J.* 1880, 620.

Bromphenyläther $C_{12}H_9BrO_2 = OH.C_6H_4.O.C_6H_4Br$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Diazophenolsulfat mit Bromwasserstoffsäure (BÖHMER, *J. pr.* [2] 24, 473). $2OH.C_6H_4.N_2.HSO_4 + HBr = C_{12}H_9BrO_2 + 2H_2SO_4 + N_4$. — Aeufserst durchdringend riechendes Oel. Siedep.: 182—186°. Nicht mischbar mit Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Wird von Bromwasserstoffsäure bei 100°, im Rohre, nicht angegriffen.

Hydrochinonäther (?) $C_{12}H_{10}O_3 = O(C_6H_4.OH)_2$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von CrO_2Cl_2 auf Phenol (ETARD, *Bl.* 28, 276). — Amorphes, weifses Pulver. Erweicht unterhalb 100°. Geht bei der Oxydation in Chinon über.

Ameisensaures Hydrochinon $4C_6H_6O_2.CH_2O_2$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen der Komponenten (MYLIUS, *B.* 19, 1003). — Spiefse. Schmilzt bei 60° unter Verlust von Ameisensäure. Auch beim Lösen in Wasser tritt Spaltung ein.

Erhitzt man 1 Thl. Hydrochinon mit 2 Thln. krystallisirter Ameisensäure 3—4 Stunden lang, im Rohr, auf 250°, so erhält man Nadeln, die schon beim Uebergiefsen mit Wasser CO entwickeln, während die Lösung Hydrochinon und etwas Ameisensäure enthält. Die Nadeln sind ein Gemisch aus ameisensaurem Hydrochinon und Hydrochinonameisensäureanhydrid (MYLIUS).

Diacetat $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Hydrochinon und Essigsäureanhydrid (RAKOWSKI, *N. Handw.* 2, 560; HESSE, *A.* 200, 244) oder Acetylchlorid (NIETZKI, *B.* 11, 470). Beim Kochen von 1 Thl. Chinon mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; aus Chinon und Essigsäureanhydrid bei 260° (SARAUW, *A.* 209, 128). — Blätter oder Tafeln. Schmelzp.: 123—124° (R.); 121° (SARAUW). Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aether, schwerer in Alkohol und heifsem Wasser. Sublimirt in Nadeln. Wird schon durch längeres Waschen mit Wasser in Hydrochinon und Essigsäure zerlegt. Liefert mit PCl_5 den Aether $C_6H_4.O_2:CCl.CHCl_2$.

Dipropionat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_3H_5O_2)_2$. Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 113° (HESSE, *A.* 200, 246. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Aceton.

Dicarbonäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_6H_4(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Vermischen von Hydrochinon mit festem Kali und Chlorameisensäureäthylester (BENDER, *B.* 13, 697). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 101° (BENDER); Siedep.: 310° (M. WALLACH, *A.* 226, 85). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Säuren und Alkalien, in der Wärme, nicht angegriffen. Entwickelt bei längerem Kochen CO_2.

Phenylcarbaminsaures Hydrochinon $C_{20}H_{16}N_2O_4 = [NH(C_6H_5).CO_2]_2.C_6H_4$. *Bildung.* Aus Hydrochinon und Phenylcarbimid bei 100° (SNAPE, *B.* 18, 2429). — Prismen (aus Alkohol). Bräunt sich unter Zersetzung bei 200° und schmilzt bei 205—207°. Unlöslich in Benzol.

Chlorhydrochinon $C_6H_5ClO_2 = C_6H_3Cl(OH)_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Chinon $C_6H_4O_2$ mit koncentrirter Salzsäure (WÖHLER, *A.* 51, 155). Aus Chlorchinon und schwefliger Säure (STÄDELER, *A.* 69, 307). — *Darstellung.* Man leitet trockenes Salzsäuregas in eine nicht zu koncentrirte Lösung von Chinon in wasserfreiem Chloroform, bis der zuerst gefällte braune Niederschlag weifs geworden ist, trocknet den Niederschlag im Exsiccator über Paraffin und Kali und krystallisirt ihn aus $CHCl_3$ um (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 138). — Monokline Blättchen. Schmelzp.: 103—104° (H. SCHULZ, *B.* 15, 654). Schmelzp.: 106°; siedet fast unzersetzt bei 263° (L., SCH.). Sehr wenig löslich in kaltem Chloroform, ziemlich leicht in heifsem. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt Silberlösung. Giebt beim Erwärmen mit H_2SO_4 und Phtalsäureanhydrid auf 130° ein gechlortes Chinizarin. Wird von Chromsäuregemisch zu Chlorchinon oxydirt.

Verbindung mit Anilin $C_6H_5ClO_2 + 2C_6H_5.NH_2$. Glänzende Blättchen oder dünne Tafeln. Schmelzp.: 92° (NIEMEYER, *A.* 228, 327). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in heifsem Benzol und in Alkohol, weniger in Ligroïn.

Verbindung mit p-Toluidin. Schmelzp.: 90° (N., *A.* 228, 327).

Diacetat $C_{10}H_9ClO_4 = C_6H_3Cl(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chinon mit Acetylchlorid (H. SCHULZ, *B.* 15, 654). — Trikline Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 72° (LEVY, SCHULTZ). Schmelzp.: 99° (SCHEID, 218, 216). Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Aether und in kaltem Alkohol.

Dichlorhydrochinon $C_6H_4Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OH)_2$. 1. a-(p-)Dichlorhydrochinon (OH : Cl : OH : Cl = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Dichlorchinon (Schmelzp.: 159°) mit wässeriger, schwefliger Säure (STÄDELER, *A.* 69, 312). Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Chlorchinon in $CHCl_3$ (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 148). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 166° (L., SCH.); 172° (KRAFFT, *B.* 10, 800). Sublimirbar. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Verbindung mit Anilin $C_6H_4Cl_2O_2 + 2C_6H_5.NH_2$. Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 112—113° (NIEMEYER, *A.* 228, 328).

Verbindung mit p-Toluidin. Schmelzp.: 114—115° (NIEMEYER).

Diacetat $C_{10}H_8Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(C_2H_3O_2)_2$. Beim Erwärmen von Chinon oder Chlorchinon mit Acetylchlorid (H. SCHULTZ, *B.* 15, 653). — Glänzende, monokline Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 141° (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 148). Unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser, leicht löslich in Aether und in siedendem Alkohol.

2. β-(m-)Dichlorhydrochinon (OH : Cl : OH : Cl = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf m-Dichlorchinon (Schmelzp.: 120°) (aus Trichlorphenol) (FAUST, *A.* 149, 155). — Krystallisirt aus wässerigem Alkohol in schwach gelblichen Blättern und schmilzt bei 157—158°.

Verbindung mit p-Toluidin. Schmelzp. 72—73° (NIEMEYER, *A.* 228, 328).

Dimethyläther $C_8H_8Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinondimethyläther (HABERMANN, *B.* 11, 1034). Kleine Nadeln. Schmelzp.: 126°. Sublimirbar. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Eisessig, leichter in kochendem und in Alkohol und Aether.

Diisobutyläther $C_{14}H_{20}Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2(OC_4H_9)_2$. *Darstellung.* Durch Chloriren von Hydrochinondiisobutyläther (SCHUBERT, *M.* 3, 682). — Glänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Eisessig, leichter in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{10}H_8Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Aus m-Dichlorhydrochinon und Essigsäureanhydrid (LEVY, *B.* 16, 1445). — Haarfeine, glänzende Nädelchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 66,5°.

Trichlorhydrochinon $C_6H_3Cl_3O_2 = C_6HCl_3(OH)_2$(OH : Cl:Cl:OH : Cl = 1:2:3:4:5). *Bildung.* Aus Trichlorchinon und schwefliger Säure (STAEDELER, *A.* 69, 321; GRAEBE, *A.* 146, 25; STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 214). Bei der Einwirkung eines Gemenges von Kaliumchlorat und Schwefelsäure auf Benzol (KRAFFT, *B.* 10, 797; CARIUS, *A.* 142, 129). Entsteht, neben Tetrachlorhydrochinon, beim Kochen von α- oder β-Dichlorchinon

mit Salzsäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 153). — *Darstellung.* Aus käuflichem Chloranil (s. Tetrachlorhydrochinon). — Grofse, prismatische Krystalle. Schmelzp.: 134° (G.). Löslich in 160 Thln. Wasser von 15° (STENHOUSE). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt in Blättchen. Geht durch Oxydation leicht in Trichlorchinon über. Alkalische Lösungen bräunen sich an der Luft; bei längerem Stehen (mit Kalilauge) entsteht Chloranilsäure $C_6H_2Cl_2O_4$. Mit Phtalsäureanhydrid entsteht kein gechlortes Chinizarin. Natriumamalgam wirkt nur sehr schwer ein. Mit PCl_5 entstehen C_6HCl_5 und C_6Cl_6 (G.) — $Pb.C_6HCl_3O_2$. Niederschlag, löslich in Essigsäure (GRAEBE).

Verbindungen mit Anilin (NIEMEYER, *A.* 228, 328). 1. $C_6H_3Cl_3O_2 + C_6H_5.NH_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 60°. — 2. $C_6H_3Cl_3O_2 + 2C_6H_5.NH_2$. Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 67°.

Diäthyläther $C_{10}H_{11}Cl_3O_2 = C_6HCl_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrochinon Aetzkali und Aethyljodid (GRAEBE). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 68,5°.

Diacetat $C_{10}H_7Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrochinon und Acetylchlorid (GRAEBE). — Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.: 153°.

Tetrachlorhydrochinon $C_6H_2Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Tetrachlorchinon (Chloranil) (STAEDELER, *A.* 69, 327); bei längerem Kochen von Chloranil mit koncentrirter Salzsäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 155). — *Darstellung.* Man vertheilt rohes (trichlorchinonhaltiges) Chloranil in Wasser, das man mit SO_2 sättigt, und lässt 12—24 Stunden stehen. Dann kocht man den völlig farblos gewordenen Niederschlag wiederholt mit Wasser aus, wobei Tetrachlorhydrochinon ungelöst zurückbleibt. Aus dem Filtrat krystallisirt reines Trichlorhydrochinon. Dem Tetrachlorhydrochinon bleibt etwas der Trichlorverbindung beigemengt (GRAEBE, *A.* 146, 9). Man leitet Salzsäuregas in eine Lösung von Trichlorchinon in Essigsäure (NIEMEYER, *A.* 228, 324). — Feine, glänzende, monokline Säulen (aus Benzol). Schmelzp.: 232° (SUTKOWSKI, *B.* 19, 2316). Sublimirt, im Luftstrome erhitzt, in langen, platten Nadeln, unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in CS_2, CCl_4 und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether; schwer in Eisessig. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen bräunen sich an der Luft. Reducirt Silberlösung. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Chloranil übergeführt. Giebt mit Bleizucker einen Niederschlag. PCl_5 erzeugt Perchlorbenzol C_6Cl_6. — $K_2.C_6Cl_4O_2$ bildet sich beim Auflösen von Tetrachlorhydrochinon in Kalilauge. Die Lösung zersetzt sich rasch und scheidet nach, längerem Stehen, chloranilsaures Kalium $K_2.C_6Cl_2O_4$ aus (GRAEBE).

Verbindung mit Anilin $C_6H_2Cl_4O_2 + C_6H_5.NH_2$. Grofse, glänzende Blätter oder Tafeln. Schmelzp.: 115° (NIEMEYER, *A.* 228, 329).

Dimethyläther $C_8H_6Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Sättigen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondimethyläther mit Chlor (HABERMANN, *B.* 11, 1035). — Nadeln. Schmelzp.: 153—154°. Leicht löslich in Eisessig und in heifsem Alkohol, weniger löslich in Aether. Sublimirt unzersetzt.

Diäthyläther $C_{10}H_{10}Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Tetrachlorhydrochinon, Aetzkali, Aethyljodid und Alkohol bei 130—140° (GRAEBE, *A.* 146, 19). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 112°. Sublimirt unzersetzt. Reichlich löslich in kochendem Alkohol und Aether. Sehr beständig; löst sich unzersetzt in kalter, rauchender Salpetersäure; wird durch kochende Kalilauge nicht verändert.

Methyläthyläther $C_9H_8Cl_4O_2 = CH_3O.C_6Cl_4.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinonmethyläthyläther (FIALA, *M.* 6, 912). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Sublimirbar. Leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, schwerer in Alkohol und Eisessig.

Diisobutyläther $C_{14}H_{18}Cl_4O_2 = C_6Cl_4(OC_4H_9)_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinondiisobutyläther (SCHUBERT, *M.* 3, 682). — Seideglänzende, lange Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Diacetat $C_{10}H_6Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Tetrachlorhydrochinon und Acetylchlorid (GRAEBE). — Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.: 245°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Kochende Kalilauge wirkt sehr langsam ein. Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure entsteht Chloranil.

Bromhydrochinon $C_6H_5BrO_2 = C_6H_3Br(OH)_2$. *Bildung.* Aus Chinon und koncentrirter Bromwasserstoffsäure (WICHELHAUS, *B.* 12, 1504). Aus Hydrochinon und Brom (SARAUW, *A.* 209, 105). — *Darstellung.* Man trägt eine Lösung von (1 Mol.) Brom in $CHCl_3$ in eine Lösung von Hydrochinon in einem Gemisch von 2—3 Thln. Aether und 1 Thl. $CHCl_3$ langsam ein, verdunstet die Lösung und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Ligroïn um (SARAUW). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 110—111°. Sublimirt in Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn und Chloroform. Die wässerige Lösung bräunt sich beim Erwärmen mit Alkalien. Wird von Eisenchloridlösung zu Bromchinon oxydirt.

Diacetat $C_{10}H_9BrO_4 = C_6H_3Br(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Bromhydrochinon und Essigsäureanhydrid; beim Erwärmen von Chinon mit Acetylbromid (s. Dibromhydrochinondiacetat) (H. SCHULZ, *B.* 15, 655). — Warzenförmig vereinigte Krystalle. Schmelzp.: 71—73°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und warmem Ligroïn. Wird durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure verseift.

Dibromhydrochinon $C_6H_4Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OH)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von 3 Thln. Brom, gelöst in dem doppelten Volumen Eisessig, in eine heiſse Lösung von 1 Thl. Hydrochinon in Eisessig (BENEDIKT, *M.* 1, 345). Entsteht auch, neben Monobromhydrochinon, beim Erhitzen von Chinon mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (WICHELHAUS, *B.* 12, 1504). Beim Behandeln von Bromchinon mit Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125°); aus Chinon und Brom (SARAUW, *A.* 209, 107). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser), Körner (aus Benzol). Schmelzp.: 186° (B.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, etwas weniger in Ligroïn, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem. Wird beim Erwärmen mit Alkalien nicht verändert. Liefert beim Behandeln mit Bromwasser Dibromchinon.

Diisobutyläther $C_{14}H_{20}Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OC_4H_9)_2$. *Darstellung.* Man trägt Brom in eine essigsaure Lösung von Hydrochinondiisobutyläther ein und trennt das gebildete Produkt vom, mit entstandenem, Bromanil durch Lösen in Ligroïn (SCHUBERT, *M.* 3, 684). — Quadratische Blättchen (aus Eisessig). Leicht löslich in Aether, in heiſsem Eisessig und Alkohol.

Diacetat $C_{10}H_8Br_2O_4 = C_6H_2Br_2(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Dibromhydrochinon und Essigsäureanhydrid. Entsteht, neben Bromhydrochinondiacetat, beim Erwärmen von Chinon mit Acetylbromid (H. SCHULZ, *B.* 15, 654). Unterscheidet sich vom Bromhydrochinondiacetat durch seine viel geringere Löslichkeit in Alkohol. — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 159,5—161°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und heiſsem Ligroïn, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und warmem Eisessig. Wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht verseift und liefert dabei Dibromhydrochinon.

Isodibromhydrochinon OH.C_6H_3Br.OBr (?). *Bildung.* Beim Versetzen einer Chloroformlösung von Chinon mit (1 Mol.) Brom, gelöst in $CHCl_3$ (SARAUW). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Alkohol, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird von kaltem Wasser langsam, schneller beim raschen Erhitzen mit Wasser, zerlegt in HBr und Bromchinon. Wandelt sich allmählich in gewöhnliches Dibromhydrochinon um.

Ein Dibromhydrochinon scheint auch beim Kochen von p-Diazodibromphenol $C_6H_2Br_2\langle{}^{N}_{O}\rangle N$ mit Chlorcalciumlösung (vom Siedep.: 120—125°) zu entstehen (BÖHMER, *J. pr.* [2] 24, 464).

Methyläther $C_7H_6Br_2O_2$ = OH.$C_6H_2Br_2$.OCH_3. *Bildung.* Beim Bromiren von Hydrochinonmethyläther (BENEDIKT, *M.* 1, 368). — Wird von Bromwasser in Dibromchinon übergeführt.

Dimethyläther $C_8H_8Br_2O_2 = C_6H_2Br_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine kochende Lösung von Hydrochinondimethyläther in Eisessig (HABERMANN, *B.* 11, 1036). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 142°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in siedendem Eisessig, weniger in Alkohol und Aether.

Methyläthyläther $C_9H_{10}Br_2O_2$ = $CH_3O.C_6H_2Br_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Durch Vermischen der eisessigsauren Lösungen von Hydrochinonmethyläthyläther und Brom (FIALA, *M.* 6, 913). — Fettglänzende Schuppen (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Eisessig, schwer in Alkohol.

Tribromhydrochinon $C_6H_3Br_3O_2 = C_6HBr_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Hydrochinon und Brom, in Gegenwart von Eisessig; entsteht, neben Tetrabromhydrochinon, beim Behandeln von Dibromchinon mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure oder von Chinon mit (2 Mol.) Brom (in Gegenwart von Eisessig) (SARAUW, *A.* 209, 116). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 136°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem (Trennung von Tetrabromhydrochinon). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2 und Eisessig, etwas schwieriger in Ligroïn. Die aus $CHCl_3$ ausgeschiedenen Krystalle sind chloroformhaltig. Wird von Eisenchlorid zu Tribromchinon oxydirt.

Tetrabromhydrochinon $C_6H_2Br_4O_2 = C_6Br_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von, in Alkohol vertheiltem, Bromanil $C_6Br_4O_2$ mit SO_2 (STENHOUSE, *A.* 91, 310) oder zweckmäſsig durch Digeriren von Bromanil mit Jodwasserstoffsäure und weiſsem Phosphor (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 20). Entsteht auch, neben wenig Tribromhydrochinon, bei der Einwirkung von koncentrirter Bromwasserstoffsäure auf Tribromchinon und beim Behandeln von Hydrochinon, in eisessigsaurer Lösung, mit Brom, in der Kälte (SARAUW, *A.* 209, 122). — *Darstellung.* Man erwärmt eine eisessigsaure Lösung von Bromanil mit kon-

centrirter Bromwasserstoffsäure (SARAUW). — Feine Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 244° (SARAUW). Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Eisenchlorid zu Bromanil oxydirt.

Chlorbromhydrochinon $C_6H_4ClBrO_2 = C_6H_2ClBr(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Chlorchinon mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 160). Das Diacetat entsteht beim Vermischen von Chlorchinon mit Acetylbromid (H. SCHULZ, *B.* 15, 656). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in heifsem Wasser, schwer in kaltem Ligroïn. Liefert bei der Oxydation Chlorbromchinon (Schmelzp.: 172°).

Diacetat $C_{10}H_8ClBrO_4 = C_6H_2ClBr(C_2H_3O_2)_2$. Kleine, feine Nadeln. Schmelzp.: 145—146° (SCHULZ). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Benzol und heifsem Eisessig. Wird durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht verseift.

Dichlordibromhydrochinon $C_6H_2Cl_2Br_2O_2 = C_6Cl_2Br_2(OH)_2$. 1. m-Dichlor-m-Dibromderivat C_6(OH.Cl.Br.OH.Br.Cl). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Dichlor-m-Dibromchinon mit Zinnchlorür (LEVY, *B.* 18, 2369). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 233°.

Diacetat $C_{10}H_6Cl_2Br_2O_4 = C_6Cl_2Br_2(OC_2H_3O)_2$. Feine, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 269—270° (LEVY). Ziemlich schwer löslich in Benzol und Eisessig.

2. p-Dichlor-p-Dibrombromderivat C_6(OH.Cl.Br.OH.Cl.Br). *Bildung.* Aus p-Dichlordibromchinon und Zinnchlorür (KRAUSE, *B.* 12, 54; LEVY, *B.* 18, 2368). — Breite, flache Nadeln (aus Alkohol); monokline Prismen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Diacetat $C_{10}H_6Cl_2Br_2O_4 = C_6Cl_2Br_2(O.C_2H_3O)_2$. Gleicht dem isomeren m-Derivat. Schmelzp.: 265° (LEVY).

Trichlorbromhydrochinon $C_6H_2Cl_3BrO_2 = C_6BrCl_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Digeriren von Trichlorbromchinon mit Jodwasserstoffsäure und weifsem Phosphor (STENHOUSE, *A. Spl.* 6, 219). Beim Behandeln von Trichlorchinon mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 161). — Monokline (*A.* 210, 161) Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und verdünntem Alkohol.

Dijodhydrochinon $C_6H_4J_2O_2 = C_6H_2J_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dijodchinon mit $SnCl_2$ und Salzsäure (R. SEIFERT, *J. pr.* [2] 28, 438). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 144—145°.

Nitrohydrochinon $C_6H_3(NO_2)(OH)_2$.

Methyläther $C_7H_7NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Hydrochinonmethyläther mit rother Salpetersäure, in ätherischer Lösung (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 369). — Orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 83°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dimethyläther $C_8H_9NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Man übergiefst Hydrochinondimethyläther mit Wasser von 40—50°, fügt $^1/_{10}$—$^1/_8$ Vol. gewöhnliche Salpetersäure hinzu und schüttelt (HABERMANN, *B.* 11, 1037). — Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Hydrochinondimethyläther in 4—5 Thln. Eisessig allmählich mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 253). — Goldgelbe Nadeln (aus 50procentrigem Weingeist). Schmelzp.: 71,5° (M.). Sublimirt in mikroskopischen Nadeln. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Weingeist (von 50 %). Chlor wirkt auf eine 50° warme, eisessigsaure Lösung des Aethers ein und liefert Krystalle von Trichlornitrohydrochinondimethyläther (?).

Aethyläther $C_8H_9NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).OC_2H_5$. *Darstellung.* Wie der Methyläther (W., B.). — Hochgelbe Nadeln. Schmelzp.: 83°.

Diäthyläther $C_{10}H_{13}NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man löst Hydrochinondiäthyläther in 4—5 Thln. Eisessig und setzt allmählich ein gleiches Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) hinzu (NIETZKI, *A.* 215, 146). — Goldgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol von 60 %). Schmelzp.: 49°. Fast unlöslich in Wasser; in jedem Verhältniss löslich in heifsem Alkohol. Verhalten bei der Reduktion: siehe Azohydrochinon.

Dipropionat $C_{12}H_{13}NO_6 = C_6H_3(NO_2)(C_3H_5O_2)_2$. *Bildung.* Durch Auflösen von Hydrochinondipropionat in rauchender Salpetersäure (HESSE, *A.* 200, 247). — Blassgelbe Blätter (aus kochendem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und starkem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Färbt sich mit Natronlauge roth.

Dinitrohydrochinon $C_6H_4N_2O_6 + 1^1/_2 H_2O = C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2 + 1^1/_2 H_2O$ (OH : NO_2 : OH : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Kochen von Dinitroarbutin mit verdünnter Schwefelsäure (STRECKER, *A.* 118, 293). Beim Auflösen von Dinitrohydrochinondiacetat in kalter verdünnter Natronlauge (NIETZKI, *A.* 215, 143). Man säuert die violette, alkalische Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Goldglänzende, flache Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Bräunung bei 135—136°.

Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit HNO_3, Nitranilsäure (siehe Chinon). Die sauren Salze geben dunkelgelbe, die neutralen Salze violette Lösungen. Die ammoniakalische Lösung wird beim Kochen, unter Ammoniakverlust, purpurroth und hinterlässt beim Verdunsten metallgrüne Krystalle. Färbt die Haut intensiv carminroth. — $Ba.C_6H_2N_2O_6$. Feine, violettschwarze, kupferglänzende Nadeln. In heifsem Wasser äufserst schwer löslich.

Methyläther $C_7H_6N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.OCH_3$. *Darstellung.* Wie bei Mononitrohydrochinonmethyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 370). Bleibt bei der Destillation des Produktes mit Wasser, weil nicht flüchtig, zurück. — Trübgrünliche, flache Nadeln. Schmelzp.: 102°. Das Kaliumsalz bildet lange, lebhaft grünglänzende Nadeln.

Dimethyläther $C_8H_8N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondimethyläther mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Salpetersäure (HABERMANN, *B.* 11, 1037). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 169—170°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

Aethyläther $C_8H_8N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.OC_2H_5$. *Darstellung.* Wie der Methyläther (W., B.). — Bräunlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 71°.

Diäthyläther $C_{10}H_{12}N_2O_6 = C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen eines Gemenges aus 1 Thl. Hydrochinondiäthyläther und 5 Thln. Eisessig in das gleiche Volumen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) entstehen zwei Dinitrohydrochinondiäthyläther, welche sich durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol trennen lassen (NIETZKI, *A.* 215, 149).

α-Diäthyläther ($OC_2H_5 : NO_2 : NO_2 : OC_2H_5 = 1:2:3:4$) (?). Entsteht in vorwiegender Menge. Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Liefert mit Zinkstaub und Essigsäure ein leicht zersetzliches Reduktionsprodukt. Wird die salzsaure Lösung des Letzteren mit $NaNO_2$ versetzt, so fällt ein grauer Niederschlag aus, der beim Kochen mit Alkohol eine Verbindung $C_{10}H_{13}N_3O_2$ liefert, die aus Essigsäure in langen, flachen Nadeln krystallisirt und bei 233° schmilzt. Der Körper ist sehr beständig; löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Verbindet sich nicht mit Säuren, verhält sich aber gegen Basen wie ein Phenol.

β-Diäthyläther. Gleicht dem α-Diäthyläther, ist aber in Alkohol schwerer löslich. Schmelzp.: 176°.

Methyläthyläther $C_9H_{10}N_2O_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von koncentrirter Salpetersäure in eine Eisessiglösung von Hydrochinonmethyläthyläther (FIALA, *M.* 6, 914). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwieriger in Aether, Benzol und Ligroïn.

Diacetat $C_{10}H_8N_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Hydrochinondiacetat in 5—6 Thln. kalter, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (NIETZKI, *A.* 215, 143). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 96° (HESSE, *A.* 200, 245). Leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und starkem Alkohol. Löst sich in kalter Natronlauge mit rother Farbe, die rasch tief blauviolett wird. Wird schon durch kalte, verdünnte Natronlauge verseift.

Trinitrohydrochinon $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$. **Dimethyläther** $C_8H_7N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen einer eisessigsauren Lösung von Hydrochinondimethyläther in ein gut gekühltes Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. koncentrirter Schwefelsäure (HABERMANN, *B.* 11, 1038). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100—101°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem (von 80%).

Diäthyläther $C_{10}H_{11}N_3O_8 = C_6H(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Wie der Methyläther. Beide isomeren Dinitrohydrochinondiäthyläther gehen, beim Auflösen in einem abgekühlten Gemisch aus 1 Thl. H_2SO_4 und 2 Thln. höchst koncentrirter Salpetersäure, in denselben Trinitrohydrochinondiäthyläther über (NIETZKI, *A.* 215, 153). — Lange, schwefelgelbe Nadeln, die sich am Lichte schnell orangegelb färben. Schmelzp.: 130° (N.). Unlöslich in Wasser; in Alkohol, Aether und Benzol etwas leichter löslich, als die Dinitrohydrochinondiäthyläther. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr auf 120°, in die Verbindung $C_8H_{10}N_4O_5 = (OC_2H_5).C_6H(NO_2)_2(NH_2)_2$ über, die aus Eisessig in mennigrothen, blauschillernden Blättchen krystallisirt, bei 245° schmilzt, in Alkohol sehr wenig löslich und in Wasser unlöslich ist. Schwer löslich in heifsem Eisessig. Kocht man den Körper $C_8H_{10}N_4O_5$ mit verdünnter Kalilauge, so entweicht Ammoniak, und aus der alkalischen Lösung wird, durch Säuren, ein Körper $C_8H_8N_2O_7 = (OC_2H_5).C_6H(NO_2)_2(OH)_2$ gefällt. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, violett schimmernden Prismen und schmilzt bei 143° unter schwacher Verpuffung. Er löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Alkalien. Bildet meist schwer lösliche Salze. — K_2.

$C_8H_6N_2O_7$. Braungelbe, kugelige Aggregate. Leicht löslich in Wasser. — Erwärmt man Trinitrohydrochinondiäthyläther einige Stunden lang mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade und übersättigt dann mit HCl, so fällt ein Gemenge von Amidoazobenzol und dem Körper $C_{10}H_{17}N_3O_6$ aus, das man durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser trennt (NIETZKI, *A.* 215, 56). Hierbei bleibt der Körper $C_{16}H_{17}N_3O_6 = (C_2H_5O)_2.C_6H(NO_2)_2.NH(C_6H_5)$ ungelöst. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in alizarinrothen Nadeln. Schmelzp.: 133°. Er zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Anilin und die Säure $(C_2H_5O)_2.C_6H(NO_2)_2.OH$, die aus Alkohol in goldgelben, bei 152° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Kaliumsalz dieser Säure, $K.C_{10}H_{11}N_2O_7$, bildet kanthariden-glänzende Blättchen.

Tetranitrohydrochinon $C_6(NO_2)_4(OH)_2$. **Diisobutyläther** $C_{14}H_{18}N_4O_{10} = C_6N_4O_8(O.C_4H_9)_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Hydrochinondiisobutyläther erst mit rauchender Salpetersäure und dann mit Vitriolöl (SCHUBERT, *M.* dünne Nadeln (aus absolutem Alkohol). Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether und 3, 686). — Lange, heifsem Eisessig.

Amidohydrochinon $NH_2.C_6H_3(OH)_2$. **Dimethyläther** $C_8H_{11}NO_2 = (CH_3O)_2.C_6H_3.NH_2$. *Bildung.* Durch Reduktion von Nitrohydrochinondimethyläther (MAGATTI, *B.* 14, 71; MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 254; BÄSSLER, *B.* 17, 2119). — Atlasglänzende Schuppen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 81° (MÜHLHÄUSER). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270° (MAGATTI). Ziemlich leicht löslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Ligroïn, sehr leicht in heifsem und in Alkohol. Liefert mit salpetriger Säure einige Oeltropfen (Pyrogalloldimethyläther?), wesentlich aber ein Harz, das sich sehr leicht in verdünnten Säuren löst mit fuchsinrother Farbe (MAGATTI, *G.* 11, 355). — $C_8H_{11}NO_2.HCl$. Lange, dünne, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (MÜHLHÄUSER).

Aethyläther $C_8H_{11}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_3(NH_2).OH$. *Darstellung.* Durch Reduktion von Nitrohydrochinonäthyläther (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 370). — $C_8H_{11}NO_2.HCl$. Grofse, compakte Krystalle.

Dimethyläther des Trimethylamidohydrochinonjodids $C_{11}H_{18}NJO_2 = (CH_3O)_2.C_6H_3.N(CH_3)_3J$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen von 1 Thl. Amidohydrochinondimethyläther mit 1 Thl. Methyljodid und etwas Holzgeist auf 150° (BÄSSLER, *B.* 17, 2122). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 202°. Leicht löslich in Wasser; schwer in absolutem Alkohol, fast unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Durch Ag_2O entsteht daraus die freie Base $C_{11}H_{18}NO_2.OH$, welche in Wasser ungemein lösliche Nadeln bildet. — $C_{11}H_{18}NO_2.Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 172°. — $(C_{11}H_{18}NO_2Cl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Acetamidohydrochinondimethyläther $C_{10}H_{13}NO_3 = (CH_3O)_2.C_6H_3.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Amidohydrochinondimethyläther und Essigsäureanhydrid (BÄSSLER, *B.* 17, 2121). — Silberglänzende Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 91°. Löslich in Wasser, Alkohol, Ligroïn u. s. w.

Nitracetamidohydrochinondimethyläther $C_{10}H_{12}N_2O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in eine koncentrirte wässerige Lösung von Acetamidohydrochinondimethyläther (BÄSSLER, *B.* 17, 2121). — Nadeln. Schmelzp.: 164°. Löslich in Alkohol und Benzol.

Dimethyläther des a-Dioxythiocarbanilids $C_{15}H_{16}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Amidohydrochinondimethyläthers mit Phenylsenföl (BÄSSLER, *B.* 17, 2123). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in warmem Alkohol oder Benzol; löslich in Salzsäure.

Tetramethyläther des Tetroxythiocarbanilids $C_{17}H_{20}N_2SO_4 = CS[(CH_3O)_2.C_6H_3NH]_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Amidohydrochinondimethyläther mit CS_2 und KOH (BÄSSLER, *B.* 17, 2123). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in warmem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Diamidohydrochinon $C_6H_8N_2O_2 = (OH)_2.C_6H_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Dinitrohydrochinon mit salzsaurem Zinnchlorür (NIETZKI, PREUSSER, *B.* 19, 224). — Oxydirt sich rasch an der Luft. — $C_6H_8N_2O_2.2HCl$. Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser, schwer in koncentrirter Salzsäure.

Dimethyläther $C_8H_{12}N_2O_2 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht bei 8tägigem Digeriren einer eisessigsauren Lösung von Dinitrohydrochinondimethyläther mit Zinn und Salzsäure bei 40° (KARIOF, *B.* 13, 1676). — Das salzsaure Salz krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln, die bei 169° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig. Längere Zeit bei 100° getrocknet, entspricht es der Formel $C_8H_{12}N_2O_2.HCl$.

Diäthyläther s. Dinitrohydrochinondiäthyläther (S. 609).

Diacetamidohydrochinon $C_{10}H_{12}N_2O_4 = (OH)_2.C_6H_2(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Siehe das Tetracetylderivat (NIETZKI, PREUSSER, *B.* 19, 2249). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 240°.

Tetracetyldiamidohydrochinon $C_{14}H_{16}N_2O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_2(NH.C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von salzsaurem Diamidohydrochinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, PREUSSER, *B.* 19, 2248). — Nadeln oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 216°. Wenig löslich in Wasser oder Aether, leicht in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in verdünnten Alkalien scheidet, beim Einblasen von Luft, gelbe Nadeln von Diacetyldiamidochinon aus, das durch $SnCl_2$ in Diacetamidohydrochinon umgewandelt wird. Aus einer alkalischen Lösung von Diacetamidohydrochinon wird, durch Eisenchlorid, wieder dasselbe Oxydationsprodukt gebildet.

Chlordianilidohydrochinon $C_{18}H_{15}ClN_2O_2 = (OH)_2.C_6HCl(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Chlordianilidochinon $C_6HCl(NH.C_6H_5)_2O_2$ mit koncentrirter Zinnchlorürlösung und etwas Alkohol (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 181). — Feine Nädelchen. Zersetzt sich zwischen 220—225°. Ist, im feuchten Zustande, äufserst unbeständig und oxydirt sich rasch zu Chlordianilidochinon. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, ein gegen Oxydationsmittel beständiges Acetylderivat, das ein in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver bildet.

Dichlordiamidohydrochinon $C_6H_6Cl_2N_2O_2 = (OH)_2.C_6Cl_2(NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloranilamid $C_6Cl_2(NH.C_6H_5)_2O_2$ mit sehr koncentrirter Zinnchlorürlösung (KNAPP, SCHULTZ). Ist die Zinnchlorürlösung nicht genügend koncentrirt, oder fehlt es an Salzsäure, so entsteht ein blauer, gelatinöser Farbstoff, der unlöslich in Wasser ist, sich aber etwas in Alkohol löst mit violetter Farbe. — Feine Nadeln. Sehr löslich in Wasser. Oxydirt sich, in wässeriger Lösung, rasch zu Chloranilamid. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, einen in langen Nadeln krystallisirenden Körper $C_{18}H_{20}N_2O_6$, der bei 255° schmilzt und sich sehr schwer in Alkohol löst.

Dichlordianilidohydrochinon $C_{18}H_{14}Cl_2N_2O_2 = (OH)_2.C_6Cl_2(NH.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloranilanilid $C_6Cl_2(NH.C_6H_5)_2O_2$ mit koncentrirter Zinnchlorürlösung und Alkohol (KNAPP, SCHULTZ). — Seideglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Oxydirt sich sehr leicht zu Chloranilanilid. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein pulveriges Acetylderivat, das von Oxydationsmitteln nicht angegriffen wird.

Thiohydrochinon $C_6H_6S_2 = C_6H_4(SH)_2$. *Bildung.* Aus p-Benzoldisulfonsäurechlorid mit Zinn- und Salzsäure (KÖRNER, MONSELISE, *G.* 6, 142). — Sechsseitige Blättchen. Schmelzp.: 98°. Oxydirt sich allmählich an der Luft. — Die Bleiverbindung ist ein orangerother Niederschlag.

Dihydrochinonsulfonsäure $C_{12}H_{16}SO_9$. *Bildung.* Beim Auflösen von Hydrochinon in rauchender Schwefelsäure (HESSE, *A.* 110, 201). — $Ba(C_{12}H_{15}SO_9)_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Weingeist, wenig in absolutem Alkohol. Reducirt Silberlösung.

Hydrochinonsulfonsäure $C_6H_6SO_5 = (OH)_2.C_6H_3.SO_3H$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Hydrochinon mit 8 Thln. eines Gemisches aus gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure 3 Stunden lang auf 50°, verdünnt dann mit Wasser, sättigt kochend heifs mit $BaCO_3$ und fällt die Lösung mit K_2CO_3. Die Lösung des Kaliumsalzes wird, unter dem Aspirator, stark koncentrirt und dann mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols versetzt. Man filtrirt und verjagt aus dem Filtrat den Alkohol, bei Luftabschluss (SEYDA, *B.* 16, 688; vgl. HESSE, *A.* 114, 301). — Zerfliefsliche, körnige Krystalle. Mit Eisenchlorid giebt die freie Säure eine vorübergehend blaue Färbung, das Baryumsalz eine tiefblaue (namentlich in alkoholischer Lösung beständige) Färbung, die beim Erwärmen gelblichgrün und dann tiefbraun wird. Das Baryumsalz scheidet aus $AgNO_3$ Silber und aus $Hg_2(NO_3)_2$ Quecksilber aus. Regenerirt, beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit NH_3 auf 180°, Hydrochinon. — $K.C_6H_5SO_5$. Lange, wasserhelle, monokline Oktaëder. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung nicht gefällt durch Alkohol (Unterschied vom β-disulfonsauren Salz). Schmilzt beim Erhitzen und bläht sich dann stark auf. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorphes Pulver. Leicht löslich in warmem Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung nicht durch Alkohol gefällt (Unterschied vom β-disulfonsauren Salz). — $Zn.A_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Hydrochinonschwefelsäure $C_6H_6SO_5 = OH.C_6H_4.O.SO_2.OH$. *Bildung.* Beim Schütteln einer Lösung von Hydrochinonkalium mit $K_2S_2O_7$ entsteht das Salz $OH.C_6H_4.SO_4K$. Es krystallisirt in rhombischen Tafeln (BAUMANN, *B.* 11, 1913).

Trichlorhydrochinonsulfonsäure $C_6H_3Cl_3SO_5 = (OH)_2.C_6Cl_3.SO_3H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht, neben euthiochronsaurem Kalium, beim Auflösen von Trichlorchinon in einer erwärmten Lösung von Kaliumsulfit. Beim Erkalten scheidet sich das trichlorhydrochinonsaure Salz zunächst aus (GRAEBE, *A.* 146, 55). — Zerfliefsliche, lange

Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. — $K.C_6H_2Cl_3SO_5 + H_2O$. Mikroskopische Krystalle. In heifsem Wasser sehr löslich, etwas weniger in kaltem. Leicht löslich in Alkohol. Giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Reducirt Silberlösung. Geht bei längerem Stehen mit Aetzkali, an der Luft, in Chlordioxychinonsulfonsäuresalz $C_6Cl(OK)_2(SO_3K)O_2$ über.

Chlordioxychinonsulfonsäure $C_6H_3ClSO_7 = (OH)_2.C_6Cl(SO_3H)O_2$. *Bildung* des Kaliumsalzes s. Trichlorhydrochinonsulfonsäure (GRAEBE). — $C_6Cl(OK)_2(SO_3K)O_2 + 2H_2O$. Rothe Nadeln. Sehr löslich in Wasser, weniger in alkalischer Flüssigkeit, unlöslich in Alkohol. Giebt mit Chlorcalcium einen in Wasser unlöslichen, rothvioletten Niederschlag. Fügt man zu einer koncentrirten Lösung des Kaliumsalzes Salzsäure, so scheidet sich das saure Kaliumsalz $C_6Cl(OH)_2(SO_3K)O_2$ in gelben Blättchen aus. Dasselbe ist in salzsäurehaltigem Wasser viel weniger löslich als in reinem, reagirt stark sauer und ist (bei 120° getrocknet) wasserfrei. Durch Zinn und Salzsäure entsteht aus beiden Kaliumsalzen ein farbloses Salz $[C_6Cl(OH)_4.SO_3K?]$, das durch Oxydation wieder in das saure Salz der Chlordioxychinonsulfonsäure übergeht.

Hydrochinondisulfonsäuren $C_6H_6S_2O_8 = (OH)_2.C_6H_2(SO_3H)_2$. 1. *α*-Säure. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Chinasäure mit rauchender Schwefelsäure (HESSE, *B.* 110, 195). $C_7H_{12}O_6 + 2SO_3 = C_6H_6S_2O_8 + CO + 3H_2O$. — Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zweibasische Säure. Bildet nur neutrale Salze. Die in Wasser löslichen Salze geben mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung und reduciren Silberlösung. Beim Erhitzen mit Phtalsäure und Schwefelsäure entsteht Chinizarin $C_{14}H_8O_4$. — $K_2.C_6H_4S_2O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Prismen, leicht löslich in Wasser, wenig in Weingeist. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser oder Weingeist. — $Pb.\bar{A} + Pb(OH)_2$. *Bildung.* Beim Fällen des Baryumsalzes mit Bleizucker. — Fast unlöslich in Wasser und Essigsäure.

2. *β*-Säure. *Bildung.* Beim Erhitzen von thiochronsaurem Kalium mit Wasser auf 130—140° (GRAEBE, *A.* 146, 43). $C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4 + 3H_2O = C_6H_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 3KHSO_4$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Hydrochinon mit 5 Thln. rauchender Schwefelsäure 1 Stunde lang auf 100—110° (SEYDA, *B.* 16, 690). — Lange, dicke, zerfliefsliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Aether. Giebt beim Erhitzen mit Phtalsäure und Schwefelsäure Chinizarin. Eisenchlorid färbt die Lösung des Kaliumsalzes tief dunkelblau; beim Erwärmen wird die Lösung gelblichgrün und zuletzt dunkelbraun. Das Kaliumsalz reducirt, bei Siedehitze, die Lösungen von $HgCl_2$ und $AgNO_3$. Regenerirt, beim Schmelzen mit Kali, Hydrochinon. — $K_2.C_6H_4S_2O_8 + 4H_2O$. Säulen. Sehr löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem; unlöslich in Alkohol. — Das Calciumsalz ist in Wasser äufserst löslich. — $Ba._2\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Nadeln oder tafelförmige Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (S.). — $Zn.\bar{A} + 6H_2O$. Nadeln oder lange Säulen. Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (S.). — $Pb.C_6H_4S_2O_8 + 3Pb(OH)_2$ (?). Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker. Leicht löslich in Essigsäure.

3. *γ*-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Amidophenoldisulfonsäure mit salpetriger Säure (WILSING, *A.* 215, 239). — Amorph. Die Lösung des Kaliumsalzes wird durch Eisenchlorid violett gefärbt, reducirt sofort Silberlösung und wird durch $BaCl_2$ und Bleiessig gefällt. — $K_2.C_6H_4S_2O_8 + H_2O$. Gelbrothe, glänzende Krusten; leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist in verdünnter Essigsäure leicht löslich.

Hydrochinondimethylätherdisulfonsäure $C_8H_{10}S_2O_8 = (CH_3O)_2.C_6H_2(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Hydrochinondimethyläther mit überschüssigem Vitriolöl auf 125° (KARIOF, *B.* 13, 1673). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfliefst an der Luft. Die Salze werden durch Eisenchlorid tief violettblau gefärbt. Sie sind leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. — $(NH_4)_2.C_8H_8S_2O_8$ (bei 100° im Vakuum getrocknet). Grofse Prismen. — $K_2.\bar{A}$ (bei 100° im Vakuum getrocknet). Grofse Tafeln. — $Ba.\bar{A}$ (bei 100° im Vakuum getrocknet). Amorph. — $Zn.\bar{A}$ (bei 100°). Seideglänzende Nadeln. — Das Bleisalz ist ein amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Dichlorhydrochinondisulfonsäure $C_6H_4Cl_2S_2O_8 = (OH)_2.C_6Cl_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Chloranil $C_6Cl_4O_2$ in eine verdünnte Lösung von Kaliumdisulfit (HESSE, *A.* 114, 324; GREIFF, *J.* 1863, 392). $C_6Cl_4O_2 + 3KHSO_3 + H_2O = C_6H_2Cl_2S_2O_8.K_2 + 2HCl + HKSO_4$. — Die freie Säure zersetzt sich beim Eindampfen. Die Säure und ihre löslichen Salze geben mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. Beim Kochen mit Alkalien nehmen die Salze Sauerstoff aus der Luft auf und gehen in euthiochronsaure Salze über.

Salze: HESSE. — $(NH_4)_2.C_6H_2Cl_2S_2O_8 + 2H_2O$. Blättchen und Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser und in kochendem Alkohol. — $K_2.C_6H_2Cl_2S_2O_8$

$+ 2H_2O$. Schuppen oder rhombische Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Baryumsalz ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich und fast unlöslich in Alkohol. — $Pb_2.C_6Cl_2S_2O_8 + Pb(OH)_2$ (bei 110°). Blassgelber, amorpher Niederschlag, leicht löslich in Essigsäure.

Thiochronsäure $C_6H_6S_5O_{17} = OH.C_6(SO_4H)(SO_3H)_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Chloranil in eine koncentrirte Lösung von Kaliumdisulfit (HESSE, *A.* 114, 313), oder zweckmäſsiger in Kaliumsulfit (GRAEBE, *A.* 146, 40), weil dann weniger Dichlorhydrochinonsulfosäuresalz daneben entsteht. $C_6Cl_4O_2 + 5K_2SO_3 + H_2O = C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4$ $4KCl + KHO$. Man trennt beide Salze durch Schlämmen, da das thiochronsaure Salz viel schwerer als das Dichlorhydrochinonsalz ist, krystallisirt aus Wasser um und kocht mit Alkohol aus. — $C_6HS_5O_{17}.K_5 + 4H_2O$. Gelbe, rhombische Prismen. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol. Verliert bei 130° $3H_2O$. Wird durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt. Reducirt Silberlösung. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140°, beim Kochen mit Salzsäure oder mit Zinkstaub und beim Behandeln mit Natriumamalgam und Salzsäure in Hydrochinondisulfonsäuresalz über. Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge entsteht euthiochronsaures Alkali. — Beim Fällen des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ entsteht ein gelber Niederschlag eines basischen Salzes, das sich beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Euthiochronsäure (Dioxychinondisulfonsäure) $C_6H_4S_2O_{10} = (OH)_2.C_6(SO_3H)_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von thiochronsaurem oder dichlorhydrochinondisulfonsaurem Kalium mit Kalilauge. I. $C_6(OH)(SO_4K)(SO_3K)_4 + 2KHO = C_6(OK)_2(SO_3K)_2O_2 + 3KHSO_3$. — II. $C_6Cl_2(OH)_2(SO_3K)_2 + 2KHO + O = C_6(OK)_2(SO_3K)_2O_2 + 2HCl + H_2O$ (HESSE, *A.* 114, 318; GREIFF, *J.* 1863, 392; GRAEBE, *A.* 146, 46). — Lange, gelbe, zerflieſsliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (GRAEBE), kaum löslich in Aether (HESSE). — $Na_4.C_6S_2O_{10} + H_2O$ (bei 150°). *Bildung.* Durch Kochen von thiochronsaurem Kalium mit Natronlauge (GREIFF). — $K_4.C_6S_2O_{10} + 2H_2O$. Citronengelbe, mikroskopische Prismen. Leicht löslich in Wasser, daraus durch Aetzkali fällbar. Unlöslich in Alkohol. Verliert bei 130—170° $1H_2O$. Wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt. Giebt mit Ca-, Ba- und Pb-Salzen gelbe Niederschläge. — $C_6(OH)(OK)(SO_3K)_2O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Tetrakaliumsalzes mit wenig Salz-, Essig- oder Salpetersäure (HESSE). — Kleine, orangerothe, vierseitige Prismen. Leicht löslich in kochendem Wasser. — $Ba_2.C_6S_2O_{10} + 4H_2O$. Ochergelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure. — $Ag_4.C_6S_2O_{10}$. Amorpher, ochergelber Niederschlag.

Hydroeuthiochronsäure $C_6H_6S_2O_{10} = (OH)_4.C_6(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von euthiochronsaurem Kalium mit Zinn und Salzsäure entsteht hydroeuthiochronsaures Kalium (GRAEBE, *A.* 146, 50). — $Na_2.C_6H_4S_2O_{10} + 2H_2O$. Säulen. — $K_2.C_6H_4S_2O_{10} + 2H_2O$. Säulen. Sehr leicht löslich in heiſsem Wasser, weniger in kaltem. Die Lösungen werden an der Luft rasch roth, indem saure Salze der Euthiochronsäure entstehen. Bei Gegenwart von Alkalien entstehen neutrale euthiochronsaure Salze. Wird durch Eisenchlorid dunkelbraunroth gefärbt. Reducirt Silberlösung augenblicklich.

Oxyphenolderivate unbekannter Konstitution.

Bromdinitrooxyphenol $C_6H_3BrN_2O_6 = C_6HBr(NO_2)_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromdinitrophenylendiamin mit Kalilauge (KÖRNER, *G.* 4, 416). — Groſse, chromgelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Aether. Starke Säure. — Das Monokaliumsalz bildet lange, citronengelbe Nadeln; das Dikaliumsalz hell pomeranzengelbe Nadeln.

Dioxybenzolsulfonsäure $(OH)_2.C_6H_3.SO_3H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Phenoldisulfonsäure mit Aetzkali auf 240° (SENHOFER, *J.* 1879, 749). — Nadeln (aus Wasser). Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $K.C_6H_5SO_5 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Ist bei 100° wasserfrei; schmilzt bei 280°. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Leicht lösliche, rhombische Tafeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 27H_2O$. Groſse Prismen; verliert bei 100° $16H_2O$ und weitere $6H_2O$ bei 190°. — $Pb.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Lange, dünne Blättchen; leicht löslich. Verliert bei 120° $6H_2O$.

Chloramidodithiophenol $C_6H_6ClNS_2 = C_6H_2Cl(NH_2)(SH)_2$ (SH : SH : Cl : NH_2 = 1 : 2 : 3 : 5) (?). *Bildung.* Bei der Reduktion des Chlorids der m-Chlornitrobenzoldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (ALLERT, *B.* 14, 1436). — Das salzsaure Salz bildet fleischfarbene Krystallwarzen. Es reagirt nicht mit Ameisensäure, enthält daher wohl keine SH-Gruppe neben der Amidogruppe gelagert.

2. Phenole $C_7H_8O_2 = CH_3.C_6H_3(OH)_2$.

1. (a-)m-**Orcin** (Kresorcin) (CH_3 : OH : OH = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Versetzen von salzsaurem o-Amido-p-Kresol mit $NaNO_2$ und Kochen der Lösung mit verdünnter H_2SO_4 (KNECHT, *A.* 215, 92). Beim Behandeln von p-Amido-o-Kresol mit salpetriger

Säure (WALLACH, *B.* 15, 2835). Beim Erhitzen von op-Toluoldisulfonsäure mit Kali (HAKANSON, *B.* 5, 1087; NÖLTING, *B.* 19, 136). — Kugelige Krystallaggregate (aus Ligroïn). Schmelzp.: 103—104°; Siedep.: 267—270°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, schwer in Benzol und Ligroïn. Verhält sich gegen Brom, Bleizucker und Silbernitrat ganz wie Resorcin. Giebt, beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid, einen dem Fluoresceïn gleichenden Körper. Giebt mit Eisenchlorid eine grünblaue, nicht beständige Färbung. Giebt mit Nitrobenzol und H_2SO_4 keine solche Farbenreaktion wie Resorcin. Die Lösung in verdünntem Natron färbt sich an der Luft rosaroth, dann bräunlich. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft röthlich und zuletzt blau. Mit Chlorkalk entsteht eine gelbe Färbung (NEVILE, WINTHER).

Dithiokresorcin $C_7H_8S_2 = CH_3.C_6H_3(SH)_2$. Schmelzp.: 36—37°; Siedep.: 263° (KLASON, *B.* 20, 355).

2. **Hydrotoluchinon** ($CH_3 : OH : OH = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Bei der Reduktion von Toluchinon $C_7H_6O_2$ mit schwefliger Säure (NIETZKI, *A.* 215, 159). Bei der Oxydation von o-Toluidin mit Chromsäuregemisch (NIETZKI, *B.* 10, 1935). Beim Behandeln von (a-)m-Amido-o-Kresol mit salpetriger Säure (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2979). — *Darstellung.* Aus o-Toluidin. Man stellt aus Toluidin Toluchinon dar, reducirt dieses mit SO_2 und zieht das gebildete Hydrotoluchinon mit Aether aus. Es wird aus hochsiedendem Benzol umkrystallisirt (NIETZKI). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 124°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Wird durch Oxydationsmittel leicht in Toluchinon übergeführt. Löslich in Alkalien. Giebt mit Natronlauge eine blaugrüne Färbung, die sehr schnell in dunkelbraune übergeht. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelbraun. Chlorkalk erzeugt eine blaugrüne Färbung, die in braun übergeht; mit schwacher Chlorkalklösung entsteht nur eine bräunlichrothe Färbung. Eisenchlorid erzeugt eine bräunlichrothe, Chloroform und Natronlauge eine braune Farbe.

Verbindung mit Anilin $C_7H_8O_2.2C_6H_7N$. *Darstellung.* Durch Kochen von Hydrotoluchinon mit Anilin (HEBEBRAND, *B.* 15, 1974). — Kleine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 82—85°.

Verbindung mit p-Toluidin. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 90° (HEBEBRAND).

Methyläther $C_8H_{10}O_2 = OH.C_7H_6.OCH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dimethyläther, beim Erhitzen von (12 Thln.) Hydrotoluchinon, mit (8 Thln.) Natron, (30 Thln.) Methyljodid und (100 Thln.) Holzgeist auf 100° (NIETZKI). — Blätter. Schmelzp.: 72°; Siedep.: 240—245°. Löslich in Natronlauge. Geht bei der Oxydation leicht in Toluchinon über.

Bei der Darstellung des Monomethyläthers entsteht zunächst ein Oel, aus welchem, durch Abkühlen im Kältegemisch, der bei 72° schmelzende Aether abgeschieden wird. Das hierbei abgepresste Oel ist wahrscheinlich ein isomerer Monomethyläther. Es löst sich in Natronlauge und liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, dasselbe Oxydationsprodukt wie der Dimethyläther (NIETZKI).

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_7H_6(OCH_3)_2$. Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die bei + 15° schmelzen (NIETZKI). Siedep.: 214—218°. Mit Wasserdämpfen flüchtig (Unterschied vom Monomethyläther). Unlöslich in Alkalien.

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Hydrotoluchinon und Acetylchlorid (NIETZKI). — Schmelzp.: 52°.

Oxydationsprodukt des Dimethyläthers. **Verbindung** $C_{16}H_{16}O_4 = \begin{matrix} CH_3O.C_7H_5.O \\ \vdots \\ CH_3O.C_7H_5.O \end{matrix}$. *Bildung.* Man löst 1 Thl. Hydrotoluchinondimethyläther in 12 Thln. Eisessig, 8 Thln. Wasser und 3 Thln. Schwefelsäure und setzt der kalten Lösung 3 Thle. $K_2Cr_2O_7$ in Stücken zu (NIETZKI, *A.* 215, 161). — Fällt aus der eisessigsauren Lösung, auf Zusatz von Wasser, in gelbrothen Nadeln nieder. Beim langsamen Erkalten der alkoholischen Lösung werden lange, sehr dünne, fast schwarze Nadeln erhalten. Schmelzp.: 153°. Sublimirbar. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich mit gelbrother Farbe in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol. Geht beim Erwärmen mit wässerigem Schwefelammonium über in die

Hydroverbindung $C_{16}H_{18}O_4 = \begin{matrix} CH_3O.C_7H_5.OH \\ \vdots \\ CH_3O.C_7H_5.OH \end{matrix}$. Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 173°. Unlöslich in Wasser; die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft schnell roth. Wird durch Oxydationsmittel in die Verbindung $C_{16}H_{16}O_4$ übergeführt. Zerfällt beim Erhitzen mit 8—10 Thln. koncentrirter Salzsäure, auf 190°, in Methylchlorid und

Tetraoxyditolyl (?) $C_{14}H_{12}O_3 + H_2O = O\langle\begin{matrix} C_7H_5(OH) \\ C_7H_5(OH) \end{matrix} + H_2O$ (?). Glänzende Blätter (aus wässerigem Alkohol). Wird bei 120° wasserfrei. Schmelzp.: 232° (NIETZKI). Sub-

limirt, schon unter dem Schmelzpunkte, in Blättchen. Unlöslich in Wasser. Löslich in viel heifsem Benzol; beim Erkalten krystallisiren lange, flache, benzolhaltige Nadeln.

Chlorhydrotoluchinon $C_7H_7ClO_2 = CH_3.C_6H_2Cl(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlortoluchinon mit wässeriger, schwefliger Säure auf 100°, im Rohr (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* 19, 929). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 115°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Dichlorhydrotoluchinon $C_7H_6Cl_2O_2 = CH_3.C_6HCl_2(OH)_2$. 1. o-Derivat. Beim Erhitzen von o-Dichlortoluchinon $C_7H_4Cl_2O_2$ mit wässeriger, schwefliger Säure, im Rohr, auf 100° (SOUTHWORTH, *A.* 168, 274). — Federige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 119—121°. Sublimirt leicht in glänzenden Nadeln. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

2. Dichlorhydrotoluchinon. *Bildung.* Bei der Reduktion von Dichlortoluchinon (erhalten aus zweifach-gechlortem o-Kresol und CrO_3) (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* 19, 928). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 120°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

3. m-Derivat $C_7H_6Cl_2O_2 + 2H_2O$. Bildet sich rasch beim Vermischen von m-Dichlortoluchinon mit wässeriger, schwefliger Säure (SOUTHWORTH). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 167—169°. Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in Kalilauge mit tief rother Farbe.

Das **Acetylderivat** krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 122 bis 124° (SOUTHWORTH).

Dasselbe (?) Dichlorhydrotoluchinon entsteht durch Reduktion von Dichlortoluchinon (gebildet durch Oxydation von Dichlor-m-Kresol mit Chromsäuregemisch) (CLAUS, SCHWEITZER, *B.* 19, 931). — Nadeln. Schmelzp.: 171°. Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Trichlorhydrotoluchinon $C_7H_5Cl_3O_2 = CH_3.C_6Cl_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trichlortoluchinon mit wässeriger, schwefliger Säure, im Rohr, auf 100° (BORGMANN, *A.* 152, 251; SOUTHWORTH; HAYDUCK, *A.* 172, 211). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 211—212° (B.; S.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig (CLAUS, RIEMANN, *B.* 16, 1603). Sublimirt unzersetzt. Färbt sich im feuchten Zustande an der Luft grün. Löst sich in Alkalien mit rother Farbe. Die wässerige Lösung giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag.

Derivate BORGMANN.

Diäthyläther $C_{11}H_{13}Cl_3O_2 = C_7H_3Cl_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trichlorhydrotoluchinon mit Kali, Alkohol und Aethyljodid auf 140—150°. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 107° (B.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Wird von Kalilauge nicht angegriffen.

Diacetat $C_{11}H_9Cl_3O_4 = C_7H_3Cl_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Trichlorhydrotoluchinon und Acetylchlorid bei 100° (BORGMANN). — Sublimirt in säulenförmigen Nadeln. Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von warmer Natronlauge nicht angegriffen.

Chlorhydrotoluchinondisulfonsäure $C_7H_7ClS_2O_8 = C_7H_3Cl(OH)_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Trichlortoluchinon in eine koncentrirte Lösung von Kaliumdisulfit scheidet sich das Kaliumsalz aus (BORGMANN, *A.* 152, 255). — $K_2.C_7H_5ClS_2O_8$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem; unlöslich in Alkohol.

Tetrachlorhydrotoluchinon $C_7H_4Cl_4O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetrachlortoluchinon mit schwefliger Säure (BRÄUNINGER, *A.* 185, 353). — Sublimirt in langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, schwer in Wasser.

Tribromhydrotoluchinon $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3.C_6Br_3(OH)_2$. *Bildung.* Bei längerer Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure auf Tribromtoluchinon (CANZONERI, SPICA, *G.* 12, 471). — Blättchen. Schmelzp.: 201—202°. Wird von Eisenchlorid zu Tribromtoluchinon oxydirt.

3. oo-**Dioxytoluol** ($CH_3 : OH : OH = 1 : 2 : 6$). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Amido-o-Kresol mit salpetriger Säure (ULLMANN, *B.* 17, 1963). — Nadeln. Schmelzp.: 63—66°. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Giebt mit Chlorkalklösung eine fuchsinrothe Färbung, die rasch gelbbraun wird.

4. **Homobrenzkatechin** $CH_3.C_6H_3(OH)_2$ ($CH_3 : OH : OH = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Erhitzen von Kreosol ($CH_3.C_6H_3(OCH_3)(OH)$ mit Jodwasserstoffsäure (H. MÜLLER, *J.* 1864, 525). Bei der trockenen Destillation von α-Homoprotokatechusäure $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$ (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 210). Aus m-Nitro-p-Kresol durch Austausch von NO_2 gegen OH (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2983). — Syrup. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Reducirt Silbernitrat und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die auf Zusatz von wenig Ammoniak und Soda in Rothviolett übergeht.

Methyläther (Kreosol) $C_8H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).OH(CH_3 : OCH_3 : OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation des Buchenholzes (daher im Buchenholzkreosot) und des Guajakharzes (HLASIWETZ, *A.* 106, 339). Beim Glühen von α-Homovanillinsäure $(OH).C_6H_3(OCH_3).CH_2.CO_2H$ mit Kalk (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 206). — *Darstellung.* Die bei etwa 217—222° siedenden Antheile des Buchenholzkreosotes werden in dem gleichen Volumen Aether gelöst und mit dem gleichen Volumen koncentrirter wässeriger Natronlauge und dem doppelten Volumen Wasser versetzt. Man schüttelt gut durch, hebt die Aetherschicht ab und schüttelt die alkalische Lösung nochmals mit Aether durch. Dann säuert man an und nimmt das freie Kresol in Aether auf. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand destillirt (MENDELSOHN, *Dissertation.* Berlin, 1877; S. 12). Das auf diese Weise gereinigte Kreosol löst man in dem gleichen Volumen Aether, giebt das doppelte Volumen einer höchst koncentrirten, alkoholischen Kalilösung hinzu und stellt in Eiswasser. Das ausgeschiedene Kreosolkalium wird nach 1 Stunde abgepresst, dann mit verdünnter H_2SO_4 zerlegt und das freie Kreosol durch Aether ausgeschüttelt (HLASIWETZ; MENDELSOHN). — Schwach aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 219—220°; spec. Gew. = 1,0894 bei 13° (H.). Siedet bei Luftabschluss unzersetzt. Wenig löslich in Wasser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig. Verhält sich gegen Eisenchlorid wie Guajakol. Liefert mit rauchender Jodwasserstoffsäure, oder beim Schmelzen mit Kali, Homobrenzkatechin (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2025). Giebt mit PCl_5 p-Chlor-m-Kresolmethyläther.

Verbindungen mit Basen: HLASIWETZ. — Die Ammoniakverbindung krystallisirt, ist aber sehr unbeständig. — $K.C_8H_9O_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. — $K.C_8H_9O_2 + C_8H_{10}O_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Kalium in Kreosol. — Dünne Prismen oder Schuppen, von gleicher Löslichkeit in Alkohol und Aether, wie das neutrale Salz. Beim Auflösen in Wasser tritt Abscheidung von freiem Kreosol ein. — $(C_8H_9O_2)_2Ba. + 3H_2O$. Kleine Schuppen.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_3(OCH_3)_2$. *Vorkommen.* Im Buchenholzkreosot (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 8, 1137). — *Bildung.* Beim Schmelzen von Papaverin mit Kali (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 705). — *Darstellung.* Aus Kreosolkalium mit Methyljodid und Holzgeist (TIEMANN, MENDELSOHN). — Flüssig. Siedep.: 218° (G.). Unlöslich in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von Kaliumpermanganatlösung in Protokatechudimethyläthersäure $C_6H_3(OCH_3)_2.CO_2H$ übergeführt.

Methyläthyläther (Aethylkreosol) $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3O.C_7H_6.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Kreosolkalium und Aethyljodid (HLASIWETZ, *A.* 106, 352). — Flüssig.

Methylätheracetat $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_7H_6.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Kreosol mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 58). — Flüssig. Siedep.: 246—248°. Wird durch verdünnte Kalilauge erst bei längerem Kochen zersetzt. Geht, beim Behandeln mit Kaliumpermanganat, in Vanillinsäure $C_6H_3(OCH_3)(OH).CO_2H$ über (TIEMANN, *B.* 9, 418).

Kreosolsulfonsäure $C_8H_{10}SO_5 = CH_3O.C_6H_2(CH_3)(OH).SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Kreosol mit koncentrirter Schwefelsäure auf 60° (BIECHELE, *A.* 151, 109). — Hellgelber, sehr hygroskopischer Syrup. Die wässerige Lösung des Kaliumsalzes wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt (TIEMANN, KOPPE, *B.* 14, 2026). — $K.C_8H_9SO_5$. Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. — $Ba(C_8H_9SO_5)_2$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb(C_8H_9SO_5)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dioxythiotoluol $C_{14}H_{14}SO_2 = [OH.C_6H_3(CH_3)]_2S$ $[CH_3 : OH : S = 1:4:5$ (?)]. *Bildung.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von (1 Mol.) Thio-p-Toluidin $[NH_2.C_6H_3(CH_3)]_2S$ in (4 Mol.) HCl mit der verdünnten Lösung von (2 Mol.) $NaNO_2$, lässt 12 Stunden stehen, giebt dann Wasser hinzu und erhitzt langsam zum Kochen. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit NaCl, löst den durch NaCl gebildeten Niederschlag in Benzol und fällt mit Ligroïn (TRUHLAR, *B.* 20, 676). — Amorph. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol. Löst sich in Vitriolöl, das HNO_2 enthält, mit dunkelvioletter Farbe.

5. (s-)m-**Orcin** $CH_3.C_6H_3(OH)_2 + H_2O(CH_3 : OH : OH = 1:3:5)$. LUYNES, *A.ch.* [4] 6, 184). *Bildung.* Beim Kochen mehrerer Flechtensäuren mit Alkalien oder bei der trockenen Destillation derselben, z. B. Orsellinsäure $(C_8H_8O_4 = C_7H_8O_2 + CO_2)$, Lecanorsäure $(C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_7H_8O_2 + 2CO_2)$. Beim Schmelzen von Aloë mit Aetzkali (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 288). Beim Schmelzen von α-p-Chlortoluolsulfonsäure mit Aetzkali (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 366). Durch Erhitzen von m-Bromtoluol-m-Sulfonsäure, von Brom-m-Kresol, von m-Dibromtoluol oder von Toluol-m-Disulfonsäure mit Kali auf 280 bis 300° (NEVILE, WINTHER, *B.* 15, 2990). Aus m-Nitro-m-Kresol durch Austausch von NO_2 gegen OH (NEVILE, WINTHER). s-Dioxyphenylessigsaures Silber zerfällt, beim Erhitzen, unter Abgabe von CO_2 und Orcin (CORNELIUS, PECHMANN, *B.* 19, 1451). $(OH)_2$.

$C_6H_3.CH_2.CO_2H = CO_2 + C_7H_8O_2$. — *Darstellung.* Man kocht Erythrin mit schwach überschüssiger Kalkmilch in einem Kolben mit Steigrohr ½ Stunde lang, filtrirt, leitet in das Filtrat CO_2 oder neutralisirt genau mit Schwefelsäure und verdampft im Wasserbade fast zur Trockne. Benzol zieht aus dem Rückstande nur Orcin aus und hinterlässt Erythrit. Durch Schütteln der Benzollösung mit Wasser geht das Orcin in das Wasser über und wird durch Verdunsten des Letzteren rein erhalten (STENHOUSE, *A.* 149, 291). — Rohes Orcin kann auch durch Destillation (namentlich im Vakuum—LUYNES) gereinigt werden (LAMPARTER, *A.* 134, 256). — Technische Darstellung des Orcins aus Toluol: VOGT, HENNINGER, *Bl.* 21, 373.

Quantitative Bestimmungen des Orcins (in den Flechten u. s. w.). Man setzt zu der sehr verdünnten Orcinlösung überschüssiges Bromwasser und ermittelt das überschüssige Brom durch Jodkaliumlösung. Alles Orcin fällt hierbei als Tribromorcin aus. Der Titer des Bromwassers wird auf reines Orcin gestellt (REYMANN, *B.* 8, 790).

Sechsseitige, monokline Säulen (MILLER; LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48, 761). Schmilzt im wasserhaltigen Zustande bei 58° (HESSE, *A.* 117, 323). Das wasserfreie Orcin schmilzt bei 86° (LAMPARTER; STOHMANN, *J. pr.* [2] 34, 315), 106,5—108° (N., W.). Siedet bei raschem Erhitzen fast unzersetzt bei 287—290° (DUMAS, *A.* 27, 143). Spec. Gew. = 1,2895 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Wärmewirkung beim Behandeln mit Bromwasser: WERNER, BERTHELOT, *Bl.* 43, 544. Lösungswärme des wasserfreien Orcins = + 3,060 Cal.; Neutralisationswärme des wasserhaltigen Orcins (durch NaOH) = 8,246 Cal. für das erste Mol. NaOH, = 7,029 für das zweite Mol. NaOH und total = 15,700 Cal. (BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 106). Verbrennungswärme = 824,72 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 34, 315). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig in Chloroform und CS_2, ziemlich löslich in Benzol. Versetzt man eine koncentrirte Orcinlösung mit einer gesättigten Kochsalzlösung (oder $CaCl_2$) und erwärmt, so scheidet sich beim Erkalten das Orcin fast vollständig in feinen Nadeln ab (LAMPARTER). Schmeckt süfs. Färbt sich an der Luft bald roth. Giebt mit Eisenchlorid eine violettschwarze Färbung. Chlorkalk erzeugt eine dunkelrothe Färbung, die bald gelb wird. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Absorbirt, bei Gegenwart von NH_3, Sauerstoff und geht in Orceïn über. Bei anhaltender Einwirkung von Salpetersäure entsteht Oxalsäure (SCHUNCK, *A.* 54, 270). Mit trockenem Brom wird Tribromorcin gebildet, mit Bromwasser Pentabromorcin, mit Chlorjod Trijodorcin. Liefert, beim Schmelzen mit Natron, viel Resorcin, etwas Phloroglucin und Brenzkatechin, und Tetraoxydiphenylmethan $C_{13}H_8(OH)_4$; bei anhaltendem Schmelzen resultirt fast nur Phloroglucin (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 645). Beim Behandeln eines Gemenges von Orcin und Eisessig mit $POCl_3$ wird Orcacetophenon $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO.CH_3$ gebildet; wendet man $ZnCl_2$, statt $POCl_3$, an, so resultiren Orcaceteïn $C_{18}H_{16}O_4$ und ein in Nadeln krystallisirender Körper $C_{27}H_{24}O_5$ (?) (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 55). Uebergiefst man ein Gemenge von wasserfreiem Orcin und Acetessigester mit wenig Vitriolöl, so entsteht das Anhydrid der Dimethylumbelliferonsäure $C_{11}H_{12}O_4$. Beim Erhitzen von Zinkstaub auf 400° entstehen Toluol und Kresol $C_7H_7(OH)$ (LUYNES, *J.* 1871, 480). Beim Behandeln von Orcin mit Chloroform und überschüssigem Alkali entstehen drei Aldehyde $C_8H_8O_3$ und zwei isomere Aldehyde $C_9H_8O_4$; bei Anwendung kleinerer Mengen Alkali resultirt Homofluoresceïn $C_{23}H_{18}O_5$, dessen feuerrothe Lösung in der alkalischen Flüssigkeit stark grüngelb fluorescirt (empfindliche Reaktion auf Orcin) (SCHWARZ, B. 13, 543). Orcin und Chlorschwefel: STENHOUSE, *A.* 149, 293.

Die Konstitution des Orcins ergiebt sich aus seinen Bildungsweisen und aus dem Verhalten von Orcindimethyläther (s. d.) gegen Oxydationsmittel.

Orcinammoniak $C_7H_8O_2.NH_3$. *Darstellung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von (1 Thl.) Orcin in (4 Thln.) Aether (LUYNES). — Farblose Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether. Die Krystalle verändern sich nicht im Vakuum oder in trockenem Sauerstoffe. An der Luft ziehen sie Feuchtigkeit und Sauerstoff an und gehen in Orceïn über. — $C_7H_6O_2.Pb + PbO$. Beim Fällen von Orcin mit Bleiessig oder mit Ammoniak und Bleinitrat (DUMAS).

Pikrinsaures Orcin $C_7H_8O_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Orangerothe Krystalle. Löslich in Alkohol und Aether. Zerfliefst an der Luft. Wird durch Benzol in seine Komponenten zerlegt (LUYNES, *Z.* 1868, 703).

Methyläther $C_8H_{10}O_2 = C_7H_7O.OCH_3$. *Darstellung.* Siehe den Dimethyläther. Die alkalische Lösung, welche Orcin und Orcinmethyläther enthält, wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether, entfernt aus dem Rückstande, durch wenig Wasser, das meiste Orcin und destillirt (TIEMANN, STRENG, *B.* 14, 2001; vgl. LUYNES, LIONET, *Z.* 1867, 561). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 273°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Färbt sich an der Luft rasch braunroth.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = (CH_3O)_2C_6H_3(CH_3)$. *Darstellung.* Man kocht 6 Stunden lang ein Gemenge von 1 Thl. wasserfreiem Orcin, 1 Thl. KOH, 3 Thln. Methyljodid und Holzgeist, verdünnt dann mit Wasser und destillirt den Holzgeist ab. Der Rückstand wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit 5procentiger Kalilauge, wodurch das freie Orcin und der Orcinmonomethyläther entfernt werden (TIEMANN, STRENG). — Hellgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 244°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, o-Dimethoxylbenzoësäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$.

Trimethylorcinäther $C_{10}H_{14}O_2 = C_7H_5(CH_3)_3O_2$ (?). *Bildung.* Aus Orcin überschüssigem Methyljodid und Kali bei 240° (LUYNES, LIONET). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei 250°. Konnte nicht wieder in Orcin und Holzgeist zerlegt werden.

Aethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_7H_7O.OC_2H_5$. Flüssig (L., L.).

Diäthyläther $C_{11}H_{16}O_2 = C_7H_6(OC_2H_5)_2$. Syrup. Siedep.: 240—250° (L., L.).

Triäthyläther $C_{13}H_{20}O_2 = C_7H_5(C_2H_5)_3O_2$ (?). Flüssig. Siedep.: 265° (L., L.).

Isoamyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_7H_7O.OC_5H_{11}$. Nadeln (L., L.).

Diisoamyläther $C_{17}H_{28}O_2 = C_7H_6(OC_5H_{11})_2$. Syrup (L., L.).

Triisoamyläther $C_{22}H_{38}O_2 = C_7H_5(C_5H_{11})_3O_2$ (?) (L., L.).

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Orcin und Acetylchlorid (LUYNES, *A. ch.* [4] 6, 195). — Nadeln. Schmelzp.: 25°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Dibutyrat $C_{15}H_{20}O_4 = C_7H_6(C_4H_7O_2)_2$. Flüssig (LUYNES).

Distearat $C_{43}H_{76}O_4 = C_7H_6(C_{18}H_{35}O_2)_2$ (?). *Bildung.* Aus Orcin und Stearinsäure bei 250° (BERTHELOT, *A.* 112, 363). — Wachsartig.

Orcin-o-Carbonat $C_{15}H_{12}O_4 = CO_4(C_6H_3.CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Orcin mit festem Kali und Chlorameisensäureester entsteht der Dicarbonäthylester $CH_3.C_6H_3(CO_3.C_2H_5)_2$, der bei der Destillation o-Carbonat liefert (BENDER, *B.* 13, 700). $2CH_3.C_6H_3(O.CO_2.C_2H_5)_2 = (CH_3.C_6H_3)_2.CO_4 + 2CO_3(C_2H_5)_2 + CO_2$. — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Schwer löslich in absolutem Alkohol.

Orcindikohlensäureäthylester $C_{13}H_{16}O_6 = CH_3.C_6H_3(O.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Natriumorcin und Chlorameisensäureäthylester (M. WALLACH, *A.* 226, 86). — Dickes Oel Siedep.: 310—312°. Entwickelt beim Kochen CO_2.

Orcyldiglykolsäure $C_{11}H_{12}O_6 = CH_3.C_6H_3.(OCH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemisches von 62 g Orcin, 100 g Chloressigsäure und 540 g Natronlauge (von 31%) (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 162). — Krystallisirt aus heifsem Wasser in Flocken, die aus mikroskopischen Nadeln bestehen. Schmelzp.: 216—217°. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung einen gelben, flockigen Niederschlag. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Nitroorcyldiglykolsäure. — $Na_2.C_{11}H_{10}O_6 + 3H_2O$. Warzen, äufserst löslich in Wasser, viel schwerer in Alkohol. — $K_2.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln, wenig löslich in heifsem Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Dünne Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_6 = C_{11}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung der Säure mit HCl (SAARBACH). — Flockige Krystallmasse, aus kleinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 107°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, ölig gefällt.

Amid $C_{11}H_{10}O_4(NH_2)_2$. Scheidet sich in körnigen Blättchen ab, wenn der Diäthylester mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak überschichtet wird (S.). — Verbindet sich mit Salzsäure.

Nitroorcyldiglykolsäure $C_{11}H_{11}NO_8 = C_{11}H_{11}(NO_2)O_6$. *Bildung.* Entsteht in 2 Modifikationen beim Eintragen von 1 Thl. Orcyldiglykolsäure in 5 Thle. erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12). Beim Verdünnen des Produktes mit Wasser scheidet sich die α-Säure ab. Das Filtrat liefert beim Eindampfen und Stehen im Exsiccator Krystalle der β-Säure (SAARBACH).

1. α-Säure. Hellrothes Krystallpulver. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. β-Säure. Farblose monokline Täfelchen (aus Alkohol).

Orcin und Acetaldehyd. **Verbindung** $C_{18}H_{20}O_4 = \frac{CH_3.C.C_6H_2(CH_3)(OH)_2}{CH_3.C.C_6H_2(CH_3)(OH)_2}$ (?). *Bildung.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen Orcin und Aldehyd, gelöst in der 8fachen Menge absoluten Alkohols, mit 3 Tropfen konc. HCl und Erwärmen zum Kochen (MICHAEL, COMEY, *Am.* 5, 349). — Gelbliche, runde Tafeln. Die Lösung in Natronlauge oxydirt sich rasch an der Luft.

Verbindung $C_{23}H_{24}O_8 = [CH_3.C_6H_2(OH)_2]_3C.CH(OH)_2$ *Bildung.* Aus Orcin und

Chloralhydrat (MICHAEL, RYDER, *Am.* 19, 1389). $3C_7H_8O_2 + C_2HCl_3O.H_2O = C_{23}H_{24}O_8 + 3HCl$. — Nadeln. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 185° schmelzendes **Hexacetylderivat** $C_{35}H_{34}O_{13} = [CH_3.C_6H_2(O.C_2H_3O)_2]_3.C.CHO$.

Trichlororcin $C_7H_5Cl_3O_2 = CH_3.C_6Cl_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von Chlor über Orcin (SCHUNCK, *A.* 54, 271); beim Behandeln von Orcin mit Salzsäure und Kaliumchlorat in der Wärme (LUYNES). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 59° (SCH.).

Nach STENHOUSE (*A.* 163, 175) entsteht, bei der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat, nur Pentachlororcin. Letzteres geht, beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor, in Trichlororcin über, das aus Wasser in langen Nadeln krystallisirt und bei 123° schmilzt. Es destillirt, selbst im Vakuum, nicht ohne Zersetzung. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Mäfsig löslich in heifsem Wasser und in CS_2, ziemlich löslich in Ligroïn, leichter in Benzol, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180°, in Orcin über. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz in ein Oxychinon $C_7H_4Cl_2O_3$ (s. u.) übergeführt.

Dichloroxytoluchinon (?) $C_7H_4Cl_2O_3 = CH_3.C_6Cl_2(OH).O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Trichlororcin mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1306). — Tiefgelbe Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in Wasser und CS_2, leicht in Alkohol, Aether und heifsem Benzol. Verbindet sich direkt mit HCl. Liefert mit SO_2 das farblose Hydrochinon $C_7H_6Cl_2O_3$, das sich mit dem Oxychinon zu einem Chinhydron verbindet, welches tiefpurpurbraune Krystalle bildet.

Pentachlororcin $C_7H_3Cl_5O_2 = CH_3.C_6Cl_3(OCl)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Orcin mit überschüssigem Chlorhydrat oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (STENHOUSE, *A.* 163, 175). — *Darstellung.* In 35 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) werden, unter Abkühlen, abwechselnd 2 Thle. Orcin, gelöst in 7 Thln. Salzsäure, und 4 Thle. pulverisirtes Kaliumchlorat eingetragen. Nach 12—20 Stunden filtrirt man und krystallisirt den Niederschlag aus CS_2 um (STENHOUSE). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 120,5°. Etwas löslich in kaltem Alkohol, mäfsig löslich in CS_2 und Benzol, leicht in Aether. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Trichlororcin. Scheidet aus Jodkalium Jod ab und giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 265).

Unterchlorigsaures Pentachlororcin $C_7H_3Cl_5O_2.HClO$. *Darstellung.* Man giefst eine Lösung von 5 Thln. Orcin in 4 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und 3,5 Thln. Wasser allmählich in eine mäfsig starke Lösung von Calciumhypochlorit, lässt 24 Stunden stehen und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um (STENHOUSE, *A.* 163, 181). — Prismen. Schmelzp.: 140,5°. Sehr löslich in Aether und Alkohol, mäfsig in Ligroïn, wenig in CS_2. Löst sich unzersetzt in heifser Salpetersäure. Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor scheint kein Trichlororcin zu entstehen. Liefert mit NH_3 einen in langen Nadeln krystallisirenden Körper $C_6H_5Cl_3NO$, der bei 187° schmilzt (STENHOUSE, *B.* 6, 575). $C_7H_3Cl_5O_2.HClO + 2NH_3 = C_6H_5Cl_3NO + CHCl_3 + N + 2H_2O$.

Wendet man bei der Darstellung von Pentachlororcinhypochlorit, statt der Salzsäure, Essigsäure an, so entstehen flache Prismen $C_6H_4Cl_4O_3$, die bei 130° schmelzen (ST., *B.* 6, 575).

Bromorcin $C_7H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_2Br(OH)_2$. *Bildung.* Aus Orcin und (1 Mol.) Brom, in Wasser gelöst (LAMPARTER, *A.* 134, 258). — Krystalle. Schmelzp.: 135°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether.

Dibromorcin $C_7H_6Br_2O_2$. **Methyläther** $C_8H_8Br_2O_2 = CH_3O.C_6HBr_2.(CH_3).OH$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Orcinmethyläther mit Bromwasser (TIEMANN, STRENG, *B.* 14, 2002). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 146°.

Dimethyläther $C_9H_{10}Br_2O_2 = (CH_3O)_2.C_6HBr_2(CH_3)$. *Darstellung.* Aus Orcindimethyäther (in verdünntem Alkohol gelöst) und Bromwasser (TIEMANN, STRENG). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Tribromorcin $C_7H_5Br_3O_2 = CH_3.C_6Br_3(OH)_2$. *Bildung.* Aus Orcin und Bromwasser, in der Kälte (STENHOUSE, *A.* 68, 96) oder durch Behandeln mit CS_2 und trockenem Brom (STENHOUSE, GROVES, *A.* 203, 298). — Nadeln (aus schwachem Weingeist). Schmelzp.: 98° (HESSE, *A.* 117, 313); 103° (LAMPARTER, *A.* 134, 258). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{11}H_9Br_3O_4 = C_7H_3Br_3(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Pentabromorcin mit Essigsäureanhydrid (CLAASSEN, *B.* 11, 1440). — Nadeln. Schmelzp.: 143°.

Pentabromorcin $C_7H_3Br_5O_2 = CH_3.C_6Br_3.(OBr)_2$. *Darstellung.* Man giefst allmählich eine Lösung von 1 Thl. Orcin in ein Gemenge von 7 Thln. Brom und 200 Thln. Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus CS_2 um (STENHOUSE, *A.* 163, 180). —

Grofse, blassgelbe, trikline Krystalle (RAMMELSBERG, *A.* 169, 255). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, mäfsig löslich in CS_2 und Benzol. Geht beim Behandeln mit einprocentiger Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Tribromorcin über. Verliert beim Erhitzen auf 160° 2 Atome Brom und ebenso beim Fällen mit alkoholischer Silberlösung (LIEBERMANN, DITTLER, *A.* 169, 263). Der Rückstand des auf 160° erhitzten Pentabromorcins krystallisirt aus $CHCl_3$ in sehr kleinen hellgelben Nadeln und entspricht der Formel $C_7H_3Br_3O_2$ (?). Beim Kochen von Pentabromorcin mit Ameisensäure entsteht Tribromorcin, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Tribromorcindiacetat (CLAASSEN, *B.* 11, 1440).

Trichlordibromorcin $C_7H_3Cl_3Br_2O_2$: STENHOUSE, GROVES, *B.* 13, 1308.

Jodorcin $C_7H_7JO_2 = CH_3.C_6H_2J(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von (1 Thl.) Orcin in (6 Thln.) Aether mit (2 Thln.) Jod und Bleioxyd (STENHOUSE, *A.* 171, 310). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 86,5°. Wenig löslich in CS_2 und kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Aether und in heifsem Alkohol, weniger in Benzol und in heifsem Ligroïn. Zersetzt sich theilweise beim Kochen mit Wasser oder beim Erwärmen mit Salpetersäure.

Trijodorcin $C_7H_5J_3O_2 = CH_3.C_6J_3(OH)_2$. *Bildung.* Man trägt Chlorjod in überschüssiges Orcin, gelöst in viel Wasser, ein und krystallisirt den Niederschlag aus CS_2 um (STENHOUSE, *A.* 134, 312). — Breite, bräunliche Tafeln. Ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in CS_2 und noch leichter in Aether. Löst sich unter Zersetzung in ätzenden Alkalien.

Nitrosoresorcin $C_7H_7NO_3 = CH_3.C_6H_2(NO)(OH)_2$. *Darstellung.* Man verdampft die wässerige Lösung von 12 g Orcin in 4 g NaOH zum Syrup und giebt, nach dem Erkalten, allmählich 12 g Isoamylnitrit hinzu. Man erwärmt das Gemisch so lange auf dem Wasserbade, bis eine in Wasser gelöste Probe mit Schwefelsäure einen rothen Niederschlag giebt. Dann löst man das Produkt in wenig kaltem Wasser, säuert die filtrirte Lösung mit verdünnter H_2SO_4 an und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus verdünntem Alkohol um (KRÄMER, *B.* 17, 1883). — Kleine, dunkelrothe Prismen, die bei 110° schwarz werden, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, wenig in Wasser, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, beim Erwärmen mit Orcin und Vitriolöl, Azoorcin.

Dinitrosoorcin $C_7H_6N_2O_4 = CH_3.C_6H(NO)_2.(OH)_2$. *Darstellung.* Man giefst allmählich 100 Thle. salpetrige Säurelösung (gebildet durch Auffangen der Dämpfe aus 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) und arseniger Säure in 250 g koncentrirter Schwefelsäure) in eine Lösung von 20 Thln. Orcin in 2000 Thln. Wasser. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag ab, übergiefst ihn mit dem 10—15fachen Gewicht Weingeist und setzt vorsichtig alkoholisches Ammoniak in geringem Ueberschusse hinzu. Das gebildete Ammoniaksalz wird abgepresst und durch verdünnte Schwefelsäure, in der Kälte, zerlegt (STENHOUSE, GROVES, *A.* 188, 353). — Gelbliches Krystallpulver. Färbt sich bei 110° dunkel, ohne zu schmelzen. Wird von Salpetersäure in Dinitroorcin übergeführt. — Verbindet sich mit Basen. Die Salze der Alkalien sind grün, krystallinisch, in Wasser löslich, wenig in Alkohol. Die Salze der Erden sind braune, amorphe Niederschläge.

Nitroorcine $C_7H_7NO_4 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetrige Säure haltender Salpetersäure auf Orcin entstehen zwei isomere Nitroorcine, neben einer Azoverbindung (WESELSKY, *B.* 7, 441). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Diazoresorcin (S. 595). Das ätherische Filtrat von der Azoverbindung wird destillirt und der Rückstand mit Wasser gekocht. Hierbei verflüchtigt sich α-Nitroorcin, welches man durch Sublimation reinigt.

1. α-Nitroorcin. Feine orangegelbe Nadeln. Sublimirt in langen, goldglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 120°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — Das neutrale Bariumsalz bildet bronzefarbige Nadeln. — Das saure Salz $(C_7H_6NO_4)_2Ba$ wird durch Behandeln des neutralen Salzes mit CO_2 erhalten. — Grünlichbraune, metallglänzende Täfelchen.

2. β-Nitroorcin $C_7H_7NO_4 + H_2O$. Dunkelcitronengelbe, feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 115°. Sehr leicht löslich in Weingeist und Aether. — $C_7H_5NO_4.Ba + 3H_2O$. Dunkelrothe, krümelige Krystalle. Geht beim Behandeln mit CO_2 in das saure Salz $(C_7H_6NO_4)_2Ba + 8H_2O$ über, das in goldglänzenden Nadeln krystallisirt.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_4 = C_2H_5O.C_7H_5(NO_2).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Orcinäthyläther mit rother, rauchender Salpetersäure entstehen zwei isomere Nitroderivate, von denen nur das α-Derivat sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 371).

1. α-Aether. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 54°.

2. β-Aether. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 103°.

Dinitroorcin $C_7H_6N_2O_6 = CH_3.C_6H(NO_2)_2(OH)_2$. 1. α-Dinitroorcin. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. Dinitrosoorcin in 4 Thln. kaltgehaltener Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). Nach 24 Stunden fügt man ein gleiches Volumen Wasser hinzu, löst den (gewaschenen) Niederschlag in kaltem Aether, verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (STENHOUSE, GROVES, *A.* 188, 358). — Tiefgelbe, rhomboïdale Blättchen. Schmelzp.: 164,5°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, leicht löslich in heifsem Benzol, sehr leicht in Aether. Löslich in 18 Thln. Alkohol bei 15°, fast unlöslich in Ligroïn. Verpufft bei raschem Erhitzen; lässt sich bei vorsichtigem Erwärmen sublimiren. Wird von heifser koncentrirter Salpetersäure in Trinitroorcin übergeführt. — $Ba.(C_7H_5N_2O_6)_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. — Das neutrale Baryumsalz ist roth und in Wasser fast unlöslich.

2. β-Dinitroorcin. *Bildung.* Bei längerem Stehen von, mit NO_2 gesättigtem, Toluol (LEEDS, *B.* 14, 483). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—110°. Giebt mit Baryt nur ein neutrales Salz.

Verbindung mit p-Toluidin $C_7H_9N.C_7H_6N_2O_6$. Lange, gelbrothe Nadeln; sehr löslich in Wasser (LEEDS).

Trinitroorcin $C_7H_5N_3O_8 = CH_3.C_6(NO_2)_3.(OH)_2$. *Darstellung.* Man giefst die Lösung von je 6 g Orcin in 6 ccm Wasser von 50°, in kleinen Antheilen, in 40 ccm auf — 10° abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) und diese Lösung dann in 120 ccm Schwefelsäure (auf — 10° abgekühlt). Nach 15—20 Minuten wird das Ganze in ein Gemenge von 300 ccm Wasser und 400 g Eis geschüttet, der Niederschlag mit kaltem Wasser gewaschen und aus (40 Thln.) kochendem Wasser umkrystallisirt (STENHOUSE, *Z.* 1871, 227). — Man löst das Orcin in 5—6 Thln. konc. H_2SO_4 bei 100° und zuletzt bei 150°, kühlt ab und setzt allmählich Salpetersäure von 90%, zuletzt rauchende Salpetersäure hinzu (MERZ, ZELLER, *B.* 12, 2038). — Lange, gelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem; wird aus der wässerigen Lösung, durch Zusatz einer starken Säure, fast vollständig ausgefällt. Leicht löslich in heifsem Benzol, weniger in Aether und CS_2. Schmilzt bei 162° (ST.), bei 163,5° (MERZ, ZELLER) und zersetzt sich unmittelbar darauf unter schwacher Explosion. Giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Wird durch Bleiessig vollständig gefällt. Koncentrirte heifse Salpetersäure oxydirt das Trinitroorcin zu Oxalsäure. — $K_2.C_7H_3N_3O_8$. Feine, orangefarbene Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser. Hält bei 120° $^1/_2 H_2O$ (MERZ, ZELLER). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Pb.\bar{A}$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Etwas löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$.

Verbindung mit Naphtalin $C_7H_5N_3O_8 + C_{10}H_8$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 120° (NÖLTING, SALIS, *B.* 15, 1863).

Dimethyläther $C_9H_9N_3O_8 = CH_3.C_6(NO_2)_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid. — Schmelzp.: 69,5° (STENHOUSE, *Z.* 1871, 229).

Diäthyläther $C_{11}H_{13}N_3O_8 = CH_3.C_6(NO_2)_3(OC_2H_5)_2$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 61,5° (STENHOUSE). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Dibromnitroorcin $C_7H_5Br_2NO_4 = CH_3.C_6Br_2(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von β-Nitroorcin mit Brom (WESELSKY, *B.* 7, 444). — Gelbe Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt bei 112° unter Abgabe von Brom. — $(C_7H_4Br_2NO_4)_2Ba + 2H_2O$. Rothe Nadeln.

Triamidoorcin $C_7H_{11}N_3O_2 = CH_3.C_6(NH_2)_3(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Trinitroorcin mit Zinn und Salzsäure (STENHOUSE, *A.* 167, 170). — Das salzsaure Salz bildet lange, zerfliefsliche Nadeln. Das freie Triamidoorcin geht an der Luft sofort in Amidodiimidoorcin über.

Amidodiimidoorcin $C_7H_9N_3O_2 + 2H_2O = CH_3.C_6(NH_2)(NH)_2(OH)_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man bringt, in kleinen Antheilen, dreiprocentiges Natriumamalgam in eine Lösung von 1 Thl. Trinitroorcin in 40—50 Thln. Wasser und schüttelt die farblos gewordene Lösung, bis sie blau geworden ist. Dann fügt man überschüssige Salzsäure hinzu und zerlegt das ausgeschiedene salzsaure Salz mit schwach überschüssigem Ammoniak (STENHOUSE, *A.* 167, 167). — Kleine, dunkelgrüne, metallglänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Etwas löslich in starkem Ammoniak, leicht in Natronlauge mit tiefblauer Farbe. Zersetzt sich, beim Kochen mit Natronlauge, unter Entwickelung von Ammoniak. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Schwefelammonium in Triamidoorcin über. — $C_7H_9N_3O_2.HCl + H_2O$. Lange, bräunlichrothe Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Aether, mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, jedoch unter theilweiser Zersetzung. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Salzsäure, fast vollständig ausgefällt. Das Salz löst sich aber leicht in warmer koncentrirter Salzsäure. — $(C_7H_9N_3O_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Purpurfarbige Blättchen, in Wasser weniger löslich als das Hydrochlorid. — Das oxalsaure und pikrinsaure Salz sind in Wasser wenig löslich.

Azoorcin $C_{14}H_{11}NO_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Orcinlösung (WESELSKY, *B.* 7, 440; KRÄMER, *B.* 17, 1882). $2C_7H_8O_2 + NHO_2 = C_{14}H_{11}NO_3 + 3H_2O$. — *Darstellung.* Wie bei Diazoresorcin (S. 595). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Eisessig umkrystallisirt. — Dunkelbraune Krystalle. In Alkohol weniger leicht löslich als in Eisessig, unlöslich in Aether. Am leichtesten löslich, mit intensiver Purpurfarbe, in Wasser, dem eine Spur Alkali zugesetzt ist. Diese Lösung zeigt bei grofser Verdünnung eine zinnoberrothe Fluorescenz.

Azoorcin geht, beim Behandeln mit koncentrirter heifser Salpetersäure, in den **Körper** $C_{14}H_7N_5O_{10}$ über (WESELSKY). $C_{14}H_{11}NO_3 + N_2O_3 + 4HNO_3 = C_{14}H_7N_5O_{10} + 2NO_2 + 4H_2O$. Derselbe krystallisirt in zinnoberrothen Prismen, die sich in Wasser und Alkohol mit carmoisinrother Farbe lösen. Die ätherische Lösung zeigt eine zinnoberrothe Fluorescenz. Verpufft oberhalb 160°.

Farbstoff $C_{21}H_{18}N_2O_6$. *Bildung.* Man löst, unter Abkühlung, 10 g Orcin in 10 g koncentrirter Schwefelsäure und giebt allmählich 40 g Nitritlösung (gebildet durch Auflösen von 1 Thl. KNO_2 in 20 Thln. koncentrirter Schwefelsäure) hinzu. Dann giefst man die Lösung in viel Wasser und löst den Niederschlag in Alkohol (LIEBERMANN, *B.* 7, 1100). — Kantharidengrüne Masse. Die Lösung in Alkalien ist purpurfarben und zeigt eine zinnoberrothe Fluorescenz.

Nach KRÄMER (*B.* 17, 1879) entstehen bei der Einwirkung von salpetrigsäurehaltigem Vitriolöl auf Orcin zwei Farbstoffe, die man durch Darstellung der Natriumsalze trennt. Das Natriumsalz des a-Farbstoffes löst sich in viel Alkohol, das Salz des b-Farbstoffes nicht.

a-Farbstoff $C_{21}H_{21}NO_6$. Braune, kantharidengrün glänzende, amorphe Masse. Die Lösung in alkoholischem Natron ist roth und fluorescirt zinnoberroth.

b-Farbstoff $C_{21}H_{21}NO_7$. Gleicht dem Farbstoff $C_{21}H_{21}NO_6$. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe, ohne Fluorescenz.

Thioorcin $C_7H_8S_2 = CH_3.C_6H_3(SH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Toluoldisulfonsäurechlorid $C_6H_3(CH_3)(SO_2Cl)_2$ mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* 12, 1640). — Schmelzp.: 34,5—35°. — $C_7H_6S_2.Pb$.

Toluylendisulfacetsäure $C_{11}H_{12}S_2O_4 = CH_3.C_6H_3(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Thioorcin, (2 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1640). — Nadeln. Schmelzp.: 151—151,5°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

Orcindisulfonsäure $C_7H_8S_2O_8 = (OH)_2.C_6H(CH_3)(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Orcin mit überschüssiger koncentrirter Schwefelsäure auf 60—80° (HESSE, *A.* 117, 324). — Das Baryumsalz krystallisirt schwer. Es löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol. Von Eisenchlorid wird es purpurviolett gefärbt. — $C_7H_4S_2O_8.Pb_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Bräunliche, längliche Blättchen. Kaum löslich in kochendem Wasser, leicht in Essigsäure. — $(C_7H_5S_2O_8)_2Pb_3 + 8H_2O$. Mikroskopische Prismen.

Orceïn. *Bildung.* Bei der Oxydation von Orcin an der Luft, in Gegenwart von Ammoniak. Hauptbestandtheil der käuflichen Orseille (ROBIQUET, *A.* 15, 292; DUMAS, *A.* 27, 145; KANE, *A.* 39, 39). — Aus den Analysen des Orceïns von DUMAS und KANE berechnete GERHARDT (*J.* 1847/48, 766) für das Orceïn die Formel $C_7H_7NO_3 = C_7H_8O_2 + NH_3 + O_3 - 2H_2O$. KANE stellte sein Orceïn aus käuflicher Orseille dar.

Aus reinem Orcin entstehen nach LIEBERMANN (*B.* 7, 247; 8, 1649) durch NH_3 zwei Farbstoffe: 1. $C_{14}H_{13}NO_4 = 2C_7H_8O_2 + NH_3 + O_3 - 3H_2O$, und bei längerer Einwirkung des Ammoniaks: 2. $C_{14}H_{12}N_2O_3 = 2C_7H_8O_2 + 2NH_3 + O_4 - 5H_2O$. Beide Farbstoffe sind kanthariden glänzende, amorphe Massen, in Alkalien mit Purpurfarbe löslich. Nur ist die alkalische Lösung des ersteren Körpers röther als die des zweiten. Auch ist der zweite Farbstoff in Alkohol, vorzüglich aber in ammoniakalischem Wasser, schwerer löslich als der erste.

6. **Isohydrotoluchinon** s. Toluchinon.

7. **β-Isorcin.** Beim Erhitzen von γ-Toluoldisulfonsäure mit Aetzkali (SENHOFER, *A.* 164, 131). — Feine Nadeln. Hält $1H_2O$. Schmelzp.: 87°; Siedep.: 260°. Schmeckt schwach süfs. Färbt sich nicht an der Luft. Giebt mit Eisenchlorid eine braungrüne Färbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Wird durch neutrale Metallsalze nicht gefällt, giebt aber mit Bleiessig einen Niederschlag.

3. Phenole $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OH)_2$.

1. **Hydro-o-Xylochinon** ($CH_3 : CH_3 : OH : OH = 1:2:3:6$). *Bildung.* Durch Reduktion von o-Xylochinon mit SO_2 (NÖLTING, FOREL, *B.* 18, 2673). — Krusten (aus Wasser). Schmilzt bei 221° unter theilweiser Zersetzung.

2. **Hydro-m-Xylochinon** (CH_3:OH:CH_3:OH = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Xylochinon (Nölting, Th. Baumann, *B.* 18, 1151). — Schmelzp.: 149—151°.

3. **m-Xylorcin** (CH_3 : CH_3 : OH : OH = 1 : 3 : 4 : 6). *Darstellung.* Man versetzt eine stark gekühlte Lösung von (4 g) salzsaurem Amido-m-Xylenol (Schmelzp.: 161°) in verdünnter H_2SO_4 allmählich mit (1 Mol.) Natriumnitrit, verdünnt dann mit Wasser bis zu 1 l, giebt 120 g H_2SO_4 hinzu und kocht $2^1/_2$ Stunden lang. Die Lösung wird hierauf mit Aether ausgeschüttelt (Pfaff, *B.* 16, 1138). — Mikroskopische Krystalle oder achteckige, gestreifte, monokline (Fock, *B.* 19, 2324) Tafeln. Schmelzp.: 124,5 bis 125° (Pfaff). Siedep.: 276—279° (Kostanecki, *B.* 19, 2324). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich mit $NaHCO_3$ bei 130° zu Xylorcincarbonsäure $C_9H_{10}O_3$. Die ammoniakalische Lösung verändert sich nicht an der Luft.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_8(C_2H_3O_2)_2$. Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 45°; Siedep.: 285—287°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. **Dioxyxylol.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlor-m-Xylolsulfonsäure mit Aetzkali auf 230—250° (Gundelach, *Bl.* 28, 345). — Krystalle. Schmelzp.: 120°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine röthliche und mit Calciumhypochlorit eine rothe Färbung.

5. **β-Orcin** (CH_3 : CH_3 : OH : OH = 1 : 4 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Kochen von β-Pikroerythrin mit Barytwasser (Stenhouse, *A.* 68, 104; Lamparter, *A.* 134, 248; Menschutkin, *Bl.* 2, 428) oder von Barbatinsäure $C_{19}H_{20}O_7$ mit Kalk (Stenhouse, Groves, *A.* 203, 287). Beim Behandeln von m-Amido-p-Xylenol (CH_3 : CH_3 : NH_2 : OH = 1 : 4 : 3 : 5) mit HNO_2 (Kostanecki, *B.* 19, 2321). — *Darstellung.* 1 Thl. roher Barbatinsäure wird 3—4 Stunden lang mit 1 Thl. CaO und 40 Thln. Wasser, bei möglichstem Luftabschluss, gekocht, die Lösung in die zur Neutralisation erforderliche Menge verdünnter Salzsäure filtrirt, mit Essigsäure stark angesäuert und verdunstet. Das ausgeschiedene β-Orcin wird in 50 Thln. kochendem Benzol gelöst, die Benzollösung koncentrirt und die abgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt (Stenhouse, Groves). — Tetragonale Krystalle (Miller, *A.* 68, 105). Schmelzp.: 163° (St., Gr.). Siedep.: 277—280° (K.). In Wasser viel weniger löslich als Orcin. Giebt mit Hypochloriten und NH_3 eine charakteristische, hellkarmoisinrothe Färbung. Färbt sich, in Gegenwart von NH_3, an der Luft äufserst rasch hellroth. Giebt beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und etwas $CHCl_3$ eine tiefrothe Färbung, mit grüner Fluorescenz. Liefert mit Bromwasser ein Tetrabromderivat, während bei Abschluss von Wasser nur Dibrom-β-Orcin gebildet wird. Giebt mit Phtalsäureanhydrid keinen dem Fluoresceïn analogen Körper (Knecht, *B.* 15, 1070).

Dichlor-β-Orcin $C_8H_8Cl_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetrachlor-β-Orcin mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (Stenhouse, Groves). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 142°. Löslich in CS_2, Benzol und Aether.

Tetrachlor-β-Orcin $C_8H_6Cl_4O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen einer Lösung von 1 Thl. β-Orcin in 50 Thln. siedendem Wasser in, auf 0° abgekühltes, überschüssiges Chlorwasser (Stenhouse, Groves). — Grofse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Benzol und Aether.

Dibrom-β-Orcin $C_8H_8Br_2O_2$. *Darstellung.* Man erwärmt 3 Thle. β-Orcin mit einer Lösung von 8 Thln. Brom in 800 Thln. CS_2 (Stenhouse, Groves). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 155°.

Tetrabrom-β-Orcin $C_8H_6Br_4O_2$. *Darstellung.* Man behandelt Dibrom-β-Orcin mit Bromwasser (St., G.). — Grofse Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in CS_2, Aether und Benzol, weniger in Ligroïn.

Jod-β-Orcin $C_8H_9JO_2$. *Darstellung.* Man löst in 50 Thln. trockenem Aether 1 Thl. β-Orcin und 2 Thle. Jod und setzt allmählich Bleioxyd hinzu (St., G.). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 93°. Sehr löslich in CS_2, Aether und Benzol.

Nitroso-β-Orcin $C_8H_9(NO)O_2$. *Darstellung.* Man giefst die Lösung von 2 Thln. β-Orcin in 100 Thln. H_2O in eine Mischung von 7 Thln. Nitrosylschwefelsäure (S. 619) und 200 Thln. Wasser und wäscht den Niederschlag zweimal mit je 100 Thln. Wasser (St., G.). — Kleine, rothe Prismen (aus Eisessig). Wenig löslich in CS_2 und Ligroïn, etwas mehr in heifsem Benzol, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in heifsem Eisessig. Mäfsig löslich in kochendem Wasser.

6. **Hydrophloron** (Hydro-p-Xylochinon) (CH_3 : OH : CH_3 : OH = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln von Phloron $C_8H_8O_2$ mit schwefliger Säure (Rad, *A.* 151, 164; Nietzki, *A.* 215, 169). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 212° (N.); 208° (Carstanjen, *J. pr.* [2] 23, 429). Sublimirt in Blättchen. Sehr leicht

löslich in Alkohol und Aether; ziemlich leicht in kochendem Wasser und in kochendem Benzol (Unterschied von Hydrotoluchinon); schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. Reducirt Silberlösung. Geht beim Kochen mit Eisenchlorid oder mit verdünnter Salpetersäure in Phloron über.

Diäthyläther $C_{12}H_{18}O_2 = (CH_3)_2C_6H_2(OC_2H_5)_2$. Glänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 105—106° (STÄDEL, HÖLZ, *B.* 18, 2923).

Chlorhydrophloron $C_8H_9ClO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dichlorhydrophloron (CARSTANJEN), beim Auflösen von Phloron in koncentrirter Salzsäure; beim Behandeln von Chlorophloron mit SO_2 (RAD). — Nadeln. Schmelzp.: 147° (C.). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Reducirt Silberlösung in der Wärme.

Dichlorhydrophloron $C_8H_8Cl_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlorphloron mit wässeriger, schwefliger Säure (RAD); aus Hydrophloron oder Chlorphloron und koncentrirter Salzsäure (CARSTANJEN). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 173—175° (C.). Die aus Chlorphloron dargestellte Verbindung krystallisirt in dunkelvioletten Blättchen, die bei 180° schmelzen (C.). Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag. Reducirt Silberlösung, in der Wärme, unter Spiegelbildung.

4. Phenole $C_9H_{12}O_2$.

1. (a-)**Propylbrenzkatechin** $C_3H_7.C_6H_3(OH)_2$. **Chloramidohydroeugenol** $C_{10}H_{14}NClO_2 = C_3H_6Cl.C_6H_2(NH_2)(OCH_3).OH$ ($C_3H_6Cl : OCH_3 : OH : NH_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroeugenol $C_3H_5.C_6H_2(NO_2)(OCH_3).OH$ mit Sn und HCl (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 3, 389). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97°. Destillirbar. Löst sich in siedendem Wasser unter theilweiser Zersetzung. — $C_{10}H_{14}NClO_2.HCl + H_2O$. Nadeln oder Blättchen.

2. **Phenol** $C_9H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cörulignol mit koncentrirter Salzsäure auf 140° (PASTROVICH, *M.* 4, 190). — Dünne Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 56°. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Methyläther (Cörulignol, Blauöl) $C_{10}H_{14}O_2 = OH.C_9H_{10}.OCH_3$. *Vorkommen.* Im Buchenholztheeröl (PASTROVICH, *M.* 4, 188). — *Darstellung.* Die bei etwa 240° siedenden Antheile des Buchenholztheeröles werden mit sehr verdünnter Essigsäure gekocht und dann mit Wasser gefällt. Das ausgeschiedene Oel wird fraktionirt. — Kreosotähnlich riechendes Oel. Siedep.: 240—241° (kor.); spec. Gew. = 1,05645 bei 15°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; mit Alkohol, Aether und Essigsäure mischbar. Wird durch Vitriolöl roth gefärbt. Die alkoholische Lösung wird durch Barytwasser blau, durch Eisenchlorid grün gefärbt. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid carmoisinroth gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl auf 140°, in CH_3Cl und das Phenol $C_9H_{12}O_2$.

Methylätheracetat $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3O.C_9H_{10}.OC_2H_3O$. *Darstellung.* Man kocht 2 Tage lang 1 Thl. Essigsäureanhydrid mit 3 Thln. Cörulignol (PASTROVICH). — Dickflüssiges Oel, das einmal in Krystallen erhalten wurde. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 265°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Die alkoholische Lösung wird durch Barytwasser rothviolett gefärbt.

Nitrocörulignol $C_{10}H_{13}NO_4 = OH.C_9H_9(NO_2).OCH_3$. *Darstellung.* Man kocht einige Zeit Cörulignol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12), behandelt den erhaltenen Niederschlag mit Soda und fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser und aus Alkohol um (PASTROVICH, *M.* 4, 191). — Honiggelbe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 124°.

3. **Hydrocumochinon** $(CH_3)_3.C_6H(OH)_2$ ($CH_3 : CH_3 : OH : CH_3 : OH = 1:2:3:5:6$). *Bildung.* Durch Reduktion von Cumochinon $(CH_3)_3.C_6H.O_2$ (NÖLTING, TH. BAUMANN, *B.* 18, 1152). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 169°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol, Aether und Benzol.

Nitrohydrocumochinon $C_9H_{11}NO_4 = C_6(CH_3.CH_3.OH.NO_2.CH_3.OH)$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen, im Rohr, auf 100° von Nitrocumochinon mit einer koncentrirten wässerigen Lösung von SO_2 und etwas Alkohol (NEF, *A.* 237, 18). — Goldgelbe, lange, breite Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 106°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig.

4. **Mesorcin** $(CH_3)_3.C_6H(OH)_2$ ($CH_3 : OH : CH_3 : OH : CH_3 = 1:2:3:4:5$). *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurem Amidomesitol $(CH_3)_3.C_6H(NH_2).OH$ mit (1 Mol.) Natriumnitrit und Aufkochen der Lösung (KNECHT, *A.* 215, 100). — Sublimirt in sehr dünnen, glänzenden Blättchen. Schmelzp.: 149—150°; Siedep.: 274,5—275,5° (kor.).

Leicht löslich in Aether und Alkohol, schwerer in Benzol; ziemlich schwer in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid, unter vorübergehender Grünfärbung, einen grauen Niederschlag. Destillirt man die mit Eisenchlorid versetzte Lösung, so geht Oxyisoxylochinon über, erkennbar am Verhalten gegen Alkalien. Die wässerige Mesorcinlösung reducirt sofort ammoniakalische Silberlösung und wird durch Bleizucker nicht gefällt. Beim Erhitzen von Mesorcin mit Vitriolöl entsteht ein rothbrauner Körper, der sich mit tiefrother Farbe in Alkalien löst, und dessen verdünnte alkalische Lösung intensiv grün fluorescirt.

Diacetat $C_{13}H_{16}O_4 = C_9H_{10}(C_2H_3O_2)_2$. Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 63°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 305° (kor.) (KNECHT). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

5. Oxythymol (Hydrothymochinon) $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH)_2$. *Vorkommen.* Das ätherische Oel aus der Wurzel von Arnica montana besteht zu $^4/_5$ aus Hydrothymochinonmethyläther und zu $^1/_5$ aus isobuttersaurem Phloryl $C_4H_7O_2.C_8H_9$ (SIGEL, *A.* 170, 363). — *Bildung.* Beim Behandeln von Thymochinon $C_{10}H_{12}O_2$ mit SO_2 (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 3, 54; LALLEMAND, *A.* 101, 121; 102, 121). — Krystalle. Schmelzp.: 139,5° (C.). Siedep.: 290° (L.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt. Geht durch Oxydationsmittel in Thymochinon über.

Chlorhydrothymochinon $C_{10}H_{13}ClO_2 = CH_3.C_6HCl(C_3H_7)(OH)_2$ (OH : Cl : CH_3 : OH = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Man trägt, unter Abkühlen, Thymochinon in, bei 0° gesättigte, Salzsäure ein und krystallisirt nach 24 Stunden den gebildeten Niederschlag aus Ligroïn um (SCHNITER, *B.* 20, 1317). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn.

Diacetat $C_{14}H_{17}ClO_4 = C_{10}H_{11}Cl(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Thymochinon mit 2 Thln. Acetylchlorid, im Rohr, auf 100° (H. SCHULZ, *B.* 15, 657). — Grofse, wasserhelle Krystalle (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 87—88°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Ligroïn. Wird beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure sehr langsam verseift.

Bromhydrothymochinon $C_{10}H_{13}BrO_2 = CH_3.C_6HBr(C_3H_7)(OH)_2$ (OH : Br : C_3H_7 : OH = 1 : 2 : 3 : 4). *Bildung.* Aus Thymochinon und HBr (SCHNITER, *B.* 20, 1318). — Nadeln. Schmelzp.: 58°. Liefert, bei der Oxydation, β-Bromthymochinon (Schmelzp.: 45°).

Diacetat $C_{14}H_{17}BrO_4 = C_{10}H_{11}Br(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus Thymochinon und Acetylbromid (H. SCHULZ). — Rhomboëderartige Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwieriger in Ligroïn, leicht in warmem Eisessig.

Dibromhydrothymochinon $C_{10}H_{12}Br_2O_2 = CH_3.C_6Br_2(C_3H_7)(OH)_2$. **Diacetat** $C_{14}H_{16}Br_2O_4 = C_{10}H_{10}Br_2(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Bromhydrothymochinondiacetat (SCHULZ). — Rektanguläre Tafeln (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 121—122°.

Chlorbromhydrothymochinon $C_{10}H_{12}ClBrO_2$. 1. αβ-Derivat (OH.Cl.CH_3.OH.Br.C_3H_7). *Bildung.* Aus α-Chlorthymochinon (OH : Cl : CH_3 = 1 : 2 : 3) und HBr; aus β-Bromthymochinon (OH : Br : C_3H_7 = 1 : 2 : 3) und HCl; durch Reduktion von Chlorbromthymochinon (Schmelzp.: 87°) mit NH_3O (SCHNITER, *B.* 20, 1318). — Nadeln. Schmelzp.: 63°.

2. βα-Derivat (OH.Br.CH_3.OH.Cl.C_3H_7). *Bildung.* Bei der Reduktion von Chlorbromthymochinon (Schmelzp.: 78°) mit NH_3O (SCHNITER, *B.* 20, 1319). — Schmelzp.: 56°.

Hydrothymochinonsulfonsäure $C_{10}H_{14}SO_5 = CH_3.C_6H(C_3H_7)(OH)_2.SO_3H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz bildet sich beim Eintragen von Thymochinon in eine koncentrirte, warme Lösung von Kaliumsulfit (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 15, 478). $C_{10}H_{12}O_2 + K_2SO_3 + H_2O = C_{10}H_{13}SO_5.K + KOH$. — Das Kaliumsalz bildet (monokline?) wasserfreie Krystalle. Seine wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung, die sehr rasch in Goldgelb übergeht. Beim Erwärmen mit Silberlösung scheidet sich ein Silberspiegel ab. Eine mit Kali versetzte Lösung des Kaliumsalzes absorbirt an der Luft rasch Sauerstoff und hält dann Oxythymochinon (?). Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt das Kaliumsalz in Schwefelsäure und Hydrothymochinon.

B. Phenole $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Phenol $C_8H_8O_2 = CH_2:CH.C_6H_3(OH)_2$.

Hesperetol $C_9H_{10}O_2 = C_8H_7O.OCH_3$ (C_2H_3 : OH : OCH_3 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Isoferulasäure (Hesperetinsäure)

$C_6H_3(OH)(OCH_3).C_2H_2.CO_2H$ (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 967). — Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 57°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Riecht nach Styrol und Guajakol. Löst sich in Vitriolöl mit karminrother Farbe.

2. Phenole $C_9H_{10}O_2$.

1. **Phenol** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH:CH_2$. **Methyläther** (Eugenol) $C_{10}H_{12}O_2 = OH.C_6H_3.OCH_3$ ($C_3H_5 : OCH_3 : OH = 1:3:4$). *Vorkommen.* Im Nelkenöl, neben einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ (BONASTRE; ETTLING, *A.* 9, 68). Im Zimmtblätteröl (durch Destillation der Blätter des Zimmtbaumes auf Ceylon) (STENHOUSE, *A.* 95, 103). Im Pimentöl [durch Destillation von Piment d. h. der unreifen Früchte von Myrtus Pimenta *Linn.* (Westindien) mit Wasser] (BONASTRE), neben einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ (Siedep.: 255°) (OESER, *A.* 131, 277). Im flüchtigen Oel des brasilianischen Nelkenzimmts (von Persea caryophyllata) (?). Im ätherischen Oel aus Canella alba (WÖHLER, *A.* 47, 236). Neben anderen Körpern im ätherischen Oele aus Illicium religiosum *Sieb.* (EYKMAN, *R.* 4, 33). — *Bildung.* Bei der Destillation von Olivil (das krystallisirte Harz des wilden Olivenbaumes) (?) — Pyrolivilsäure (SOBRERO, *A.* 54, 88). Beim Behandeln von Coniferylalkohol $C_3H_4(OH).C_6H_3(OH).OCH_3$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, *B.* 9, 418). — *Darstellung.* Aus Nelkenöl. Das Nelkenöl wird durch Destillation der Gewürznelken, d. h. der unreifen Früchte von Caryophyllus aromaticus *Linn.*, mit Wasser bereitet. (Die besten Gewürznelken sind die ostindischen. Sie enthalten bis zu 20% ätherisches Oel). 3 Thle. Nelkenöl werden in 1 Thl. Kali und 10 Thln. Wasser gelöst, das ungelöste Oel abgehoben und die alkalische Lösung mit roher Salzsäure angesäuert. Man filtrirt das gefällte Eugenol ab, wäscht es wiederholt mit Wasser und destillirt es (ERLENMEYER, *Z.* 1866, 430; WASSERMANN, *A.* 179, 369). — Nach Nelken riechendes Oel. Siedep.: 247,5; spec. Gew. = 1,0779 bei 0°, = 1,0630 bei 18,5° (WASSERMANN), 1,0703 bei 14° (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2066). Zersetzt sich etwas beim Destilliren. Schmeckt brennend scharf. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Bräunt sich an der Luft. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Wird von Chromsäuregemisch heftig und vollständig zu CO_2 und Essigsäure oxydirt (WASSERMANN). $C_{10}H_{12}O_2 + O_{20} = C_2H_4O_2 + 8CO_2 + 4H_2O$. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ gebildet. Beim Glühen mit Baryt und Zink entsteht ein bei 262,5° siedendes Oel $C_{11}H_{14}O_2$ (Eugenolmethyläther?) (CHURCH, *B.* 7, 1551). Wird von Kaliumpermanganat zu Vanillinsäure oxydirt (ERLENMEYER, *B.* 9, 273). Zerfällt, beim Destilliren mit HJ, in CH_3J und ein Harz, das sich in Kali mit grüner Farbe löst (ERLENMEYER, *Z.* 1866, 430). Beim Erwärmen mit P_2O_5 auf 50—80° entsteht ein Harz $C_{10}H_{12}O_3$ (?), das beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure liefert (HLASIWETZ, GRABOWSKI). Mit PCl_5 entsteht Methylchlorid (BRÜNING, *A.* 104, 204). PCl_3 bildet eine Phosphitverbindung.

Reaktionen des Eugenols: KLUNGE, *Fr.* 23, 76.

Verbindungen mit Basen: BRÜNING. — Ammoniaksalz: DUMAS, *A.* 9, 67; ETTLING, *A.* 9, 70. Sehr unbeständige Krystalle. — $Na.C_{10}H_{11}O_2$ (BONASTRE, *Berz. Jahresb.* 8, 260). — $K.C_{10}H_{11}O_2 + C_{10}H_{12}O_2 + H_2O$. Zersetzt sich bei 100°. — $Ba(C_{10}H_{11}O_2)_2$. Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Beständig (WILLIAMS, *A.* 107, 241).

Eugenolphosphit $C_{10}H_{13}PO_4 = C_{10}H_{12}O.HPO_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Eugenolanhydrid, beim Erwärmen von Eugenol mit dem gleichen Volumen PCl_3. Man erhitzt das Produkt auf 130° und entzieht dem Rückstande das Eugenolanhydrid durch Aether (OESER, *A*, 131, 280). — Gelbes Pulver, kaum löslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in siedendem Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid grün. Reducirt Silber- und Quecksilberoxydsalze.

Eugenolanhydrid (?) $C_{20}H_{22}O_3 = (C_{10}H_{11}O)_2O$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Eugenolphosphit, bei der Einwirkung von PCl_3 auf Eugenol; aus Eugenolkalium und $POCl_3$ (OESER, *A.* 131, 281). — Dickflüssig. Nicht unzersetzt destillirbar. Leicht löslich in Aether. Löst sich bei längerem Stehen mit wässeriger Kalilauge, dabei in Eugenol übergehend.

Methyläther $C_{11}H_{14}O_2 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus Eugenolnatrium und Methyljodid (GRAEBE, BORGMANN, *A.* 158, 282). — Flüssig. Siedep.: 244—245° (MATSMOTO, *B.* 11, 123). Geht bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Eisessig in Protokatechudimethyläthersäure $CO_2H.C_6H_3(OCH_3)_2$ über. Mit $KMnO_4$ entsteht eine bei 162 bis 163° schmelzende Säure $C_{12}H_{12}O_5 = CHO.CH:CH.C_6H_2(OCH_3)_2.CO_2H$ (?) (WASSERMANN, *Bl.* 32, 3).

Ein isomerer (?) Eugenolmethyläther entsteht beim Erhitzen von Eugenol mit Baryt und Zink (CHURCH, *B.* 7, 1551). Er ist flüssig, siedet bei 237° und giebt bei der Oxydation eine bei 179,5° schmelzende Protokatechudimethyläthersäure.

Eugenoläthyläther $C_{12}H_{16}O_2 = C_3H_5.C_6H_3(OCH_3).OC_2H_5$. *Darstellung.* Man lässt langsam 33 Thle. Aethylbromid in eine Mischung von 50 Thln. Eugenol, 17 Thln. KOH und 40 Thln. H_2O eintropfen und kocht einige Zeit am Kühler (WASSERMANN, *A.* 179, 375). — Flüssig. Siedep.: 254° bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0260 bei 0°, = 1,0117 bei 18,5°. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Protokatechumethyläthyläthersäure und Essigsäure.

Polymerer Eugenoläthyläther. *Bildung.* Entsteht bei der Destillation von Eugenoläthyläther (WASSERMANN). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°. Sublimirbar. Kaum löslich in Aether.

Eugenolpropyläther $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_3H_7$. Siedep.: 263—265°; spec. Gew. = 1,0024 bei 16° (CAHOURS, *J.* 1877, 580). Wird von verdünnter Kaliumpermanganatlösung in Protokatechumethylpropyläthersäure übergeführt.

Isopropyläther $C_{13}H_{18}O_2$. Siedep.: 252—254°; spec. Gew. = 0,999 bei 17° (C.).

Isobutyläther $C_{14}H_{20}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_4H_9$. Siedep.: 272—274°; spec. Gew. = 0,985 bei 15° (CAHOURS).

Isoamyläther $C_{15}H_{22}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_5H_{11}$. Siedep.: 283—285°; spec. Gew. = 0,976 bei 16° (CAHOURS).

Hexyläther $C_{16}H_{24}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_6H_{13}$. Siedep.: 296—300° (CAHOURS).

Allyläther $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3O.C_9H_8.OC_3H_5$. Siedep.: 267—270°; spec. Gew. = 1,018 bei 15° (CAHOURS).

Aethylenäther $C_{22}H_{26}O_4 = (CH_3O.C_9H_8O)_2.C_2H_4$. Schuppen. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether (CAHOURS). Wird von $KMnO_4$ zu Protokatechudimethyläthylenäthersäure oxydirt.

Propylenäther $C_{23}H_{28}O_4 = (CH_3O.C_9H_8O)_2.C_3H_6$. Nadeln. Schmelzp.: 56—58° (CAHOURS).

Normalpropylenäther $C_{23}H_{28}O_4$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 82,5° (C.).

Eugenolacetat $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3O.C_9H_8.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Eugenol mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 202). — Krystalle. Schmelzp.: 30—31°; Siedep.: 270°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, bei der Oxydation mit Essigsäure und Kaliumpermanganat, in Acet-α-Homovanillinsäure $CH_3O.C_8H_6(C_2H_3O)O_3$ und dann in Acetvanillinsäure $CH_3O.C_7H_4(C_2H_3O)O_3$ über.

Eugenolallophanat $C_{12}H_{14}N_2O_4 = NH_2CO.NH.CO_2.C_9H_8.OCH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Eugenol (BAEYER, *A.* 114, 163). — Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in heifsem, leicht in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Cyansäure und Eugenol.

Eugenolglykolsäure $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_{11}O_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Verdampfen eines Gemisches von 10 g Chloressigsäure, 16 g Eugenol und 30 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,34) (SAARBACH, *J. pr.* [2] 21, 158). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 80—81°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Löst sich in Sodalösung (Unterschied und Trennung von Eugenol). — $Na.C_{12}H_{13}O_4 + 1^1/_2H_2O$. Spiefse, leicht löslich in kaltem Wasser und in heifsem Alkohol.

Eugenolglykosid $C_{16}H_{22}O_7 = CH_3O.C_9H_8.O.C_6H_{11}O_5$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen der Lösungen von trockenem Eugenolkalium und Acetochlorhydrose in absolutem Alkohol (MICHAEL, *Am.* 6, 340). $CH_3O.C_9H_8O.K + C_6H_7ClO_5(C_2H_3O)_4 + 4C_2H_5.OH = C_{16}H_{22}O_7 + KCl + 4C_2H_3O_2.C_2H_5$. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Mäfsig löslich in kaltem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und kaltem Benzol. Löslich in Wasser. Wird durch verdünnte Säuren leicht in Glykose und Eugenol zerlegt.

Phenylcarbaminsaures Eugenol $C_{17}H_{17}NO_3 = NH(C_6H_5).CO_2.C_9H_8.OCH_3$. *Bildung.* Aus Eugenol und Phenylcarbimid bei 100° (SNAPE, *B.* 18, 2432). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95,5°.

Bromeugenol $C_{10}H_{11}BrO_2 = CH_3O.C_6H_2Br(C_3H_5).OH$. **Methyläther** $C_{11}H_{13}BrO_2 = C_9H_7Br(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromeugenolmethylätherbromid $Br_2C_3H_5.C_6H_2Br(OCH_3)_2$ (s. u.) mit Zink, in alkoholischer Lösung (WASSERMANN, *B.* 10, 236). — Flüssig. Siedep.: 185° bei 44 mm (W., *Bl.* 32, 3); 190° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,3959 bei 0° (W., *J.* 1879, 520).

Bromid $C_{11}H_{13}Br_3O_2 = (C_3H_5Br_2)C_6H_2Br(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Eugenolmethylätherlösung mit Brom (WASSERMANN, *B.* 10, 236). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 77—78° (W., *J.* 1879, 520). Löslich in Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_{12}H_{15}BrO_2 = CH_3O.C_9H_7Br.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln des Bromids $C_{12}H_{15}Br_3O_2$ (s. u.) mit Alkohol und Zink (WASSERMANN, *A.* 179, 385). — Grofse, rhombische Prismen. Schmelzp.: 48°. Löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, in Eugenoläthyläther über.

Bromid $C_{12}H_{15}Br_3O_2 = CH_3O.C_6H_2Br(C_3H_5Br_2).OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln einer stark abgekühlten, ätherischen Lösung von Eugenoläthyläther mit Brom (WASSER-

MANN, *A.* 179, 384). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 80°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Aether.

Dibromeugenol $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = CH_3O.C_6HBr_2(C_3H_5).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer heifsen, alkoholischen Lösung des Bromids $CH_3O.C_6HBr_2(C_3H_5Br_2).OH$ mit Zinkstaub (CHASANOWITZ, HELL, *B.* 18, 824). — Hexagonale Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

Bromid $C_{10}H_{10}Br_4O_2 = CH_3O.C_6HBr_2(C_3H_5Br_2).OH$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (3 Mol.) Brom in ein Gemisch gleicher Volume Eugenol und Aether (CHASANOWITZ, HELL, *B.* 18, 824). — Stark glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118—119°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Zinkstaub in Dibromeugenol umgewandelt.

o-Nitroeugenol $C_{10}H_{11}NO_4 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_3H_5).OH(C_3H_5 : OCH_3 : OH : NO_2 = 1:3:4:5)$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 10 g Eugenol in 500 ccm Aether mit 4 ccm rauchender Salpetersäure und fällt dann durch alkoholisches Kali erst die Salpetersäure und dann das Nitroeugenol aus. Das gefällte Kaliumsalz zerlegt man durch verdünnte H_2SO_4 und krystallisirt das freie Nitroeugenol aus Ligroïn um (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 3, 388). — Grofse, trikline Krystalle, dem Kaliumdichromat täuschend ähnlich. Schmelzp.: 43—44°. Unzersetzt destillirbar; mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Das Kaliumsalz krystallisirt, ist metallglänzend und löst sich mit orangerother Farbe in Wasser. — Das Baryumsalz ist ein flockiger Niederschlag.

Acetat $C_{12}H_{13}NO_5 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Aus Nitroeugenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (W., B.). — Glänzende, klare, trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Acetyl-m-Nitrovanillinsäure. Wird von Sn und HCl in Chloramidohydroeugenol $CH_3O.C_6H_2(C_3H_6Cl)(NH_2).OH$ übergeführt.

2. **Phenol** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH:CH_3$. **Isoeugenol** $C_{10}H_{12}O_2 = OH.C_9H_8.OCH_3$ $(CH:OCH_3:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Glühen von Homoferulasäure $CH_3O.C_6H_3(OH).CH:C(CH_3).CO_2H$ mit Kalk (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2063). — Oel. Siedep.: 258—262°; spec. Gew. = 1,080 bei 16°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid hellgrünn gefärbt; auf Zusatz von NH_3 geht die Färbung in schmutzig dunkelviolett über.

Anhang: **Safrol** (Shikimol) $C_{10}H_{10}O_2 = C_9H_8O_2.CH_2$. *Bildung.* Im Sassafrasöl (GRIMAUX, RUOTTE, *A.* 152, 88). Im Oele aus Ilicium religiosum *Sieb.* (EYKMANN, *R.* 4, 37). — Monokline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1876, 910). Schmelzp.: 8°; Siedep.: 232°; spec. Gew. = 1,0956 bei 18° (J. SCHIFF, *B.* 17, 1935). Spec. Gew. = 1,1141 bei 0° (im flüssigen Zustande (GRIMAUX, RUOTTE). Dampfdichte = 5,9 (ber. = 5,0) (ST.-EVRE, *A.* 52, 396). Brechungsvermögen: MURAOKA, *R.* 4, 43. Inaktiv; riecht nach Sassafrasöl. Entwickelt mit Natrium keinen Wasserstoff. Wird von schmelzendem Kali angegriffen. Sehr beständig gegen Reduktionsmittel. Bei längerem Erwärmen mit Salpetersäure (von 15%) entstehen CO_2 und Oxalsäure. Beim Schütteln mit verdünnter (1 procentiger) Chamäleonlösung entstehen CO_2, Oxalsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Piperonylsäure und ein nicht flüchtiger Körper $C_5H_6O_2$, der in mikroskopischen Prismen krystallisirt und bei 59° schmilzt. Bei 24 stündigem Erhitzen mit Natrium auf 200° wandelt sich Safrol in eine isomere Verbindung $C_{10}H_{10}O_2$ um, die bei 247—250° siedet (J. SCHIFF) und auch beim Erhitzen von Safrol mit festem Kali auf 280° entsteht (POLECK, *B.* 17, 1940). Beim Erhitzen, für sich, auf 280° bleibt Safrol unverändert. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten; wird von Benzoylchlorid nicht angegriffen. Bei der Einwirkung von Chlor soll etwas Campher $C_{10}H_{16}O$ entstehen (FALTIN, *A.* 87, 376).

Das Safrol verhält sich wie der Methylenäther eines Phenols $C_3H_5.C_6H_3(OH)_2[C_3H_5 : OH : OH = 1:3:4)$; es ist aber unentschieden, von welchem Phenol $C_9H_{10}O_2$ es sich ableitet.

Pentabromsafrol $C_{10}H_5Br_5O_2$ entsteht aus Safrol und überschüssigem Brom (GRIMAUX, RUOTTE). — Krystalle. Schmelzp.: 169—170°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, löslich in 15 Thln. Chloroform. Leicht löslich in Benzol. Giebt an Kali kein Brom ab (J. SCHIFF, *B.* 17, 1940).

3. **Allylresorcin** $(OH)_2.C_6H_3.C(CH_3):CH_2$. **p-Methyläther** $C_{10}H_{12}O_2 = OH.C_9H_8.O.CH_3(C:OH:OCH_3 = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von β-Methylumbellmethylläthersäure (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2132). $CH_3O.C_6H_3(OH).C(CH_3):CH.CO_2H = CO_2 + C_{10}H_{12}O_2$. — Flüssig. Siedep.: 245—250°. Unlöslich in Wasser und Soda, löslich in Natronlauge.

3. Phenole $C_{10}H_{12}O_2$.

1. **Dichlornaphthydrenglykol** $C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$ — s. Naphtalin S. 138.

2. **Naphtendichlorhydrin** $C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$ — s. Naphtalin S. 138.

C. Phenole $C_nH_{2n-12}O_2$.

Phenole $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$.

1. **α-Dioxynaphtalin.** *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Naphtalindisulfonsäure mit Kali (Ebert, Merz, *B.* 9, 609; vgl. Weber, *B.* 10, 1233. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. α-naphtalindisulfonsaures Natrium oder Calcium mit 2½ Thln. NaOH auf 290—300°, in einer Wasserstoffatmosphäre, säuert die Schmelze durch HCl an und schüttelt mit Aether oder Essigäther aus. Die ätherische Lösung wird sofort abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt (A. Weber, *B.* 14, 2206). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 186° (Ebert, Merz). Sublimirt nicht ganz unzersetzt in Blättchen. Leicht löslich in siedendem Wasser, noch leichter in Aether und Weingeist; mäfsig löslich in $CHCl_3$ und Benzol, fast gar nicht in CS_2 und Ligroïn. Aetherische und alkalische Lösungen von Dioxynaphtalin färben sich an der Luft rasch schwarz. Verflüchtigt sich nur spurenweise mit Wasserdämpfen. Wird durch Chlorkalklösung vorübergehend dunkelroth gefärbt. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. Liefert mit Vitriolöl bei 120° eine Sulfonsäure, deren in Wasser sehr leicht lösliches Calciumsalz in feinen Nädelchen krystallisirt. Bei 160—180° entstehen mit H_2SO_4 Körper, die sich entweder in Wasser oder nur in Alkalien (mit rother Farbe) lösen.

Dimethyläther $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(OCH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 134° (Weber, *B.* 14, 2209). Sublimirt leicht; mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Diäthyläther $C_{14}H_{16}O_2 = C_{10}H_6(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dioxynaphtalin mit Alkohol und HCl auf 150° (Liebermann, Hagen, *B.* 15, 1428). — Perlmutterglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 104°.

Diacetat $C_{14}H_{12}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{10}H_6$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 129° (Weber).

2. **β-Dioxynaphtalin** *Bildung.* Beim Schmelzen von β-Naphtalindisulfonsäure mit Kali (Dusart, *Z.* 1867, 302; Darmstädter, Wichelhaus, *A.* 152, 306; Armstrong, Graham, *Soc.* 39, 140). — Dünne, glänzende Tafeln (aus Wasser). In Wasser leichter löslich als α-Dioxynaphtalin. Schwärzt sich, ohne zu schmelzen, unterhalb 200°. Eine alkalische Lösung nimmt, auf Zusatz von o-Diazophenolsulfonsäure, eine intensive rothe Färbung an (Unterschied von α-Dioxynaphtalin, das keine Färbung liefert) (Griess, *Soc.* 39, 141).

β-Dioxynaphtalindisulfonsäure $C_{10}H_8S_2O_8 = (OH)_2.C_{10}H_4(SO_3H)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Dioxynaphtalin mit 2 Thln. Vitriolöl auf 100° (Griess, *B.* 13, 1959). — Nadeln oder Blättchen. Nicht zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verbindet sich mit Diazokörpern zu Farbstoffen. — $Ba.C_{10}H_6S_2O_8 + 2H_2O$. Sehr kleine Körnchen oder mikroskopische Blättchen; sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

3. **Dioxynaphtalin** aus α-Naphtalidinsulfonsäure. *Bildung.* Durch Behandeln der α-Naphtalidinsulfonsäure mit salpetriger Säure und Erhitzen der gebildeten Naphtolsulfonsäure mit Kali (Clève, *Bl.* 24, 513). — Kleine Prismen (aus Wasser). Löslich in kochendem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Eisessig, sehr wenig in Toluol. Schmilzt nicht bei 220°. Reducirt alkoholische Kupfer- und Silberlösungen. Die ammoniakalische Lösung färbt sich an der Luft und hinterlässt beim Verdampfen einen fast schwarzen, harzigen Rückstand, der sich nur theilweise in Wasser löst; die wässerige Lösung besitzt eine aufserordentlich starke, smaragdgrüne Fluorescenz.

4. **γ-Dioxynaphtalin.** *Bildung.* Durch Behandeln von γ-Naphtalidinsulfonsäure (Naphtionsäure) mit salpetriger Säure und Zerlegen der gebildeten Naphtolsulfonsäure durch Aetzkali (Clève, *Bl.* 24, 515). — Schmilzt unter 100°.

5. **δ-Dioxynaphtalin** (OH : OH = 1 : 1′ oder 4′). *Bildung.* Beim Schmelzen von δ-naphtalindisulfonsaurem Natrium mit 2,5 Thln. KOH (Bernthsen, Semper, *B.* 20, 938). — Schmilzt oberhalb 220°. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Leicht löslich in Aether und Aceton, mäfsig löslich in Alkohol und Eisessig. Reducirt $AgNO_3$ in der Kälte. Wird von Chromsäuregemisch zu α-Oxy-α-Naphtochinon oxydirt.

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(C_2H_3O_2)_2$. Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 159—160° (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 20, 938).

6. **Oxynaphtol. Dinitrooxynaphtoldiäthyläther** $C_{14}H_{14}N_2O_6 = C_{10}H_4(NO_2)_2(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von ε-Dichlordinitronaphtalin mit alkoholischem Kali (ALÉN, *Bl.* 36, 435). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 228—229°.

7. α-**Hydronaphtochinon.** *Bildung.* Beim Kochen von α-Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (GROVES, *A.* 167, 359) oder besser mit Zinn und koncentrirter Salzsäure (PLIMPTON, *Soc.* 37, 635). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 176° (G.); 173° (P.). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in heifsem Benzol, fast gar nicht in CS_2 und Ligroïn. Wird durch Oxydationsmittel (CrO_3) sehr leicht in α-Naphtochinon zurückverwandelt.

Diacetat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$. Glänzende durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—130° (KORN, *B.* 17, 3025). Leicht löslich in Lösungsmitteln.

Naphtochinhydron $C_{20}H_{14}O_4$ scheidet sich in dunkelpurpurfarbigen Krystallen ab beim Vermischen der Lösungen von α-Naphtochinon und Hydronaphtochinon; es entsteht auch beim Kochen von α-Naphtochinon mit schwacher Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Durch mehr HJ geht es in Hydronaphtochinon und durch Oxydation in Naphtochinon über.

Dichlorhydronaphtochinon $C_{10}H_6Cl_2O_2 = C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Dichlor-α-Naphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2$ mit Jodwasserstoffsäure und etwas weifsem Phosphor (GRAEBE, *A.* 149, 6). — *Darstellung.* Man schüttelt eine ätherische Lösung von α-Dichlornaphtochinon mit einer verdünnten wässerigen Lösung von $SnCl_2$ (CLAUS, *B.* 19, 1144). — Farblose Säulen (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 135—140°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Färbt sich in feuchtem Zustande an der Luft sehr rasch röthlich. Wird von Oxydationsmitteln (auch Eisenchlorid) wieder zu Dichlornaphtochinon oxydirt.

Diacetat $C_{14}H_{10}Cl_2O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{10}H_4Cl_2$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236° (GRAEBE). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol und Aether.

Chloranilidohydronaphtochinon $C_{16}H_{12}ClNO_2 = (OH)_2.C_{10}H_4Cl(NH.C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloranilidonaphtochinon $C_{10}H_4Cl(NH.C_6H_5).O_2$ mit koncentrirter Zinnchlorürlösung (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 190). — Kleine, rundliche Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 170—171°. Oxydirt sich, in alkoholischer Lösung, rasch zu Chloranilidonaphtochinon. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein **Acetylderivat,** das bei 168—169° schmilzt, in heifsem Alkohol, aber nicht in kaltem löslich ist und kleine, dicke Krystalle bildet.

8. αβ-**Hydronaphtochinon** (β-Naphtachinol). *Bildung.* Durch Behandeln von β-Naphtochinon mit einer gesättigten, wässerigen Lösung von SO_2, in der Kälte (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* 211, 58). — Silberglänzende, gestreckte Blättchen. Löslich in Alkalien mit gelber, bei Luftzutritt intensiv grün werdender Farbe. Schmilzt bei etwa 60°. Sehr ätzend; mit der wässerigen Lösung auf die Haut geschriebene Züge bleiben wochenlang in roth entzündeter Farbe sichtbar.

Diacetat $C_{14}H_{12}O_4 = C_{10}H_6(C_2H_3O_2)_2$. Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 104—106° (KORN, *B.* 17, 3025). Leicht löslich in Lösungsmitteln.

β-**Chlorhydronaphtochinon** $C_{10}H_7ClO_2 = C_{10}H_5Cl(OH)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von SO_2 in eine eisessigsaure Lösung von Chlor-β-Naphtochinon (ZINCKE, *B.* 19, 2498). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 116—117°.

αβ-**Dichlorhydronaphtochinon** $C_{10}H_6Cl_2O_2 = C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$. *Bildung.* Man trägt eine eisessigsaure Lösung von Dichlor-β-Naphtochinon in überschüssige, wässerige, schwach erwärmte SO_2 und kocht bis zur Farblosigkeit (ZINCKE, *B.* 19, 2500). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Nitro-β-Hydronaphtochinon $C_{10}H_7NO_4 = C_{10}H_5(NO_2)(OH)_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen eines Gemisches aus 8 Thln. Nitro-β-Naphtochinon und 40 Thln. Wasser mit 15 Thln. Zinnchlorürlösung (40 g Sn in 100 ccm), die vorher mit 15 Thln. koncentrirter Salzsäure und 80 Thln. Wasser verdünnt wurden (GROVES, *Soc.* 45, 299). Nach 2 Stunden filtrirt man den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit 40 Thln. Wasser und krystallisirt ihn aus Essigsäure oder Alkohol um. — Rothe, rhomboïdale Tafeln (aus Benzol oder Alkohol). Leicht löslich in Alkohol oder Essigsäure. Wird durch wenig Chromsäuremischung oder verdünnte HNO_3 zu Nitro-β-Naphtochinon oxydirt; mit überschüssiger Salpetersäure entsteht Phtalsäure. Mit Eisenchlorid entsteht Nitronaphtochinhydron. Zinnchlorid reducirt zu Amido-β-Hydronaphtochinon.

Amido-β-Hydronaphtochinon $C_{10}H_9NO_2 = NH_2.C_{10}H_5(OH)_2(OH:OH:NH_2 = 1:2:3)$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Nitro-β-Naphtochinon mit salzsaurem Zinn-

chlorür (KORN, *B.* 17, 907). — *Darstellung.* Man vermischt Nitro-β-Hydronaphtochinon (dargestellt aus 10 Thln. β-Naphtochinon) mit 15 Thln. fein zertheiltem Zinn und 40 Thln. koncentrirter Salzsäure und leitet die Reduktion durch Erwärmen ein. Die ausgeschiedenen Krystalle des salzsauren Amidohydronaphtochinons werden aus heifsem Wasser umkrystallisirt (GROVES, *Soc.* 45, 300). — Das Salz $C_{10}H_9NO_2.HCl$ bildet Tafeln, die sich an der Luft bräunen. Ammoniak scheidet daraus einen braunen Körper ab, der an der Luft grüne Häute bildet, die allmählich in ein blaues Pulver übergehen. Das salzsaure Salz wird durch Erhitzen mit verdünnter HCl auf 140° nicht verändert. Reducirt stark Silberlösung, schon in der Kälte. Giebt mit Eisenchlorid einen schwarzblauen Niederschlag.

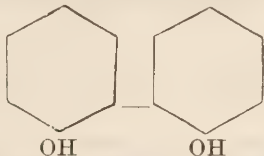
9. **Isohydronaphtochinon** (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Dichlornaphthydrenglykol mit 30 Thln. Wasser auf 150° (GRIMAUX, *Bl.* 19, 397). $C_{10}H_8(HClO)_2 = C_{10}H_8O_2 + 2HCl$. — Kleine Nadeln. Löslich in Wasser und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Sehr unbeständig. Seine Lösungen, besonders die in Alkalien, röthen sich rasch an der Luft. Reducirt Silbernitrat in der Kälte. In der wässerigen Lösung bewirkt Eisenchlorid eine Fällung von braungelben Flocken, die sich in Alkalien lösen.

Amidooxynaphtol $C_{10}H_9NO_2 = C_{10}H_5(NH_2)(OH)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Oximidonaphtol $C_{10}H_7NO_2$ in saurer Lösung (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 320). — $C_{10}H_9NO_2.HCl$. *Darstellung.* Man behandelt Oximidonaphtol mit Zinn und Salzsäure und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser um. — Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Färbt sich im feuchten Zustande sehr leicht schwarz. Auf Zusatz von NH_3 zum salzsauren Salz scheidet sich rasch Oximidonaphtol ab.

Oximidonaphtol $OH.C_{10}H_5<^{NH}_{O}$ s. α-Naphtochinon.

D. Phenole $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. **Phenole** (Dioxydiphenyle) $C_{12}H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.C_6H_4.OH$.

1. **o-Diphenol** 

. *Bildung.* Beim Eintragen von Fluoren $(C_6H_4)_2CH_2$ in, auf 400° erhitztes, Kali (HODGKINSON, MATTHEWS, *Soc.* 43, 168). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Wird beim Glühen mit Zinkstaub zu Diphenyl reducirt.

2. **α-Diphenol** (o-Diphenol?). *Bildung.* Entsteht, neben β-Diphenol, Salicylsäure, Oxybenzoësäure und einem Harze (das beim Glühen mit Zinkstaub Diphenylbenzol $C_{18}H_{14}$ liefert), beim Schmelzen von Phenol mit Kali (BARTH, *A.* 156, 93). $2C_6H_5(OH) + O = C_{12}H_8(OH)_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man schmilzt Phenol mit überschüssigem Kali, bis die Masse die Konsistenz eines dicken Syrups angenommen hat, dann löst man die Schmelze mit Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Ammoniumcarbonatlösung und destillirt dann den Aether ab. Der Rückstand wird unter einem Druck von 150 mm destillirt, und der bei 310—330° übergehende Antheil besonders aufgefangen. Man löst diesen Antheil in Wasser, entfernt beigemengte Farbstoffe durch Fällen mit wenig Bleiacetat und schlägt dann die Diphenole durch Bleiessig nieder. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt und die freien Diphenole durch Krystallisation aus Wasser getrennt (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1332). — Lange, feine, platte Nadeln. Schmelzp.: 123°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem; leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung. Geht beim Glühen mit Zinkstaub in Diphenyl über.

Dimethyläther $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3O)_2.C_{12}H_8$. Flüssig. Siedep.: 310—320° (BARTH).

Disulfonsäure $C_{12}H_8O_2(SO_3H)_2$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Erhitzen von Diphenol mit Vitriolöl, bis eben Dämpfe von H_2SO_4 auftreten (BARTH, SCHREDER). — Krystallmasse. Aeufserst leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 110°. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Dibrenzkatechin $C_{12}H_6(OH)_4$. — $Na_2.C_{12}H_8S_2O_8 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A} + xH_2O$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — Auch das Bleisalz ist fast unlöslich in Wasser.

3. β-**Diphenol** (m-Diphenol?). *Bildung.* Entsteht in viel geringerer Menge als α-Diphenol beim Schmelzen von Phenol mit Kali (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1336). — Kleine, flimmernde Blättchen. Schmelzp.: 190°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, und zwar schwerer als α-Diphenol. Die Löslichkeit in anderen Lösungsmitteln ist die gleiche wie bei α-Diphenol. Die wässerige Lösung erzeugt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung. Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Diphenyl.

Der Dimethyläther bildet mikroskopische Krystalle.

4. γ-(p-)**Diphenol.** *Bildung.* Beim Schmelzen von Diphenyldisulfonsäure $C_{12}H_8(HSO_3)_2$ mit (3 Thln.) Aetzkali (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 261; DÖBNER, *B.* 9, 130; vgl. *B.* 9, 272). Beim Behandeln von Benzidin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ mit salpetriger Säure (GRIESS, *J.* 1866, 461). Bei der Destillation von Dioxyphenylbenzoësäure $C_{13}H_{10}O_4$ mit Kalk (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 334). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 269—270° (DÖBNER), 272° (SCHMIDT, SCHULTZ). Sublimirt in Schuppen. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Erhitzen mit Zinkstaub glatt zu Diphenyl reducirt. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, aber mit Chlorkalk eine sehr vergängliche violette Färbung. Löst sich in Vitriolöl, das eine Spur NO_2 enthält, mit blauer Farbe. Liefert mit HNO_3 einen in NH_3 löslichen Nitrokörper, der aus Alkohol in, bei 220° schmelzenden, Nadeln krystallisirt und eine, bei 227° schmelzende, Acetylverbindung giebt. PCl_5 erzeugt einen bei 126° schmelzenden Körper (gechlortes Diphenol), Dichlordiphenyl $C_{12}H_8Cl_2$ (Schmelzp.: 148°) und Pentachlordiphenyl $C_{12}H_5Cl_5$ (SCHMIDT, SCHULTZ).

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_8$. Schmelzp.: 159—160° (SCHMIDT, SCHULTZ). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

Tetrachlordiphenol $C_{12}H_6Cl_4O_2 = OH.C_6H_2Cl_2.C_6H_2Cl_2.OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Eisessig angerührtes, Diphenol (MAGATTI, *B.* 13, 227). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 233°. Durch Eingießsen von rauchender Salpetersäure in eine eisessigsaure Lösung von Tetrachlordiphenol scheiden sich dunkelrothe Schuppen von Tetrachlordiphenylchinon $C_{12}H_4Cl_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_2Cl_2.O \\ \vdots \quad \vdots \\ C_6H_2Cl_2.O \end{matrix}$ aus. Dieser Körper ist unschmelzbar und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Er löst sich mit schmutzig blutrother Farbe in Vitriolöl, die Lösung entfärbt sich aber bei 110° und scheidet Nadeln ab.

Tetrabromdiphenol $C_{12}H_6Br_4O_2 = OH.C_6H_2Br_2.C_6H_2Br_2.OH$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Diphenol mit Brom (MAGATTI). — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 264°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Diacetat $C_{16}H_{10}Br_4O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_4Br_4$. *Darstellung.* Durch Digeriren von Tetrabromdiphenol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MAGATTI). — Nadeln. Schmelzp.: 245°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetrabromdiphenylchinon $C_{12}H_4Br_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_2Br_2.O \\ \vdots \quad \vdots \\ C_6H_2Br_2.O \end{matrix}$. *Darstellung.* Durch Oxydation einer eisessigsauren Lösung von Tetrabromdiphenol mit rauchender Salpetersäure (MAGATTI). — Dunkelbraunrothe Schuppen. Unschmelzbar; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Wird bei längerem Erhitzen mit koncentrirter wässeriger, schwefliger Säure in Tetrabromdiphenol zurück verwandelt. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe, Wasser fällt aus der Lösung einen ziegelrothen Körper.

Diphenoldisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_2O_8 = C_{12}H_6(OH)_2(HSO_3)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diphenol mit rauchender Schwefelsäure (DOEBNER). — $K_2.C_{12}H_8S_2O_8$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser.

Trisulfonsäure $C_{12}H_{10}S_3O_{11} = C_{12}H_5(OH)_2(HSO_3)_3$. (Nach GRIESS $= C_{12}H_{12}S_3O_{12}$). *Bildung.* Entsteht, neben der Tetrasulfonsäure, beim Erwärmen der Lösung von Tetrazodiphenylsulfat (aus Benzidinsulfat und HNO_2 dargestellt) in wenig koncentrirter Schwefelsäure (GRIESS, *J.* 1866, 462). Man sättigt die Lösung mit Baryt, verdampft sie zur Trockene und behandelt den Rückstand mit heifsem Wasser. Hierbei geht nur das Trisulfonsäuresalz in Lösung. — $Ba_3(C_{12}H_7S_3O_{11})_2$ (bei 130°). Warzige Aggregate. — $Pb_3.C_{12}H_6S_3O_{12} + 2H_2O$. Unlöslicher Niederschlag. — $Pb_3.C_{12}H_6S_3O_{12}.2PbO$. Unlöslicher Niederschlag.

Tetrasulfonsäure $C_{12}H_{10}S_4O_{14} = C_{12}H_4(OH)_2(HSO_3)_4$ (nach GRIESS $= C_{12}H_{12}S_4O_{15}$). *Bildung* und *Darstellung* siehe die Trisulfonsäure. — Die freie Säure bildet Blättchen oder Nadeln, die sich leicht in Wasser oder Alkohol lösen. — $Ba_2.C_{12}H_6S_4O_{14} + 5H_2O$. Prismen; sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba_3.C_{12}H_6S_4O_{15}$ (bei 150°). Amorphes Pulver oder Nadeln. — $Pb_4.C_{12}H_6S_4O_{10}(= Pb_3.C_{12}H_4S_4O_{14} + PbO?)$. Nadeln. — $Pb_4.C_{12}H_6S_4O_{16} + 2PbO$. Amorpher Niederschlag.

5. δ-**Diphenol.** *Bildung.* Beim Schmelzen von p-Phenolsulfonsäure (LINCKE, *J. pr.* [2] 8, 44) oder o-Phenolsulfonsäure (HERZIG, *B.* 13, 2234) mit Kali. Beim Behandeln von Diphenylin $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2$ mit salpetriger Säure (SCHMIDT, SCHULTZ, STRASSER, *A.* 207, 357). — Feine Nadeln oder kleine monokline Prismen. Schmelzp.: 161°; Siedep.: 342°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird aus der wässerigen Lösung durch Bleizucker gefällt. Wird durch starkes Erhitzen mit Zinkstaub glatt zu Diphenyl reducirt. Liefert beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° eine Sulfonsäure, deren Baryumsalz leicht löslich in Wasser ist.

Diacetat $C_{16}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_8$. Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94° (SCHMIDT, SCHULTZ, STRASSER).

Diphenolderivate von unbekannter Konstitution. **Perchlordiphenol** $C_{12}Cl_8(OH)_2$. *Bildung.* Bei 4—6stündigem Erhitzen von je 4 g Perchlordiphenyl $C_{12}Cl_{10}$ mit 4 g NaOH und 20 ccm Alkohol auf 140—160° (WEBER, SÖLLSCHER, *B.* 16, 883). Man behandelt das Produkt mit Wasser, fällt die alkalische Lösung mit HCl und nimmt den Niederschlag in verdünntem NH_3 auf. Man fällt die ammoniakalische Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Dicke, beinahe quadratische Tafeln (aus Benzol). — Schmelzp.: 233,5—234,5°. Sehr leicht löslich in NH_3 und Natronlauge. Wird von PCl_5 bei 230° nicht angegriffen.

Dimethyläther $C_{14}H_6Cl_8O_2 = C_{12}Cl_8(OCH_3)_2$. *Darstellung.* Aus Perchlordiphenol, (2 Mol.) KOH, Methyljodid und Holzgeist (WEBER, SÖLLSCHER). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226°.

Diacetat $C_{16}H_6Cl_8O_4 = C_{12}Cl_8(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Perchlordiphenol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WEBER, SÖLLSCHER). — Spiefsige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—194°.

Dinitrodiphenol $C_{12}H_8N_2O_6 = OH.C_6H_3(NO_2).C_6H_3(NO_2).OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrophenol mit einer Lösung von $KMnO_4$ (GOLDSTEIN, Ж. 6, 193). Man setzt so lange $KMnO_4$, zuletzt in verdünnter Lösung, hinzu, bis die anfangs gelbe Farbe der Flüssigkeit braun zu werden beginnt. Dann destillirt man das freie o-Nitrophenol ab, löst das gebildete Dinitrodiphenol in Natronlauge und fällt mit HCl. Der Niederschlag wird aus Benzol umkrystallisirt. — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 184°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, CS_2 und Aether, leichter in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. Die Lösung in Alkalien und Erden ist intensiv blutroth gefärbt. — Die Alkalisalze sind amorphe, schwarze, metallgrünglänzende Massen.

Dibenzoat $C_{26}H_{16}N_2O_8 = (C_7H_5O_2)_2.C_{12}H_6(NO_2)_2$. Kleine Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 191° (GOLDSTEIN, Ж. 10, 318). Aeufserst wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in kaltem Benzol.

o-Diamidodiphenetol $C_{16}H_{20}N_2O_2 = C_2H_5O.C_6H_3(NH_2).C_6H_3(NH_2).OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Hydrazophenetol $(C_2H_5O).C_6H_4.NH.NH.C_6H_4(OC_2H_5)$ mit koncentrirter Salzsäure (MÖHLAU, *J. pr.* [2] 19, 383). — *Darstellung.* Man trägt Hydrazophenetol in eine warme Lösung von salzsäurehaltigem Zinnchlorür ein, kocht einige Zeit und dampft ein. Beim Erkalten krystallisirt das Zinnchlorürdoppelsalz. — Wird aus den Salzen, durch NH_3, in Nadeln oder Blättchen gefällt. Schmelzp.: 117°. Destillirt nicht unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Liefert beim Erhitzen mit HJ auf 120° Aethyljodid. Brom scheidet aus der ätherischen Lösung einen moosgrünen Körper ab. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich roth auf Zusatz von Eisenchlorid, $KMnO_4$, Brom oder Chlorkalk. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HCl$. Tafeln oder lange Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether und in kalter koncentrirter Salzsäure. Reducirt sehr leicht Silber-, Gold- und Platinsalze. — $C_{16}H_{20}N_2O_2(HCl.SnCl_2)_2$. Rhombische Blättchen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Kleine, gelbliche Krystalle. Unlöslich in Alkohol, Aether und kalter, koncentrirter Salzsäure. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.2HNO_3$. Nadeln. — $C_{16}H_{20}N_2O_2.H_2SO_4$. Glänzende Nadeln. Löslich in heifsem Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

Diphenyldisulfhydrat $C_{12}H_{10}S_2 = C_{12}H_8(HS)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion des Chlorids der Diphenyldisulfonsäure $C_{12}H_8(SO_2Cl)_2$ mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, DEUTSCH, *B.* 13, 390). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in Alkohol, Aether und CS_2, leichter in Benzol. — Das Bleisalz ist raunroth.

Diphenyldisulfacetsäure $C_{16}H_{14}S_2O_4 = C_{12}H_8(S.CH_2.CO_2H)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen von Diphenyldisulfhydrat mit Chloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, DEUTSCH). — Schiffförmige Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in CS_2, Benzol und Aether. Schmelzp.: 252°.

Amidodiphenyldisulfhydrat $C_{12}H_{11}NS_2 = NH_2.C_6H_3(HS).C_6H_4.HS$. *Bildung.*

Bei der Reduktion des Chlorides der Nitrodiphenyldisulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, DAMBERGIS, *B.* 13, 1411). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzpunkt.: 153°.

Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle O$. *Bildung.* Bei der Destillation von Triphenylphosphat über Kalk (LESIMPLE, *A.* 138, 376; HOFFMEISTER, *A.* 159, 211), MgO, ZnO,PbO (KREYSLER, *B.* 18, 1720), oder von Phenol über Bleioxyd (BEHR, DORP, *B.* 7, 398; GRAEBE, *A.* 174, 190). Bei der trockenen Destillation von Calciumphenylat $Ca(OC_6H_5)_2$ (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1120). Bei der Destillation von Schleimsäure (KLINKHARDT, *J. pr.* [2] 25, 45). Findet sich in kleiner Menge (zu 0,3 %) im „Stuppfett" (s. Idryl S. 204) (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 14). — *Darstellung.* Man mengt 1 Thl. Phenol mit $1^1/_2$ Thln. Bleioxyd, erhitzt anfangs gelinde, dann stärker, schüttelt das Destillat mit Natronlauge und destillirt den ungelösten Antheil. Was über 300° übergeht, wird für sich aufgefangen und aus Alkohol umkrystallisirt (GRAEBE). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80—81°; Siedep.: 273° (HOFFMEISTER); 287—288° (i. D.) (GRAEBE). Dampfdichte 5,97 (ber. = 5,82). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol und Eisessig. Destillirt unzersetzt über glühenden Zinkstaub. HJ ist bei 250° ohne Wirkung. PCl_5 wirkt erst bei 220° und dann chlorirend ein. — Pikrat $C_{12}H_8O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 94° (GOLDSCHMIEDT, SCHMIDT, *M.* 2, 14).

Dibromdiphenylenoxyd $C_{12}H_6Br_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Diphenylenoxyd in CS_2 mit Brom (HOFFMEISTER). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Destillirt unsersetzt. Ziemlich schwer löslich in Weingeist, leichter in Benzol, Eisessig und Aether.

Dinitrodiphenylenoxyd $C_{12}H_6N_2O_5 = C_{12}H_6(NO_2)_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Diphenylenoxyd in rauchender Salpetersäure (HOFFMEISTER). — Undeutliche Krystalle (aus Weingeist). Schmelzp.: 200°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Aether und Eisessig.

Disulfonsäure $C_{12}H_8S_2O_7 = C_{12}H_6O(HSO_3)_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Diphenylenoxyd in Vitriolöl (HOFFMEISTER). — Krystallinisch; zerfliefslich. — $Ba.C_{12}H_6S_2O_7 + H_2O$. Nadeln. Die wässerige Lösung besitzt eine blaue Fluorescenz; sie giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Diphenylensulfid $C_{12}H_8S = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} \rangle S$. *Bildung.* Bei wiederholtem Durchleiten der Dämpfe von Phenylsulfid $(C_6H_5)_2S$ durch ein rothglühendes Rohr (STENHOUSE, *A.* 156, 332; GRAEBE, *A.* 174, 185). Das Produkt wird fraktionnirt und der bei 300—330° siedende Antheil aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 97°; Siedep.: 332—333° (i. D.) (G.). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem und sehr reichlich in Aether und Benzol. Wird von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 250—280° nicht verändert.

Diphenylensulfon $C_{12}H_8.SO_2$. *Darstellung.* Durch längeres Erwärmen von Diphenylensulfid mit Chromsäuregemisch (STENHOUSE; GRAEBE). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230°. Löslich in Benzol, CS_2, Aether und in heifsem Alkohol. Löst sich unzersetzt in heifser, koncentrirter Salpetersäure und in warmem Vitriolöl.

Diphenylendisulfid $C_{12}H_8S_2 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} S \\ S \end{matrix} \rangle C_6H_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenylsulfid und Thiophenol, bei der trockenen Destillation von benzolsulfonsaurem Natrium (STENHOUSE, *A.* 149, 252) und bei der Einwirkung von (1 Thl.) P_2S_5 auf (2 Thle.) Phenol (GRAEBE, *A.* 179, 178). Entsteht, neben Phenylsulfid, beim Behandeln von Benzol mit Chlorschwefel, in Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 530). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°; Siedep.: 360° (GRAEBE); 495,5—497° (FR., CR.). Unlöslich in Wasser, löslich in 400 Thln. kaltem Alkohol (STENHOUSE); ziemlich leicht löslich in CS_2, Benzol, Aether. Löst sich unzersetzt in warmem Vitriolöl mit intensiv violetter Farbe. Liefert bei der Oxydation ein Sulfon. Wird von HJ und Phosphor bei 200° nicht angegriffen. Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure, sind ohne Einwirkung.

Tetrabromid $C_{12}H_8S_2.Br_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Diphenylendisulfid in CS_2 (STENHOUSE). — Schwarze Prismen. Ziemlich löslich in CS_2 und CCl_4. Verliert das Brom langsam an trockener Luft, rasch und unter Entwickelung von HBr an feuchter.

Diphenylendisulfon $C_{12}H_8S_2O_4$. *Darstellung.* Durch Oxydation von Diphenylendisulfid mit Chromsäuregemisch oder besser mit CrO_3 und Essigsäure (GRAEBE). — Säulen oder Tafeln (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 300°. Destillirt und sublimirt unzersetzt. Fast

unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Eisessig und Benzol. Indifferent. Giebt beim Glühen mit Natronkalk Benzol und etwas Diphenyl.

2. Phenole $C_{13}H_{12}O_2$.

1. **Dioxydiphenylmethan** $CH_2(C_6H_4.OH)_2$. **Dimethyläther** $C_{15}H_{16}O_2 = CH_2(C_6H_4.OCH_3)_2$. *Bildung.* Durch Vermischen einer Lösung von 60 g Anisol $C_6H_5.OCH_3$ und 15 g Methylal in 280 g Eisessig mit einem kalten Gemisch von 36 g Vitriolöl und 280 g Eisessig (TER MEER, *B.* 7, 1200). Nach 24 Stunden neutralisirt man mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Kleine, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 52°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Löslich mit rother Farbe in Vitriolöl.

2. **p-Dioxydiphenylmethan** $CH_2(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. diphenylmethandisulfonsaurem Kalium $CH_2(C_6H_4.SO_3K)_2$ mit 2 Thln. Kali (BECK, *A.* 194, 318). — Blättchen oder feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 158°. Sublimirbar, aber nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$, sehr leicht in Aether, unlöslich in CS_2. Wird aus der Lösung in Kali durch CO_2 gefällt. Giebt mit Eisenchlorid, in wässeriger Lösung, eine braungelbe Trübung; auch Bleiacetat bewirkt eine Trübung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, in p-Oxybenzoësäure und Phenol. Der Aethyläther wird von CrO_3 zu Diäthoxylbenzophenon $CO.(C_6H_4.OC_2H_5)_2$ oxydirt. — Das Mononatriumsalz $Na.C_{13}H_{11}O_2$ und Dinatriumsalz $Na_2.C_{13}H_{10}O_2$ lösen sich leicht und mit grüner Farbe in Wasser und Alkohol. — $Ba.C_{13}H_{10}O_2$. Kleine Krystalle; unbeständig.

Dimethyläther $C_{15}H_{16}O_2 = (CH_3O)_2C_{13}H_{10}$. Blätter. Schmelzp.: 48—49°; Siedep.: 330—340° (BECK, *A.* 194, 323). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Ist vielleicht identisch mit dem Produkt aus Anisol und Methylal (s. oben).

Diäthyläther $C_{17}H_{20}O_2 = (C_2H_5O)_2.C_{13}H_{10}$. Kleine Schuppen. Schmelzp.: 38—39° (BECK). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diacetat $C_{17}H_{16}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{13}H_{10}$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 69—70° (BECK).

Tetrabromdioxydiphenylmethan $C_{13}H_8Br_4O_2 = CH_2(C_6H_2Br_2.OH)_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von Brom in eine ätherische Lösung von Dioxydiphenylmethan und Verdunsten bei niederer Temperatur scheidet sich das Additionsprodukt $C_{13}H_8Br_4O_2$. HBr in gelben Krystallen ab. Dasselbe verliert an der Luft HBr und löst sich in Alkohol unter Bildung von Aethylbromid und Abscheidung von Tetrabromdioxydiphenylmethan (BECK). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 225°. Löslich in Alkohol und Aether.

o-Methylendiphenylenoxyd $C_{13}H_{10}O = CH_2\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzol und Diphenyläther $(C_6H_5)_2O$, beim Erhitzen von 2 Thln. Phenol mit 1 Thl. Chloraluminium (MERZ, WEITH, *B.* 14, 191). Entsteht in kleiner Menge, neben Diphenyläther und Phenol, beim Destilliren eines Gemenges von Natriumphenylat und Natriummetaphosphat (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1124). Beim Ueberleiten der Dämpfe von Euxanthon $C_{13}H_8O_4$ über erhitzten Zinkstaub (WICHELHAUS, SALZMANN, *B.* 10, 1399; GRAEBE, EBRARD, *B.* 15, 1678). Beim Behandeln eines Gemenges von (2 Thln.) Phenol und (1 Thl.) o-Kresol mit $AlCl_3$ (GRAEBE, *B.* 16, 862). Beim Glühen von Carbonyldiphenylenoxyd $CO(C_6H_4)_2O$ mit Zinkstaub oder beim Erhitzen desselben mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 160° (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 280). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5°; Siedep.: 300—301° (kor. 315°). Wenig löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn oder Eisessig. Kaum löslich in Wasser, löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in Vitriolöl mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Wird von starker Jodwasserstoffsäure bei 180° nicht angegriffen. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter HNO_3 (oder mit CrO_3 und Eisessig) Carbonyldiphenylenoxyd $CO(C_6H_4)_2O$. Giebt, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 130°, ein Chlorid $C_{13}H_8Cl_4$ (?), das mit Wasser in HCl und das Keton $CO(C_6H_4)_2$ zerfällt (W., S.). [Nach RICHTER entsteht hierbei die Verbindung $C_{13}H_9.H_2PO_4$.]

Säure $C_{13}H_{11}PO_4 = C_{13}H_9.H_2.PO_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von o-Methylendiphenylenoxyd in $POCl_3$ mit PCl_5 entsteht ein Chlorid, welches beim Zerlegen mit Eiswasser die Säure $C_{13}H_{11}PO_4$ erzeugt. Man reinigt dieselbe durch wiederholtes Lösen in kalter Natronlauge, Fällen mit H_2SO_4 und schliefsliches Umkrystallisiren aus Alkohol (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 281). — Feine, glänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 255—260°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Wird von rauchender Salzsäure nicht zerlegt, zerfällt aber, beim Behandeln mit verdünnter HNO_3, leicht in Phosphorsäure und Carbonyldiphenylenoxyd. — $(NH_4)_2.C_{13}H_9PO_4$ (über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet). Breite Nadeln. — $Ag_2.C_{13}H_9PO_4$. Voluminöser Niederschlag.

Hexabrommethylendiphenylenoxyd $C_{13}H_4Br_6O$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Heptabromderivat, beim Uebergiefsen von, in Wasser suspendirtem, o-Methylendiphenylenoxyd mit Brom (SALZMANN, WICHELHAUS, *B.* 10, 1401). — Citronengelbe, rhombische Tafeln (aus Benzol). Schwärzt sich bei 220—230°, ist aber bei 280° noch nicht geschmolzen.

Heptabrommethylendiphenylenoxyd $C_{13}H_3Br_7O$. Hellgelbe, schiefe Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 136° (W., S.). Löslich in Aether, Benzol, CS_2, Ligroïn, wenig in Alkohol. In $CHCl_3$ u. s. w. leichter löslich als das Hexabromderivat.

3. Phenole $C_{14}H_{14}O_2$.

1. **Dioxydibenzyl** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.OH$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben p-Oxybenzoësäure, beim Schmelzen von Dibenzyldisulfonsäure mit Kali bei höherer Temperatur (KADE, *B.* 7, 239). — Blättchen. Schmelzp.: 185°. Sublimirt in Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem.

2. o-**Dikresol** $OH.C_6H_3(CH_3).C_6H_3(CH_3).OH$ ($C_6H_3 : CH_3 : OH = 1 : 3 : 4$). **Diäthyläther** $C_{18}H_{22}O_2 = C_{14}H_{12}O_2(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Tolidin $[NH_2.C_6H_3(CH_3)—]_2$ (Schmelzp.: 112°) mit salpetriger Säure (G. SCHULTZ, *B.* 17, 468). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 156°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

3. **Diphenoläthan** (Aethylidendiphenol) $CH_3.CH(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Man lässt auf ein kaltgehaltenes Gemisch von Paraldehyd und etwas überschüssigem Phenol $SnCl_4$ eintropfen, fällt, nach beendeter Reaktion, mit Wasser und destillirt den Niederschlag mit Wasser. Der nicht flüchtige Rückstand wird bei 0—10 mm Druck destillirt, das Destillat erst mit Ligroin gewaschen, dann in kochendem Benzol gelöst und mit Ligroïn bis zur Trübung versetzt (FABINYI, *B.* 11, 283. Entsteht auch beim Einleiten von Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemisch aus (1 Mol.) Acetaldehyd, (2 Mol.) Phenol und Aether (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3009). — Blättchen (aus heifsem Wasser). Krystallisirt aus Benzol in Nadeln von der Formel $2C_{14}H_{14}O_2.C_6H_6$ (?). Schmelzp.: 122°; verkohlt gänzlich bei 230°. Fast unlöslich in Ligroin. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen gelbbraunen Niederschlag. Reducirt aus verdünnter, ammoniakalischer Silberlösung, beim Erwärmen, Silber unter Spiegelbildung und Entwickelung von Aldehyd (charakteristisch).

Diphenoltrichloräthan $C_{14}H_{11}Cl_3O_2 = CCl_3.CH(C_6H_4.OH)_2$. *Darstellung.* Ein inniges Gemisch von (2 Mol.) Phenol und (1 Mol.) Chloral wird bei 0° mit dem gleichen Volumen eines Gemisches aus 3 Vol. Vitriolöl und 1 Vol. Eisessig übergossen. Sobald das Gemisch sich zu erhitzen anfängt, giefst man es in Wasser und digerirt den gebildeten Niederschlag wiederholt mit heifsem Wasser und krystallisirt ihn aus Benzol + Alkohol um (TER MEER, *B.* 7, 1201). — Kleine Krystalle. Schmilzt bei 202° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, heifsem Benzol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird KCl abgeschieden. Liefert, beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub, Dioxyphenyläthylen $C_{14}H_{10}(OH)_2$.

Diacetat $C_{18}H_{15}Cl_3O_4 = CCl_3.CH(C_6H_4.C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch längeres Kochen von Diphenyltrichloräthan mit Essigsäureanhydrid (TER MEER). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 138°.

4. o-**Di-Aethylphenol** $C_{16}H_{18}O_2 = OH.C_6H_3(C_2H_5).C_6H_3(C_2H_5).OH$ ($C_6H_3 : C_2H_5 : OH$. 1 : 3 : 4). **Diäthyläther** $C_{20}H_{26}O_2 = C_{16}H_{16}(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Diamidodiäthyldiphenyl $NH_2.C_6H_3(C_2H_5).C_6H_3(C_2H_5).NH_2$ mit salpetriger Säure (G. SCHULTZ, *B.* 17, 475). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 120°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

4. Dipseudocumenol $C_{18}H_{22}O_2 = OH.C_6H(CH_3)_3.C_6H(CH_3)_3.OH$.

Bildung. Beim Eintragen einer Eisessiglösung von 1 Thl. $K_2Cr_2O_7$ in eine Eisessiglösung von 2 Thln. Pseudocumenol (AUWERS, *B.* 17, 2982; 18, 2659). Durch Behandeln von Pseudocumenol mit Eisenchlorid oder verdünnter Salpetersäure (A., *B.* 18, 2660). Entsteht auch in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung von Pseudocumenol (aus Pseudocumidinsulfat und KNO_2) (A.). — Glänzende Nadeln oder kleine, hexagonale Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 173°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in $CHCl_3$ und Aether.

Dimethyläther $C_{20}H_{26}O_2 = C_{18}H_{20}O_2.(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Dipseudocumenol, CH_3J, KHO und Holzgeist (AUWERS, *B.* 17, 2983; 18. 2659). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Unlöslich in Alkalien.

Dibromdipseudocumenol $C_{18}H_{20}Br_2O_2$. Kleine, glänzende Krystalle. Schmelzp.:

186—187° (AUWERS, *B.* 18, 2690). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether und $CHCl_3$.

5. Phenole $C_{20}H_{26}O_2 = OH.C_6H_2(CH_3,C_3H_7).C_6H_2(CH_3,C_3H_7).OH$.

1. **Dithymol** $C_{20}H_{26}O_2 + H_2O$ *Bildung.* Bei der Oxydation von Thymol durch neutrale Eisenoxydlösungen (DIANIN, *Ж.* 14, 135). $2C_{10}H_{14}O + Fe_2(SO_4)_3 = C_{20}H_{26}O_2 + 2FeSO_4 + H_2SO_4$. — *Darstellung.* Ein stets auf 90—95° gehaltenes Gemenge von 1 Thl. Thymol und 16 Thln. Wasser wird allmählich und unter Umschütteln abwechselnd mit einer verdünnten, titrirten Lösung von Eisenoxydalaun versetzt und dann mit einer titrirten Sodalösung, welche die frei werdende Schwefelsäure (1 Mol.) genau neutralisirt. Man kühlt hierauf ab, bringt das Thymol durch einen hineingeworfenen Krystall von Thymol zum Erstarren und filtrirt. Den Niederschlag befreit man durch Destillation mit Wasser von Thymol und zieht den nichtflüchtigen Rückstand mit Kalilauge aus (hierbei bleibt ein amorpher Körper zurück, der bei der trockenen Destillation Thymol ausgiebt). Die alkalische Lösung wird mit HCl gefällt, der Niederschlag in Alkohol gelöst, aus der Lösung mit Wasser gefällt und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 165,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in Alkalien mit orangegelber Farbe. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

2. **Dicarvakrol.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Carvakrol durch neutrale Eisenoxydlösung (DIANIN, *Ж.* 14, 141). — *Darstellung.* Man verfährt genau wie bei der Darstellung von Dithymol, nur wird der zunächst erhaltene Niederschlag mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand, zur Entfernung des Carvakrols, mit Wasser destillirt. Dann löst man das nichtflüchtige Dicarvakrol in Kalilauge u. s. w. und krystallisiert es schliefslich aus wässerigem Alkohol (1 Vol. Alkohol, 5 Vol. Wasser) um. — Lange, dünne, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

6. Dithymoläthan $C_{22}H_{30}O_2 = CH_3.CH.(C_{10}H_{12}.OH)_2$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 50 Thln. Thymol in 10 Thln. Paraldehyd allmählich mit einem Gemisch gleicher Volume $CHCl_3$ und $SnCl_4$, giebt dann Wasser hinzu und destillirt (mit Wasser), bis $CHCl_3$ und Thymol abgetrieben sind. Der Rückstand wird aus Benzol umkrystallisirt (STEINER, *B.* 11, 287). — Kleine Nadeln (aus Benzol), grofse Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in kochendem Ligroïn. Giebt, beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, Thymochinon.

Diäthyläther $C_{26}H_{38}O_2 = (C_2H_5O)_2.C_{22}H_{28}$. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen alkoholhaltigen Nadeln, die bei 72° schmelzen und bei 100° den Alkohol verlieren. Es bleibt dann eine dickflüssige Masse, die nach einiger Zeit porzellanartig wird. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Aceton und Ligroïn (STEINER).

Diacetat $C_{26}H_{34}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{22}H_{28}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Dithymoläthan mit Essigsäureanhydrid auf 160—170° (STEINER). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Ligroïn.

Dithymoltrichloräthan $C_{22}H_{27}Cl_3O_2 = CCl_3.CH(C_{10}H_{12}.OH)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer Lösung von (2 Mol.) Thymol in (1 Mol.) Chloral mit der 4—5fachen Menge Vitriolöl, die mit einem Drittel ihres Volumens Eisessig verdünnt ist (JAEGER, *B.* 7, 1197). — Krystallisirt aus Alkohol in monoklinen Spiefsen, die bei 194° schmelzen (JAEGER, *Soc.* 31, 262) und 1 Mol. Alkohol enthalten. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird, beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub, in Dithymoläthan $C_{22}H_{28}(OH)_2$ und Dithymoläthylen $C_{22}H_{26}(OH)_2$ übergeführt.

E. Phenole $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Diphenoläthylen $C_{14}H_{12}O_2 = CH_2:C(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diphenoltrichloräthan $CCl_3.CH(C_6H_4.OH)_2$ mit Alkohol und Zinkstaub (TER MEER, *B.* 7, 1202). — Kleine Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 280°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Eisessig, schwerer in Benzol, wenig in CS_2.

Diacetat $C_{18}H_{16}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_{10}$. Krystalle. Schmelzp.: 213° (TER MEER).

Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig; fast unlöslich in kaltem Alkohol.

2. **Dithymoläthylen** $C_{22}H_{28}O_2 = CH_2:C(C_{10}H_{12}.OH)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dithymoläthan, beim Kochen von Dithymoltrichloräthan mit Alkohol und Zinkstaub (JAEGER, *B.* 7, 1198). Das Gemenge beider Phenole wird mit Eisessig behandelt, in welchem Dithymoläthylen löslicher ist; oder man behandelt es mit rothem Blutlaugensalz, dann wird nur Dithymoläthylen oxydirt, und aus dem gebildeten schwer löslichen Chinhydron lässt sich Dithymoläthylen, durch Zinkstaub und Essigsäure, regeneriren. — Krystallnadeln. Schmelzp.: 170—171° (JAEGER, *Soc.* 31, 263). Liefert, bei der Oxydation mit rothem Blutlaugensalz, Dithymoläthylenchinhydron und mit rothem Blutlaugensalz und Soda Dithymoläthylenchinon.

Dithymoläthylenchinhydron $C_{44}H_{54}O_4$. *Bildung.* Aus Dithymoläthylen und Dithymoläthylenchinon. — *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung von Dithymoläthylen in schwachem Weingeist mit rothem Blutlaugensalz (JAEGER, *B.* 7, 1199; *Soc.* 31, 263). — Feine, grüne Nadeln. Schmelzp.: 214—215°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, aufser in Toluol und Chloroform.

Dithymoläthylenchinon $C_{22}H_{26}O_2 = CH_2:C\langle{C_{10}H_{12}.O \atop C_{10}H_{12}.O}$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von Dithymoläthylen in schwachem Alkohol mit wenig Soda (oder Ammoniumcarbonat) und dann mit rothem Blutlaugensalz (JAEGER). — Dunkelrothe Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 215°. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; löst sich nur in $CHCl_3$ leicht auf. Wird von Säuren und Alkalien rasch zersetzt. Wird von SO_2, oder besser von einem Gemenge von Zinkstaub und Essigsäure, leicht in Dithymoläthylen zurück verwandelt. Vermischt man die Lösungen von Dithymoläthylen und Dithymoläthylenchinon, so scheidet sich beim Abdampfen Dithymoläthylenchinhydron ab.

3. β- und γ-**Paracotol** $C_{28}H_{40}O_2$ s. S. 504.

F. Phenole $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. **Phenole** $C_{14}H_{10}O_2$ (Dioxyanthracen) $C_{14}H_8(OH)_2$.

1. α-**Dioxyanthracen** (Chrysazol). *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) α-anthracendisulfonsaurem Natrium mit 5 Thln. KOH, bis die dick gewordene Masse sich wieder verflüssigt (LIEBERMANN, *B.* 12, 185). — Gelbe Blätter oder Nadeln. Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. Ungemein leicht löslich in Alkohol; die gelbe Lösung fluorescirt stark blau. Eisenchlorid oder Brom bewirken in der alkoholischen Lösung eine blaugrüne Färbung. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe; die Lösungen werden beim Erwärmen an der Luft grün. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleizucker einen orangefarbenen Niederschlag. Das Diacetat wird von CrO_3 in Chrysazindiacetat $C_{14}H_6O_2(C_2H_3O_2)_2$ übergeführt.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Chrysazol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol-Eisessig). Schmelzp.: 184°.

2. β-**Dioxyanthracen** (Rufol) $OH.C_6H_3.C_2H_2.C_6H_3.OH$. *Bildung.* Beim Schmelzen von β-Anthracendisulfonsäure mit Kali (LIEBERMANN, BOECK, *B.* 11, 1615). — Gelbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Gleicht sehr dem Chrysazol. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. In Alkohol sehr leicht löslich; die Lösung fluorescirt stark blau. CrO_3 und HNO_3 wirken heftig ein, erzeugen aber keine Phtalsäure. Das Diacetylderivat geht bei der Oxydation in Anthrarufin $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ über.

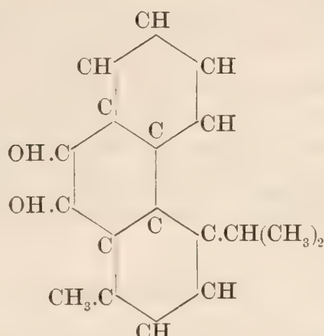
Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2)_2.C_{14}H_8$. Blättchen. Schmelzp.: 196—198° (L., B.).

3. **Flavol.** *Bildung.* Bei starkem Schmelzen von α-anthracendisulfonsaurem Natrium mit 4—5 Thln. KOH, bis zu intensiver Schwarzfärbung der Masse (SCHÜLER, *B.* 15, 1808). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt bei 260—270° unter Schwärzung. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether mit blauer Fluorescenz. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz.

Diäthyläther $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Flavol mit Alkohol und Salzsäure (SCHÜLER). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 229°. Unlöslich in Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. Löst sich schwer in kaltem Eisessig mit intensiv blauer Fluorescenz.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 254—255° (SCHÜLER, *B.* 18, 1809).

2. **Retenhydrochinon** $C_{18}H_{18}O_2$ =



. *Bildung.* Eine Lösung von 0,5 g Retenchinon in 60 ccm Alkohol wird mit einer gesättigten, wässerigen Lösung von SO_2 einige Stunden lang, im Rohr, auf 60—70° erwärmt (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 125). Man fällt den, in einer Kohlensäureatmosphäre filtrirten, Röhreninhalt mit luftfreiem Wasser. — Atlasglänzende Tafeln. Oxydirt sich beim Erwärmen sofort zu Retenchinon. Leicht löslich in Alkohol und Alkalien. Bleibt Retenhydrochinon unter Wasser stehen, so geht es zunächst in tabakbraunes Retenchinhydron über, das von Alkalien nicht gelöst, aber chromgrün gefärbt wird, denn die Alkalisalze des Retenchinhydrons sind grün und in Wasser unlöslich.

G. Phenole $C_nH_{2n-20}O_2$.

Phenole $C_{16}H_{12}O_2$.

1. **Hydrochinon** $C_{16}H_{10}(OH)_2$ s. das Chinon $C_{16}H_{10}O_2$.

2. **α-Phenylen-α-Naphtylenoxyd** $C_{16}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \rangle O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Phenol und 1 Thl. α-Naphtol mit 4 Thln. PbO (ARX, *A.* 209, 141). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 178°. Sublimirt bei 280° und destillirt oberhalb 360°. Leicht löslich in heifsem Chloroform, Benzol, CS_2 und Aether, schwer in Alkohol und Eisessig. Wird beim Erhitzen mit Zinkstaub nicht reducirt. Löst sich in warmem Vitriolöl mit grüner Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure roth wird. Wird von Chromsäure in eine Verbindung $C_{16}H_8O_3$ (s. u.) übergeführt. PCl_5 wirkt substituirend.

Pikrat $C_{16}H_{10}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 165°. Ziemlich leicht löslich in Benzol; wird von Alkohol zerlegt.

Dichlorphenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8Cl_2O$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine eisessigsaure Lösung von Phenylennaphtylenoxyd oder durch Erhitzen desselben mit PCl_5 (ARX). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 245°. Aeufserst wenig löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol.

Dibromphenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8Br_2O$. Weifse Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 284° (ARX). Löslich in viel Benzol, fast unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig. Wird von Natronlauge nicht angegriffen.

Dinitrophenylennaphtylenoxyd $C_{16}H_8(NO_2)_2O$. *Darstellung.* Durch Behandeln einer eisessigsauren Lösung von $C_{16}H_{10}O$ mit Salpetersäure (ARX). — Krystallisirt schwer. Schmelzp.: 235°. Leicht löslich in Aether, Toluol und Eisessig, schwerer in Alkohol.

Tetrasulfonsäure $C_{16}H_6O(HSO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von $C_{16}H_{10}O$ mit 10 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (ARX). — Die freie Säure bildet weifse Krystallblättchen. — $Ba_2.C_{16}H_6S_4O_{13} + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

Dioxyd (Phenylennaphtylenoxydchinon) $C_{16}H_8O_3 = \langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_4O_2 \end{matrix} \rangle O$ (?). *Darstellung.* Durch Behandeln von Phenylennaphtylenoxyd mit CrO_3 und Essigsäure (ARX). — Krystallisirt schwer in röthlichgelben Prismen (aus Benzol und Alkohol). Löslich in Vitriolöl mit grüner Fluorescenz. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwieriger in Aether. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalsäure oxydirt. Isomer mit dem Chinon aus Phenylnaphtylcarbazol.

3. β-**Phenylennaphtylenoxyd** $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!O$. *Bildung.* Entsteht, neben viel β-Naphtylenoxyd, beim Erhitzen von β-Naphtol mit überschüssigem Phenol und PbO (ARX). Beim Glühen von Phenylennaphtylenoxydchinon $C_{16}H_8O_3$ (aus Phenylnaphtylcarbazol $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!NH$) mit Zinkstaub (GRAEBE, KNECHT, *A.* 202, 15). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 296° (ARX); 300° (G., K.). Leicht löslich in Toluol, schwieriger in Eisessig, sehr wenig löslich in heifsem Alkohol oder Aether. Löst sich in warmem Vitriolöl mit rosenrother Farbe, die allmählich in blau übergeht. Auf Wasserzusatz wird dann eine orangeroth fluorescirende Lösung erhalten. Liefert mit CrO_3 und Essigsäure einen röthlichgelben, chinonartigen, in Alkalien löslichen Körper.

H. Phenole $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Hydropyrenchinon $C_{16}H_{10}O_2 = C_{16}H_8(OH)_2$ s. Pyrenchinon $C_{16}H_8O_2$.

2. p-Dioxytriphenylmethan $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$ (CH : OH : OH = 1:4:4[1]). *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzaurin $C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.OH)_2$ mit Zink und Salzsäure (DOEBNER, *A.* 217, 230). Beim Behandeln von Diamidotriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.NH_2)_2$ mit wässeriger salpetriger Säure (O. FISCHER, *A.* 206, 153). — Glänzende, gelbliche Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 161°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Löst sich in Alkalien farblos auf. Wird von $K_2Cr_2O_7$, in essigsaurer Lösung, sehr unvollständig in Benzaurin zurückverwandelt. Durch eine alkalische Lösung von rothem Blutlaugensalz entsteht ein anderes Oxydationsprodukt, das dunkelroth und amorph ist und sich nicht in Alkalien löst.

Tetramethyldiamidodioxytriphenylmethan-Methyläther $C_{24}H_{28}N_2O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_3(OH).OCH_3$. *Bildung.* Man setzt einer warmen Lösung von Vanillin in überschüssigem Dimethylanilin langsam $ZnCl_2$ zu, erwärmt 15—20 Stunden lang auf dem Wasserbade und dann 2—3 Stunden auf 105—110°. Das Produkt destillirt man mit Wasser und schüttelt den nicht flüchtigen Rückstand mit Aether aus (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 17, 1895). — Krystalle. Schmilzt bei 135—136° zu einer rothen Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Aether.

p-Nitrodiamidodioxytriphenylmethan-Dimethyläther $C_{21}H_{21}N_3O_4 = [NH_2.C_6H_3(OCH_3)]_2.CH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzaldehyd, o-Anisidinsulfat und $ZnCl_2$ (O. FISCHER, *B.* 15, 680). — *Darstellung* wie bei p-Nitrodiamidotriphenylmethan. — Wird aus den Salzen, durch Alkalien, in gelben Flocken gefällt, die sich nach einigem Stehen in harte Körper umwandeln. Schmilzt in kochendem Wasser zu einem rothbraunen Oel. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Wird die alkoholische Lösung mit Chloranil und etwas Essigsäure erwärmt, so entsteht ein gelbgrüner Farbstoff; giebt man zur Lösung etwas Zinkstaub und Essigsäure, so wird die Lösung rothviolett (Bildung von Rosanisidin) und endlich wird Leukanisidin gebildet.

Verbindung mit Benzol $C_{21}H_{21}N_3O_4 + C_6H_6$. Goldglänzende Nadeln. Schmelzp.: 107—108° (FISCHER). Sehr schwer löslich in Ligroïn.

Triamidodioxytriphenylmethandimethyläther (Leukanisidin) $C_{21}H_{23}N_3O_2 = [NH_2.C_6H_3(OCH_3)]_2.CH.C_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* Durch Behandeln von p-Nitrodiamidodioxytriphenylmethandimethyläther mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure (O. FISCHER). — Plättchen oder kleine Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. — Das salzsaure Salz ist in koncentrirter Salzsäure leicht löslich (Unterschied von den Leukanilinen). — Das Platindoppelsalz ist ein gelber Niederschlag, ziemlich schwer löslich in verdünnter Salzsäure.

I. Phenole $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Phenole $C_{20}H_{14}O_2$.

1. α-**Dinaphtol** $OH.C_{10}H_6.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von α-Naphtol durch Eisenchlorid (DIANIN, *Ж.* 6, 183). — *Darstellung.* Man lässt eine kochend gesättigte, wässerige Lösung von α-Naphtol erkalten und giebt dann allmählich Eisenchloridlösung hinzu, bis der entstandene Niederschlag hell violettroth erscheint. Dann wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser ausgekocht, hierauf 2—3mal mit Benzol ausgekocht und endlich aus Alkohol umkrystallisirt. — Silberglänzende, rhombische Tafeln.

Schmelzp.: 300°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirbar, zerfällt aber bei der Destillation unter Abscheidung von α-Naphtol. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung und einen ebenso gefärbten Niederschlag. Wird von Reduktionsmitteln nicht angegriffen.

Dimethyläther $C_{22}H_{18}O_2 = C_{20}H_{12}(OCH_3)_2$. Glänzende Tafeln (aus einem Gemisch von 2 Thln. Benzol und 1 Thl. absolutem Alkohol). Schmelzp.: 251° (OSTERMAYER, ROSENHEK, *B.* 17, 2453).

Diäthyläther $C_{24}H_{22}O_2 = C_{20}H_{12}(OC_2H_5)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol und absolutem Alkohol). Schmelzp.: 211° (O., R., *B.* 17, 2453).

2. β-**Dinaphtol** $OH.C_{10}H_6.C_{10}H_6.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Naphtol mit Eisenchloridlösung (DIANIN, *Ж.* 6, 187). — *Darstellung.* Die Lösung von 100 Thln. β-Naphtol in viel Aether wird nach und nach mit 160 Thln. wasserfreiem Eisenchlorid versetzt, wobei lebhafte Erwärmung eintritt. Man kocht dann noch, am Kühler, bis das meiste Naphtol oxydirt ist. (Zur Prüfung wird etwas der ätherischen Lösung mit dem mehrfachen Volumen salzsäurehaltigen Wassers versetzt und der Aether verdunstet. Es scheidet sich dann das Dinaphtol ölig ab, während beim Erkalten β-Naphtol auskrystallisirt.) Man destillirt hierauf den Aether ab, giebt zum Rückstande Wasser und $CaCO_3$ und übersättigt endlich mit Natronlauge. Die alkalische Flüssigkeit wird filtrirt und das Filtrat mit verd. H_2SO_4 gefällt. Das ausgeschiedene Dinaphtol wäscht man mit kochendem Wasser oder mit kochendem Ligroïn und krystallisirt es aus Benzol um (WALDER, *B.* 15, 2166). — Flache Nadeln (aus Alkohol); grofse, schiefe Prismen (aus CS_2 und Alkohol). Schmelzp.: 216° (kor.: 218°). Entwickelt bei der trockenen Destillation β-Naphtol. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether, schwer in $CHCl_3$. Liefert mit $KMnO_4$ o-β-Oxynaphtoylbenzoësäure $C_{18}H_{12}O_4$. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach grünliche Färbung, die beim Erhitzen lebhaft roth und zuletzt braun wird. Wird von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Liefert mit Zinkstaub αα-Dinaphtyl (WALDER). Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali.

Pikrat $C_{20}H_{14}O_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelblichweifse Spiefse. Schmelzp.: 174° (WALDER). In Benzol leichter löslich als Dinaphtol. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Dimethyläther $C_{22}H_{18}O_2 = C_{20}H_{12}(OCH_3)_2$. Doppelpyramiden (aus Benzol + absolutem Alkohol). Schmelzp.: 190° (OSTERMAYER, ROSENHEK, *B.* 17, 2454).

Diäthyläther $C_{24}H_{22}O_2 = C_{20}H_{12}(OC_2H_5)_2$. Nadeln (aus Benzol + Alkohol). Schmelzp.: 90° (O., H., *B.* 17, 2455).

3. **Dinaphtol.** *Bildung.* Entsteht, neben Oxynaphtoësäure und β-Naphtol, beim Schmelzen von 1 Thl. β-Naphtolaldehyd $OH.C_{10}H_6.CHO$ mit 6 Thln. Aetzkali (G. KAUFFMANN, *B.* 15, 807). — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, unlöslich in kalter Sodalösung (Trennung von Oxynaphtoësäure). Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

α-**Dinaphtylenoxyd** $C_{20}H_{12}O = \begin{matrix} C_{10}H_6 \\ \vdots \\ C_{10}H_6 \end{matrix} \!\!>\! O$. *Bildung.* Bei der Destillation von 1 Thl. α-Naphtol mit 3 Thln. PbO (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 209, 134). Entsteht, neben Naphtalin und α-Naphtol, bei der trockenen Destillation von α-Calciumnaphtylat $Ca(OC_{10}H_7)_2$ (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1121). Bei längerem Kochen von α-Naphtol an der Luft (MERZ, WEITH, *B.* 14, 195). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 182—182,5° (M., W.); 184° (KNECHT, UUZEITIG). Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether, CS_2, Benzol. Wird von Zinkstaub und HJ nicht angegriffen. PCl_5 wirkt substituirend.

Pikrat $C_{20}H_{12}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 173° (MERZ, WEITH); 171° (KNECHT, UNZEITIG). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Dichlordinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Cl_2O$. *Darstellung.* Durch Behandeln von $C_{20}H_{12}O$ mit 4—5 Thln. PCl_5 (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 209, 136). — Krystallisirt und sublimirt in gelben Nadeln. Schmelzp.: 150—151°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dibromdinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Br_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen der Lösung von $C_{20}H_{12}O$ in CS_2 mit Brom (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 209, 137). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 287°. Schwer löslich in Benzol und Eisessig.

Dinitrodinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen der Lösung von $C_{20}H_{12}O$ in 12 Thln. Eisessig mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) auf 100° (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 209, 137). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). Schmelzp.: 270°.

Tetrasulfonsäure $C_{20}H_8O(HSO_3)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. $C_{20}H_{12}O$ mit 10 Thln. Vitriolöl auf 100° (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 209, 138). — Die freie

Säure ist krystallinisch. — $Ba_2.C_{20}H_8S_4O_{13} + 2H_2O$. Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser; die Lösung hat eine blaue Fluorescenz.

β-Dinaphtylenoxyd $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\rangle O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Naphtol mit Bleioxyd (KNECHT, UNZEITIG, *A.* 209, 138). Entsteht, neben Naphtalin und β-Naphtol, bei der Destillation von β-Calciumnaphtylat $Ca(OC_{10}H_7)_2$ (NIEDERHÄUSERN, *B.* 15, 1122). Bei längerem Kochen von β-Naphtol an der Luft (MERZ, WEITH, *B.* 14, 200). — *Darstellung.* Man erhitzt in einer fast senkrecht nach unten gerichteten Retorte ein inniges Gemenge von 1 Thl. P_2O_5 und 3 Thln. β-Naphtol. Das Destillat wird in kaltem Aether gelöst und der gelöste Antheil aus kochendem Alkohol umkrystallisirt (DIANIN, *Ж.* 14, 132). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 161° (M., W.); 158° (K., U.). Destillirt unzersetzt. Spärlich löslich in kochendem Weingeist; nicht erheblich löslich in kaltem Eisessig und Benzol, leicht in Aether. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit rosenrother Farbe (α-Dinaphtylenoxyd ist darin unlöslich), die beim Erwärmen rothviolett und dann dunkelblau wird. Auf Wasserzusatz liefert die blaue Lösung eine orangerothe, stark fluorescirende Flüssigkeit. Sehr beständig; wird durch Kochen mit starken Säuren oder durch Schmelzen mit Kali nicht verändert. Wird von Benzoylchlorid nicht angegriffen.

Pikrat $C_{20}H_{12}O.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Zinnoberrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 135°. Weniger beständig als das Pikrat des α-Dinaphtylenoxyds (K., U.). Schmelzp.: 170—171° (MERZ, WEITH).

Dichlordinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Cl_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von PCl_5 auf β-Naphtylenoxyd. — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 245° (K., U.). Löst sich in kaltem Vitriolöl mit rothbrauner Farbe, die beim Erhitzen violett wird. Beim Erwärmen mit Vitriolöl und etwas HNO_3 tritt eine tiefgrüne Färbung ein, die bei längerem Erhitzen roth wird und schliefslich fast ganz verschwindet.

Dibromdinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}Br_2O$. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 247° (K., U.). Löst sich in kaltem Vitriolöl, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure, mit lichtgrüner Farbe, die blau, rothviolett und endlich kirschroth wird.

Dinitrodinaphtylenoxyd $C_{20}H_{10}(NO_2)_2O$. Orangerothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 221° (K., U.). Löslich in Vitriolöl mit dunkelgrauer Farbe.

Tetrasulfonsäure $C_{20}H_8O(SO_3H)_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. β-Dinaphtylenoxyd mit 5 Thln. H_2SO_4 auf 100° (KNECHT, UNZEITIG). — $Ba_2.C_{20}H_8S_4O_{13} + 2H_2O$. Schuppen, in Wasser ziemlich schwer löslich. Die Lösung fluorescirt stark blauviolett.

Isonaphtylenoxyd $(C_{10}H_6)_2O$. *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 1 Thl. β-Naphtol mit 4 Thln. $ZnCl_2$ auf 270° (WALDER, *B.* 15, 2171). — Blafsgelbliche, flache Nadeln, mit grünlicher Fluorescenz. Schmelzp.: 157°. Reichlich löslich in Benzol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Aceton; wenig in Weingeist. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe, die allmählich braun wird. — Pikrat $C_{20}H_{14}O_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Glänzende, kleine Nadeln. Schmelzp.: 135° (WALDER). Schwer löslich in kaltem Benzol, reichlich in heifsem.

2. Aethyliden-β-Dinaphtol $C_{22}H_{18}O_2 = CH_3.CH(C_{10}H_6.OH)_2$ (CH : OH = 1 : 2) (?).

Anhydrid (Aethyliden-β-Dinaphtyloxyd) $C_{22}H_{16}O = CH_3.CH\langle\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\rangle O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Paraldehyd mit β-Naphtol und etwas Eisessig auf 200° (CLAISEN, *A.* 237, 270). — Glänzende, kurze Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2, schwer in anderen Lösungsmitteln.

K. Phenole $C_nH_{2n-34}O_2$.

Benzol-β-Dinaphtol $C_{27}H_{20}O_2 = C_6H_5.CH(C_{10}H_6.OH)_2$ (CH : OH = 1 : 2) (?).

Anhydrid (Benzal-β-Dinaphtyloxyd) $C_{27}H_{18}O = C_6H_5.CH\langle\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\rangle O$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl, β-Naphtol und Schwefelsäure (TRCZINSKI, *B.* 17, 499; CLAISEN, *A.* 237, 265). Entsteht auch bei mehrstündigem Erwärmen von Benzalglykoldinaphtyläther $C_6H_5.CH(O.C_{10}H_7)_2$ mit Eisessig und etwas HCl auf dem Wasserbade oder bei kurzem Erhitzen dieses Körpers auf 210° (CLAISEN). — *Darstellung.* Man erhitzt 14,4 Thle. β-Naphtol mit 5,3 Thln. Benzaldehyd und 12 Thln. Eisessig 1—2 Tage lang auf 200°, oder: man erwärmt (2 Mol.) β-Naphtol mit (1 Mol.) Benzaldehyd, Eisessig (2 Thle. auf 1 Thl. β-Naphtol) und einigen Tropfen H_2SO_4 (oder 1—2 ccm rauchender Salzsäure) auf dem Wasserbade, bis das Gemisch krystallinisch erstarrt. Im ersteren

Falle vermischt man das Produkt mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 80%) und saugt nach einiger Zeit ab. Nach dem anderen Verfahren saugt man die Krystalle ab, wäscht sie mit Eisessig und krystallisirt sie aus Eisessig um (CLAISEN). — Kurze Prismen oder glänzende Täfelchen. Schmelzp.: 189—190° (CL.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, ziemlich reichlich in der Hitze. Leicht löslich in $CHCl_3$ und CS_2. Unlöslich in Alkalien. Bei gelindem Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine hellgelbrothe Färbung und grünliche Fluorescenz. Wird von Essigsäureanhydrid bei 200° nicht verändert. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure entsteht ein Trinitroderivat (?) (TRCZ.).

Melinoïntrisulfonsäure $C_{34}H_{20}S_3O_{12}$ (?) $= C_{34}H_{17}O_3(SO_3H)_3$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen eines Gemisches von Bittermandelöl oder p-Oxybenzaldehyd, β-Naphtol und Vitriolöl (TRCZINSKI, *B.* 16, 2836). Beim Behandeln von Benzol-β-Dinaphtyloxyd mit Vitriolöl (TRCZINSKI, *B.* 17, 500). — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. Benzaldehyd und 2 Thl. β-Naphtol in 1 Thl. warmem Alkohol mit 0,6 Thln. Vitriolöl, unter Umrühren, lässt erkalten, filtrirt, wäscht den gebildeten Niederschlag mit Alkohol, trocknet ihn bei 100° und trägt ihn dann allmählich in das 4 fache Gewicht, auf 100° erwärmten, Vitriolöls ein. Man erhitzt nun das Gemenge in einer Schale auf 200°, lässt erkalten, versetzt mit Wasser und bindet die gefällte Säure an Baryt. — Aus der Lösung der Salze fällt HCl die Säure als Hydrochlorid in gelben Flocken, die bei 120 bis 130° die Salzsäure verlieren. Unlöslich in absolutem Alkohol, ziemlich löslich in Wasser. Ist in dünneren Schichten rosaroth mit grüner Fluorescenz, in dickeren rein gelb. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Fluorescenz. Wird aus der wässerigen Lösung durch Mineralsäuren gefällt. Giebt mit Zinkstaub und Natronlauge ein unbeständiges Reduktionsprodukt. — $K_3.C_{34}H_{17}S_3O_{12} + xH_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Verliert im Exsiccator das Krystallwasser. — $Ca_3.\bar{A}_2 + xH_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem. — $Ba_3.\bar{A}_2$ (bei 130°). Amorpher Niederschlag. Scheidet sich aus stark verdünnten Lösungen in mikroskopischen Nadeln ab.

VIII. Phenole mit drei Atomen Sauerstoff.

A. Phenole $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Phenole $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$.

1. **Pyrogallol** (Pyrogallussäure, v-Trioxybenzol) (OH : OH : OH = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Gallussäure: $C_6H_2(OH)_3.CO_2H = CO_2 + C_6H_3(OH)_3$ (BRACONNOT, *A.* 1, 26; PELOUZE, *A.* 10, 159) und von Buchenholz. Im Buchenholzkreosot finden sich die Dimethyläther des Pyrogallols und seiner Homologen (HOFMANN). Beim Erhitzen von α- oder β-Chlorphenolsulfonsäure mit Aetzkali auf 180—190° (PETERSEN, BAEHR, *A.* 157, 136). — *Darstellung.* Man destillirt ein Gemenge von 1 Thl. Gallussäure mit 2 Thln. gröblich gepulvertem Bimsstein im CO_2-Strome (LIEBIG, *A.* 101, 48). 1 Thl. Gallussäure wird mit 3 Thln. Wasser im Bronzedigestor auf 200—210° erhitzt. Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum (LUYNES, ESPERANDIEU, *Z.* 1865, 702). Man erhitzt 10 g Gallussäure mit 30 ccm Glycerin auf 190—200°, so lange noch CO_2 entweicht (THORPE, *J.* 1881, 558). — Dünne Blätter und Nadeln. Schmelzp.: 115°; Siedep.: 210° (PELOUZE). Spec. Gew. = 1,453 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Verbrennungswärme für 1 g = 4,891 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 305). Zeigt eine viel kleinere Neutralisationswärme (durch NaOH) = 13,804 Cal. als Orcin, ganz wie die o-Verbindung (Brenzkatechin) eine viel kleinere Neutralisationswärme zeigt, als die isomeren m- oder p-Verbindungen (BERTHELOT, WERNER, *Bl.* 43, 542). Die Neutralisationswärme beträgt für das erste Mol. NaOH = 6,397 Cal., für das zweite Mol. = 6,386 Cal. und für das dritte Mol. NaOH = 1,021 Cal. Lösungswärme in Wasser = — 3,713 Cal. (WERNER, *Ж.* 18, 29). Wärmewirkung beim Behandeln von Pyrogallol mit Bromwasser: B., W., *Bl.* 43, 544. Schmeckt bitter. Giftig: 2—4 g tödten einen Hund unter denselben Erscheinungen (Sauerstoffentziehung?) wie bei der Phosphorvergiftung (PERSONNE, *Z.* 1869, 728). — Löslich in 2¼ Thln. Wasser von 13° (BRACONNOT). Löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkalien absorbirt rasch Sauerstoff und bräunt sich (Anwendung des Pyrogallols in der Gasanalyse). Am wirksamsten ist eine Lösung von je 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,050); bei stärkerer Koncentration

der Kalilauge wird weniger Sauerstoff absorbirt (WEYL, ZEITLER, *A.* 205, 264). Hierbei entsteht etwas Kohlenoxyd (CALVERT, CLOËZ, *A.* 130, 248). Bei der Absorption von reinem Sauerstoff wird mehr CO gebildet, als bei der Absorption von Luft (BOUSSINGAULT, *A.* 130, 249). In Gegenwart von Natron absorbirt Pyrogallol dann am meisten Sauerstoff, wenn 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,03) gelöst sind; mit Soda findet die gröfste Absorption statt, wenn 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Sodalösung (spec. Gew. = 1,03) gelöst sind (WEYL, GOTH, *B.* 14, 2666). Reducirt Gold-, Silber- und Quecksilberoxydullösungen (Anwendung des Pyrogallols in der Photographie). Reine Eisenoxydullösungen geben mit Pyrogallol nur eine weifse Trübung, enthält die Eisenlösung aber etwas Eisenoxyd, so entsteht eine blaue Färbung, die rasch in braunroth übergeht (GMELIN, *Gm.* 5, 803; JACQUEMIN, *Bl.* 21, 222). Durch kleine Mengen Alkali tritt die Blaufärbung wieder ein (J.). Die Reaktion beruht darauf, dass das Pyrogallol sich auf Kosten des Eisenoxydsalzes oxydirt und das entstandene Oxydationsprodukt durch Eisenoxydulsalze gebläut wird. Freie Mineralsäuren ändern die blaue Farbe in rothbraun um (CAZENEUVE, LINOSSIER, *Bl.* 44, 114). Mit überschüssigem Eisenoxydsalz entsteht Purpurogallin. Dieser Körper bildet sich auch bei der Oxydation von Pyrogallol durch Chromsäure, Silbernitrat, Kaliumhypermanganat, freien Sauerstoff. Wird eine Lösung von Pyrogallol in (3 Mol.) Kalilauge der Wirkung von Ozon ausgesetzt, so entsteht eine zweibasische Säure $C_6H_6O_7$. Mit Brom entsteht Tribrompyrogallol. Chlorgas bildet Leukogallol $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12}$. Mit Chlorjod entstehen bei 300° CCl_4, C_2Cl_6 und CO_2, aber kein Perchlorbenzol (RUOFF). Säurechloride liefern Säurederivate (mit Acetylchlorid entsteht Pyrogalloltriacetat). Beim Glühen mit Zinkstaub tritt Benzol auf. Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf 130°, Pyrogallolcarbonsäure $C_7H_6O_5$ und Gallolcarbonsäure $C_8H_6O_7$. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (BAEYER, *B.* 19, 165). Beim Versetzen eines Gemenges von Pyrogallol und Acetessigester mit etwas Vitriolöl entsteht das Anhydrid der Dioxymethylcumarinsäure $C_{10}H_{10}O_5$. Bei Zusatz von $POCl_3$ zu einem Gemisch aus Pyrogallol und Aceton resultirt Gallacetonin (S. 646). Eine wässerige Pyrogallollösung wird, in Gegenwart von Salzen (Na_2SO_4 ...), durch Jod purpurroth gefärbt (NASSE, *B.* 17, 1166).

Empfindliche Reaktion auf Pyrogallol. Eine wässerige Lösung von Pyrogallol wird durch salpetrige Säure gebräunt (SCHÖNBEIN, *Fr.* 1, 319).

Verhalten des Pyrogallols: RÖSING, *J.* 1857, 315; JACQUEMIN, *Bl.* 21, 435. — $C_6H_6O_3.NH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine ätherische Pyrogallollösung (LUYNES, ESPERANDIEU, *A. Spl.* 6, 252). — Krystalle.

Bleibt eine ammoniakalische Pyrogallollösung 14 Tage lang stehen, so bildet sich braunes Pyrogallein $C_{18}H_{20}N_6O_{10}$, das mit vielen Metalloxyden Niederschläge giebt (RÖSING, *J.* 1858, 259). — $C_6H_6O_3.PbO$. *Bildung.* Durch Fällen von Pyrogallolammoniak mit Bleinitrat (BERZELIUS). — Krystallinisch. Geht, beim Behandeln mit starkem Ammoniak, in das Salz $C_6H_6O_3.3PbO$ über. — $4C_6H_6O_3.3PbO$. *Bildung.* Beim Fällen von Pyrogallol mit Bleizucker (STENHOUSE, *A.* 45, 4). — $C_6H_5(SbO)O_3$. *Bildung.* Durch Fällen von Pyrogallol mit Brechweinstein (RÖSING, *J.* 1858, 258). — Blättchen.

Verbindung mit Anilin $C_6H_6O_3.2C_6H_5.NH_2$. Schmelzp.: 55—56° (MYLIUS, *B.* 19, 1003).

Dimethyläther $C_8H_{10}O_3 = OH.C_6H_3(OCH_3)_2$. *Vorkommen.* Im Buchenholzkreosot (HOFMANN, *B.* 11, 333). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyrogallol mit (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) Methyljodid auf 150—160° (HOFMANN). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 253°. Die Alkalisalze bräunen sich nicht an der Luft. Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure bei 100°, in Methylchlorid und Pyrogallol. Geht beim Behandeln mit Kaliumdichromat und Essigsäure oder mit Chlor, Salpetersäure, Eisenchlorid u. s. w. in Cörulignon $C_{12}H_4O_2(OCH_3)_4$ (S. 659) über.

Aethyläther $C_8H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_3(OC_2H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Pyrogallol mit (3 Mol.) Aetzkali und (3 Mol.) äthylschwefelsaurem Kalium und absolutem Alkohol auf 100° entstehen alle drei Pyrogalloläthyläther (BENEDIKT, *B.* 9, 125). Das Rohprodukt wird mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether, wäscht den Rückstand mit dem gleichen Volumen Wasser und behandelt ihn dann mit einer unzureichenden Menge Natron. Hierbei löst sich nur der Monoäthyläther. Das Ungelöste schüttelt man mit viel überschüssiger Kalilauge, wodurch der Triäthyläther gefällt wird, der Diäthyläther aber in Lösung geht (HOFMANN, *B.* 11, 798). Besser ist es, das Gemisch der drei Aether mit Wasser zu destilliren, wodurch aller Triäthyläther und ein Theil des Diäthyläthers übergehen; diese beiden Verbindungen werden aus dem Destillate durch Schütteln mit Aether gewonnen. Den nicht flüchtigen Rückstand schüttelt man mit Aether aus, verdunstet den Aether, kocht den Rückstand mit Benzol aus und destillirt

ihn endlich, wobei noch Pyrogalloläther übergehen. Die verschiedenen Destillate scheiden beim Stehen Krystalle von Mono- und Diäthyläther aus, die man mit kaltem Benzol behandelt. Dadurch geht der Diäthyläther in Lösung, den man aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Den Monoäthyläther krystallisirt man aus heifsem Benzol um. Die Antheile, welche den Triäthyläther enthalten, behandelt man mit Kalilauge (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 212). — Nadeln. Schmelzp.: 95° (B.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Leicht löslich in verdünntem Alkohol, sehr schwer in kaltem Benzol. Giebt mit Eisenoxydulsalzen eine blauviolette Färbung. Wird von Oxydationsmitteln heftig angegriffen. Die alkoholischen Lösungen bräunen sich rasch an der Luft. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung entsteht Mononitropyrogalloläthyläther.

Diäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = OH.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung* und *Darstellung* siehe den Monoäthyläther. — Krystalle (aus sehr schwachem Alkohol). Schmelzp.: 79° (HOFMANN). Siedep.: 262° (BENEDIKT). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol, schwer in verdünntem, kaltem Alkohol. Die Lösung in Natronlauge bräunt sich nicht an der Luft. Wird von Oxydationsmitteln in Aethylcörulignon $C_{12}H_4O_2(OC_2H_5)_4$ übergeführt. Salpetrige Säure, in die ätherische Lösung des Aethyläthers geleitet, erzeugt Nitropyrogalloldiäthyläther und salpetersauren Aethylcedriret (s. 6atomige Phenole

Triäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Siehe den Monoäthyläther (HOFMANN). — Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 39°. Unlöslich in Alkalien. Wird von Oxydationsmitteln (rauchender Salpetersäure) lebhaft angegriffen.

Aethylenäther $C_8H_8O_3 = OH.C_6H_3.O_2.C_2H_4$. *Bildung.* Durch Digeriren von (2 Mol.) Pyrogallol mit (3 Mol.) Aethylenbromid, (6 Mol.) KOH und Alkohol bei 100° (MAGATTI, *B.* 12, 1860). Das Produkt wird destillirt, das Destillat in Aether gelöst und dann mit Natronlauge geschüttelt. Hierbei geht der Aethylenäther in Lösung. — Oel. Siedep.: 267°. Riecht stark nach Buchenholztheer. Löst sich in Alkalien. Beim Eintragen von Brom in eine Lösung des Aethers in CS_2 entstehen bromhaltige, bei 67° schmelzende Tafeln.

Pyrogallolglycereïn (Farbstoff aus Pyrogallol, Glycerin und H_2SO_4): REICHL, *J.* 1880, 622.

Pyrogallolanhydrid $C_{24}H_{14}O_7 = 2C_{12}H_6O_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyrogallol oder Eichenroth (?) mit rauchender Salzsäure auf 160—180° (BÖTTINGER, *A.* 202, 280). — Schwarzes Pulver. Ist in reinem Zustande unlöslich in heifsem Wasser oder Alkohol. Löslich in Natronlauge. Wandelt thierische Haut in schwarz gefärbtes Leder um.

Pyrogalloltriacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Aus Pyrogallol und Acetylchlorid (NACHBAUER, *A.* 107, 244). — Krystalle. Sublimirbar. Fast unlöslich in Wasser.

Dimethylätheracetat $C_{10}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_3(OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus Pyrogalloldimethyläther und Essigsäureanhydrid bei 100° (HOFMANN, *B.* 11, 337). — Zähe Masse. Geht beim Behandeln mit Chromsäurelösung in das Chinon $C_8H_8O_4$ über (s. Propylpyrogallol S. 653).

Pyrogallolcarbonäthyläther $C_9H_8O_4 = C_6H_3.O_3.C(OC_2H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pyrogallol mit festem Kali und Chlorameisenester (BENDER, *B.* 13, 698). $C_6H_3(OK)_3 + 3Cl.CO_2.C_2H_5 = C_6H_3.O_3.C(OC_2H_5) + (C_2H_5)_2CO_3 + 3KCl + CO_2$ — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 105°. Wird durch koncentrirte HCl bei 200° und durch Natronlauge, schon in der Kälte, verseift. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Pyrogalloläthyläther und Carbanilid. $C_9H_8O_4 + 2C_6H_5.NH_2 = C_6H_3(OH)_2(OC_2H_5) + CO(NH.C_6H_5)_2$.

Pyrogalloltriglykolsäure $C_{12}H_{12}O_9 = C_6H_3(O.CH_2.CO_2H)_3$. *Bildung.* Man schmilzt 12 Thle. Pyrogallol und 30 Thle. Monochloressigsäure zusammen, giebt allmählich 200 Thle. Natronlauge (spec. Gew. = 1,3) hinzu und kocht längere Zeit. Dann setzt man verdünnte Salzsäure hinzu und krystallisirt die gefällte Säure aus Wasser um (GIACOSA, *J. pr.* [2] 19, 398). $C_6H_6O_3 + 3C_2H_3ClO_2 = C_{12}H_{12}O_9 + 3HCl$. — Lange, rhombische Nadeln. Schmelzp.: 198°. Löslich in 75,5 Thln. Wasser von 14,5°. — $K_3.C_{12}H_9O_9$ (bei 110°). Zerfliefslich, unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt auf Zusatz von Essigsäure das krystallinische, in kaltem Wasser lösliche Salz $K.C_{12}H_{11}O_9 + H_2O$.

Pyrogallolcyanid $(C_6H_6O_3.CN)_x$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine wässerige Pyrogallollösung (LOEW, *J. pr.* [2] 15, 326). — Krystallinischer Niederschlag. Wenig beständig. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren, rasch bei 100°. Zerfällt, beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure, in Pyrogallol, CO_2, NH_3, und wenig Oxalsäure.

Gallacetonin $C_9H_{10}O_3 = (CH_3)_2.C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.OH$ (?). *Bildung.* Beim Uebergiefsen eines Gemenges aus 1 Thl. Aceton und 2 Thln. Pyrogallol mit einigen Tropfen $POCl_3$ (WITTENBERG, *J. pr.* [2] 26, 76). $C_6H_6O_3 + C_3H_6O = C_9H_{10}O_3 + H_2O$. — Wetzsteinartige Krystalle (aus Alkohol von 10—15 %). Bräunt sich, ohne zu schmelzen, gegen 250°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive, später verblassende, dunkel purpurrothe Färbung. Bleizucker erzeugt einen grünlichen Niederschlag, der beim Schütteln ziegelroth wird.

Acetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_9O_3(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Kochen von Gallacetonin mit Essigsäureanhydrid (WITTENBERG). — Blättchen.

Phenylcarbaminsaures Pyrogallol $C_{27}H_{21}N_3O_6 = [NH(C_6H_5).CO_2]_3.C_6H_3$. *Bildung.* Aus Pyrogallol und Phenylcarbimid bei 100° (SNAPE, *B.* 18, 2430). — Mikroskopische Nadeln (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Trichlorpyrogallol $C_6H_3Cl_3O_3 + 3H_2O = C_6Cl_3(OH)_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemenge aus 5 g Pyrogallol und 12,5 ccm Essigsäure (von 60 %) (WEBSTER, *Soc.* 45, 205). — Feine Nadeln. Verliert im Vakuum, über Schwefelsäure, $2H_2O$ und den Rest bei 110° und schmilzt dann unter Zersetzung bei 177°. Wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol, $CHCl_3$, CCl_4, CS_2, leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser. Die ätherische Lösung wird durch Barytwasser blau gefärbt. Geht, beim Uebergiefsen mit CCl_4, der mit Chlor gesättigt ist, in Leukogallol über.

Mairogallol $C_{18}H_7Cl_{11}O_{10}$. *Darstellung.* Man leitet Chlor in ein abgekühltes Gemisch von 5 g Pyrogallol und 10 ccm Eisessig, bis eine orangerothe Lösung entsteht. Dann wird die Flüssigkeit auf 70° erhitzt und noch 20 Minuten lang Chlor durchgeleitet. die Flüssigkeit rasch abgekühlt, 3 ccm koncentrirte Salzsäure hinzugefügt und noch 1 Stunde lang Chlor durchgeleitet. Nach 24stündigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle gesammelt und aus (5 Thln.) kochendem Eisessig umkrystallisirt (STENHOUSE, GROVES, *A.* 179, 237). — Orthorhombische Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 190°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, ungemein leicht in Aether, fast unlöslich in kalter Essigsäure (spec. Gew. = 1,045), unlöslich in CS_2 und Ligroïn. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser oder Eisessig.

Leukogallol $C_{18}H_6Cl_{12}O_{12} + 2H_2O$. *Darstellung.* Ein Gemisch von 10 g Pyrogallol und 20 g Eisessig wird in der Kälte mit Chlor gesättigt, dann fügt man 5 ccm koncentrirte Salzsäure hinzu und leitet einen raschen Chlorstrom hindurch. Der entstandene Niederschlag wird mit Benzol gewaschen, in Aether gelöst und die filtrirte ätherische Lösung mit $^1/_2$ Vol. Benzol vermischt (STENHOUSE, GROVES). — Krystallinische Krusten, aus kleinen Nadeln bestehend. Schmilzt unter Entwickelung von HCl und Wasser bei 104°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether, unlöslich in CS_2 und Ligroïn, wenig löslich in kochendem Benzol.

Pyrogallol und Brom. a. **Tribrompyrogallol** $C_6H_3Br_3O_3 = C_6Br_3(OH)_3$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Pyrogallol mit Brom (HLASIWETZ, *A.* 142, 250). Bei der Einwirkung von Brom auf, mit Eisessig angerührtes, Tannin (WEBSTER, *Soc.* 45, 207; vgl. STENHOUSE, *Soc.* 28, 7). — Glänzende, flache Nadeln des rhombischen Systems. Löslich in heifsem Wasser.

b. **Xanthogallol** $C_{18}H_4Br_{14}O_6$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tribrompyrogallol mit Brom und Wasser (STENHOUSE, *A.* 177, 191). — *Darstellung.* Man trägt nach und nach 1 Thl. Pyrogallol in 1 Thl. Brom ein, giebt dann 30 Thle. Wasser hinzu, schüttelt um bis zu völliger Lösung, und erwärmt 10 Minuten lang auf 70—80°. Der Niederschlag wird aus CS_2 umkrystallisirt. — Glänzende, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol, schwerer in Ligroïn. Zersetzt sich beim Lösen in Alkohol oder beim Kochen mit Wasser.

c. **Verbindung** $C_{18}H_7Br_{11}O_9$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Alkalien auf Xanthogallol (STENHOUSE). $C_{18}H_4Br_{14}O_6 + 3NaOH = C_{18}H_7Br_{11}O_9 + 3NaBr$. — *Darstellung.* Man schüttelt eine kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. Xanthogallol in 10 Thln. Aether mit 2 Thln. einer kaltgesättigten Sodalösung. Es scheidet sich das Natriumsalz ab, das man in 8 Thln. Wasser vertheilt und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 130°. Löslich in heifsem Benzol und CS_2, sehr leicht in Alkohol und Aether, wenig in Ligroïn. Zersetzt sich mit der Zeit. Verhält sich wie eine Säure. — Das Natriumsalz bildet hellgelbe Blättchen. Es ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich, leicht in Alkohol. Die Lösungen zersetzen sich beim Kochen. Mit Metallsalzen giebt das Natriumsalz Niederschläge.

Nitropyrogallol $C_6H_5(NO_2)O_3 + H_2O$. *Darstellung.* Man leitet bei 0° salpetrige Säure in eine Lösung von 20—30 g Pyrogallol in 250—350 ccm Aether, bis CO_2 zu ent-

weichen beginnt. Dann schüttelt man mit Eiswasser, lässt den Aether freiwillig verdunsten, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisirt aus kochendem Wasser um (BARTH, *M.* 1, 882). — Lange, dünne, bräunlichgelbe Nadeln, oder dicke Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 205°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Giebt mit Kalkwasser eine tiefdunkelrothe, mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

Aethyläther $C_8H_9NO_5 + H_2O = (OH)_2.C_6H_2(NO_2).OC_2H_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Pyrogallolmonoäthyläther mit salpetriger Säure (s. Resorcin S. 591) (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 214). — Goldgelbe Blättchen oder flache Nadeln. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser, wird matt und schmilzt dann bei 139°. Löslich in Alkalien mit rother Farbe.

Diäthyläther $C_{10}H_{13}NO_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Pyrogalloldiäthyläther mit salpetriger Säure (WESELSKY, BENEDIKT). — Fast weifse Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 123°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen.

Dinitropyrogalloltriäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_7 = C_6H(NO_2)_2(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Pyrogalloltriäthyläther mit einer Lösung von Salpetersäure in Eisessig (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 217). — Hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 73°.

Trinitropyrogalloltriäthyläther $C_{12}H_{15}N_3O_9 = C_6(NO_2)_3(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Pyrogalloltriäthyläther mit koncentrirter Salpetersäure (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 217). — Gelbliche Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 93°.

Amidopyrogallol $C_6H_7NO_3 = C_6H_2(NH_2)(OH)_3$. *Darstellung.* Aus Nitropyrogallol mit Zinn und Salzsäure (BARTH, *M.* 1, 884). — Oxydirt sich äufserst leicht. Schüttelt man die Lösung des salzsauren Salzes mit etwas Natronlauge, so entsteht eine intensiv blaue Färbung. — $C_6H_5(NH_2)O_3.HCl$. Bräunliche Nadeln. Zersetzt sich, in wässeriger Lösung, rasch unter Abscheidung blauer Flocken.

Pyrogallolschwefelsäure $C_6H_6SO_6 = (OH)_2.C_6H_3O.SO_2.OH$. *Darstellung.* In eine abgekühlte Lösung von 33 Thln. Kali in 33 Thln. Wasser werden 25 g Pyrogallol eingetragen und hierauf 70 Thle. feingepulvertes $K_2S_2O_7$. Man digerirt 2—3 Stunden lang bei 60°, neutralisirt dann nahezu mit K_2CO_3 und giebt das doppelte Volumen absoluten Alkohols hinzu. Man filtrirt, setzt zum Filtrat absoluten Alkohol, so lange noch Flocken gefällt werden, filtrirt abermals und fällt mit Aether das pyrogallolschwefelsaure Salz aus (BAUMANN, *B.* 11, 1913). — $C_6H_5SO_6.K$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Pyrogallol und Schwefelsäure. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, die durch Spuren von Alkalien in Blau und bei mehr Alkali in Rothviolett übergeht.

Pyrogallolsulfonsäure $C_6H_6SO_6 + {}^1/_2H_2O = (OH)_3.C_6H_2.SO_3H + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Pyrogallol in Schwefelsäure (PERSONNE, *Bl.* 12, 169; 20, 531). — *Darstellung.* Man reibt 25 g Pyrogallol mit 10 ccm $H_2S_2O_7$ zusammen, erwärmt 10 Minuten lang im Wasserbade und presst die gebildete Sulfonsäure zwischen Thonplatten ab (SCHIFF, *A.* 178, 179). — Sehr hygroskopische Krystalle. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, blos Pyrogallol (?). Beim Erhitzen mit trockener Arsensäure entsteht Gallhumin $C_6H_4O_2$. Zersetzt sich, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in Pyrogalloltriacetat und in ein in Alkohol kaum lösliches, orangefarbenes Krystallpulver [Acetgallhumin $C_6H_3(C_2H_3O)O_2$?]. — $C_6H_5SO_6.K + 2H_2O$. Grofse, rhombische Prismen, sehr löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine blauschwarze Färbung.

Anhydrid $C_{12}H_{10}S_2O_{11} = C_6H_2(OH)_2.SO_2.OC_6H_2(OH)_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyrogallolsulfonsäure mit 6—8 Thln. $POCl_3$ auf 60° und dann auf 90—100° (SCHIFF). Man reinigt das Produkt durch Lösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure. — Flockige Masse. Sehr löslich in Alkohol. Geht, beim Kochen mit Salzsäure, in Pyrogallolsulfonsäure über.

Beim Erwärmen des Anhydrides $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid entsteht das **Pentacetylanhydrid** $C_{12}H_5(C_2H_3O)_5S_2O_{11}$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in kleinen, orangerothen Krystallen, löst sich nicht in Wasser, aber in Alkalien. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, ohne Zusatz von Essigsäure, auf das Anhydrid scheint ein Tetracetylderivat $C_{12}H_6(C_2H_3O)_4S_2O_{11}$ zu entstehen.

Pyrogalloldisulfonsäure $(OH)_3.C_6H(SO_3H)_2$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pyrogallol (?) (PERSONNE).

Pyrogallol und Aldehyde. a. **Pyrogallol** und **Ameisenaldehyd.** Löst man Pyrogallol in nicht überschüssigem, wässerigem Methylenacetat, so erstarrt die Flüssigkeit, auf Zusatz von ganz koncentrirter Salzsäure, sehr bald zu einem Brei durch Ausscheidung

eines amorphen Körpers, der in Wasser löslich, in Salzsäure aber unlöslich ist. Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure geht er in kleine Nadeln über, die in Wasser so gut wie unlöslich sind (BAEYER, *B.* 5, 1096).

b. **Pyrogallol, Acetaldehyd und koncentrirte HCl:** BAEYER, *B.* 5, 26.

c. **Pyrogallol** und **Furfurol** verbinden sich, beim Benetzen mit einer Spur Salzsäure, zu einer indigblauen Substanz, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst und daraus durch Salzäure in blauen Flocken gefällt wird (BAEYER, *B.* 5, 26).

2. **Oxyhydrochinon** (a-Trioxybenzol) (OH : OH : OH = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Schmelzen von (1 Thl.) Hydrochinon mit (8—10 Thln.) Aetznatron (BARTH, SCHREDER, *M.* 4, 176). — *Darstellung.* Das Gemenge von 30 g Hydrochinon, 240—300 g NaOH und etwas Wasser wird, sobald das Wasser verdampft ist, sehr rasch stark erhitzt. Nach 20—25 Minuten, wenn die Wasserstoffentwickelung schwächer geworden ist, mäfsigt man das Feuer und trägt die erkaltete Masse in verdünnte H_2SO_4 ein. Die Lösung wird 10—15 mal mit Aether ausgeschüttelt, die ersten Auszüge verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung mit etwas Bleizucker gefällt. Das Filtrat von diesem Niederschlage fällt man mit Bleizucker und etwas Eisessig, zerlegt den Bleiniederschlag mit H_2S und schüttelt die erhaltene Lösung 20—25 mal mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Fuselöl angerührt und abgesogen und dann in absolutem Aether gelöst. Man entfärbt die ätherische Lösung durch Thierkohle, verdunstet sie dann und krystallisirt den Rückstand fraktionnirt aus Wasser um. Hierbei scheidet sich zunächt δ-Hexaoxydiphenyl aus. Das Oxyhydrochinon wird wiederholt aus Aether umkrystallisirt (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 590). — Mikroskopische Täfelchen oder monokline Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 140,5°. Destillirt, im Wasserstrome, theilweise unzersetzt und zerfällt theilweise unter Bildung von Hydrochinon. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther, fast gar nicht in $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn und Benzol. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft rasch braun. Löst sich in Vitriolöl mit grüner Farbe, die beim Erwärmen dunkelkirschroth wird. Eine verdünnte Lösung wird durch ein paar Tropfen sehr verdünnten Eisenchlorides vorübergehend bläulichgrün gefärbt; auf Zusatz von sehr wenig Soda wird die Lösung dunkelblau, bei mehr Soda weinroth. Eine koncentrirte wässerige Oxyhydrochinonlösung scheidet mit koncentrirter Eisenchloridlösung dunkle Flocken aus. Liefert mit Brom Tribromoxychinon. Mit Salpetersäure entsteht Oxychinhydron.

Monoäthyläther $C_8H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_3.OC_2H_5$ ($OH : OC_2H_5 : OH = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Sättigen einer wässerigen Lösung von Oxychinonäthyläther mit SO_2 (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1133). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Prismen. Schmelzp.: 112,5°. Sublimirt schwer in Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, mäfsig in Benzol. Die wässerige Lösung wird durch wenig $FeCl_3$ dunkelbraun gefärbt; durch mehr $FeCl_3$ entsteht Oxychinonäthyläther. Reducirt Silberlösung schon in der Kälte.

Triäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Glühen der Kalksalzes der Oxyhydrochinoncarbontriäthyläthersäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$ (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2108; vgl. 16, 2115). — Schmelzp.: 34°.

Triäthyläther $C_6H_3(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus dem Monoäthyläther mit KOH und C_2H_5J (WILL, PUKALL). — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 34°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Identisch mit dem Produkt aus Oxyhydrochinoncarbonsäure (?).

Triacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3O_3(C_2H_3O)_3$. *Bildung.* Aus Oxyhydrochinon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 593). — Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 96,5°.

Tribromoxychinon $C_6HBr_3O_3$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Oxyhydrochinon mit überschüssigem Brom (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 593. Man krystallisirt das Produkt erst aus starkem Alkohol und dann aus $CHCl_3$ um. — Orangerothe Körner. Schmelzp.: 206—207°.

Oxychinhydron $C_{12}H_{10}O_6$. *Bildung.* Scheidet sich aus beim Eintröpfeln von starker Salpetersäure in eine kalte, mäfsig verdünnte, wässerige Lösung von Oxyhydrochinon (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 595). — Kleine, dunkelgraublaue Krystalle.

3. **Phloroglucin** (s-Trioxybenzol) $C_6H_6O_3 + 2H_2O$(OH : OH : OH = 1 : 3 : 5). *Vorkommen.* Findet sich in sehr kleiner Menge in vielen Pflanzen. — *Bildung.* Bei der Spaltung des Phloretins mit Kali (HLASIWETZ, *A.* 96, 120). Beim Schmelzen von Quercetin (HLASIWETZ, *A.* 112, 98), Maclurin (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 357), Catechin, Kino (HLASIWETZ, *A.* 134, 118), Gummigutt (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 68), Scoparin (HLASIWETZ, A. 138, 190), Drachenblut (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 283) mit Kali. Beim Behandeln von Morin $C_{12}H_8O_5$ mit Natriumamalgam oder mit Kali (HLASI-

WETZ, *A.* 143, 297). Beim Schmelzen von Benzoltrisulfonsäure oder Phenol (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 417, siehe Phenoglucin S. 652), Resorcin (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 503), Orcin (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 649) mit Natron. Beim Schmelzen von Phloroglucintricarbonsäuretriäthylester $C_9H_3O_9(C_2H_5)_3$ mit Kali (BAEYER, *B.* 18, 3458). Beim Schmelzen von s-Dibromphenol mit Kali (BLAU, *M.* 7, 632). — *Darstellung.* Aus Maclurin (Abfall der Fabrikation von Gelbholzextrakt). Man schmilzt 1 Thl. Maclurin mit 3 Thln. Kali und etwas Wasser, bis die Masse breiig zu werden anfängt. Dann löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt. Dadurch wird die Protokatechusäure abgeschieden, und das Phloroglucin bleibt allein in Lösung. Das Filtrat vom Bleiniederschlage behandelt man mit H_2S und verdunstet die Lösung oder schüttelt sie mit Aether aus (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 358; BENEDIKT, *A.* 185, 114). — Aus Resorcin. Man schmilzt 1 Thl. Resorcin etwa 25 Minuten lang mit 6 Thln. Aetznatron, bis die stürmische Gasentwickelung nachlässt, und die Masse hell chokoladenfarbig geworden ist. Dann löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und das ausgeschiedene Phloroglucin umkrystallisirt (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 503). Etwa beigemengtes Resorcin entfernt man durch Erhitzen des von Zeit zu Zeit angefeuchteten Phloroglucins auf 100°, wobei Resorcin wegsublimirt (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 954). Am leichtesten wird Phloroglucin gereinigt durch Kochen desselben mit mäfsig koncentrirter Potaschelösung. Hierbei entsteht phloroglucincarbonsaures Kalium, das man abfiltrirt, mit verdünnter H_2SO_4 zerlegt und mit Aether ausschüttelt (WILL, *B.* 18, 1323). — Grofse, rhombische Tafeln (WÜLFING, *B.* 20, 298) und Blättchen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 217—219°, bei langsamem Erhitzen viel niedriger (200—209°) (BAEYER, *B.* 19, 2186). Wärmewirkung beim Behandeln mit Bromwasser: B., W., *Bl.* 43, 544. Lösungswärme in Wasser von $C_6H_6O_3$ = — 1,643 Cal.; von $C_6H_6O_3 + 2H_2O$ = — 6,670 Cal.; Neutralisationswärme (durch NaOH) für das erste Mol. NaOH = 8,347 Cal.; für das zweite = 8,386 Cal. und für das dritte Mol. NaOH = 1,536; total = 18,269 Cal. (WERNER, *Ж.* 19, 29). Verbrennungswärme = 617,650 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 33, 469). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schmeckt süfslich. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird aus der wässerigen Lösung zum Theil durch NaCl gefällt. Lässt sich aus alkalischen Lösungen durch Aether leichter ausziehen, als aus sauren (T., W.). Giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung (vgl. BAEYER, *B.* 19, 159). Reducirt FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich mit Alkalien (HLASIWETZ, *A.* 119, 202). Absorbirt, in alkalischer Lösung, Sauerstoff, aber schwächer als Pyrogallol (WEYL, GOTH, *B.* 14, 2673). Giebt mit Vanillin und konc. HCl eine feurigrothe Verbindung $CH_3O.C_{19}H_8(OH)_7$ und färbt daher einen mit HCl befeuchteten Fichtenspan roth. Wird beim Erhitzen für sich oder mit Salz- oder Jodwasserstoffsäure in Phlorglucid $C_{12}H_{10}O_5$ übergeführt. Chlor, in eine wässerige Phloroglucinlösung geleitet, bildet Dichloressigsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 132). $C_6H_6O_3 + 12Cl + 3H_2O = 3C_2H_2Cl_2O_2 + 6HCl$. Brom erzeugt Tribromphloroglucin und dann Phlorobromin C_6HBr_9O. Verdünnte Salpetersäure erzeugt Nitrophloroglucin, koncentrirte liefert Oxalsäure. Giebt mit Metallsalzen keine Fällung, blos Bleiessig bewirkt einen Niederschlag. Verbindet sich mit Ammoniak zu Phloramin. Verbindet sich mit drei Mol. Hydroxylamin.

Empfindliche Reaktion auf Phloroglucin. Man mischt stark verdünnte wässerige Lösungen von Phloroglucin und Anilinnitrat mit Kaliumnitrit. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein zinnoberrother Niederschlag von Benzolazophloroglucin ab (WESELSKY, *B.* 8, 967; 9, 216). Eine frisch bereitete, saure Vanillinlösung (1 Thl. Vanillin, 100 Thle. Alkohol, 100 Thle. Wasser, 600 Thle. koncentrirte HCl) wird von Phloroglucin hellroth gefärbt (LINDT, *Fr.* 26, 260).

$C_6H_6O_3.3PbO$ (bei 100°). *Bildung.* Durch Fällen von Phloroglucin mit Bleiessig.

Phloroglucindiäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = OH.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phloroglucincarbonsäure $(OH)_3.C_6H_2.CO_2H$ oder von Phloroglucin mit Alkohol und Salzsäure (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2106). — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 75°. Mit Wasserdämpfen flüchtig; destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Natron. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Phloroglucintriäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = C_6H_3(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Phloroglucin, Alkohol und Aethyljodid bei 100° (BENEDIKT, *A.* 178, 97). Durch Kochen von 1 Thl. Phloroglucindiäthyläther mit 0,3 Thln. KOH, 1 Thl. Aethyljodid und Alkohol (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2107). — Krystalle. Schmelzp.: 43° (W., A.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, äufserst löslich in Alkohol und Aether. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Phloroglucintriacetat $C_{12}H_{12}O_6 = C_6H_3(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Aus Phloroglucin

und Acetylchlorid (HLASIWETZ, *A.* 119, 201). — Kleine Prismen (aus Alkohol), unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 104—106° (HERZIG, *M.* 6, 888).

Phloroglucid $C_{12}H_{10}O_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phloroglucin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) oder mit Salzsäure auf 140° (HLASIWETZ, *J.* 1865, 594). Beim Erhitzen von Phloroglucin für sich (PICCARD, *B.* 7, 891), mit Phloretinsäure, mit Protokatechusäure (BENEDIKT, *A.* 185, 118) oder mit $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 172, 358). — Mikroskopische Blättchen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 120°. Wenig löslich in heifsem Wasser oder Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Trichlorphloroglucin $C_6H_3Cl_3O_3 + 3H_2O = C_6Cl_3(OH)_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Chlor in einen, im Kältegemisch befindlichen, Brei aus Phloroglucin und CCl_4 (WEBSTER, *Soc.* 47, 423). Man wäscht das Produkt mit CCl_4 und krystallisirt es aus Wasser und Alkohol um. Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 1 Thl. Phloroglucin in 5 Thln. Eisessig (HAZURA, BENEDIKT, *M.* 6, 706). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 129° (H., B.). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, löslich in Alkohol. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Wird von Chlor, in Gegenwart von CCl_4, zerlegt unter Bildung von gechlortem Acetaldehyd und gechlorter Essigsäure (namentlich von $C_2HCl_3O_2$).

Hexahydrotrichlorphloroglucin $C_6H_9Cl_3O_3 + 3H_2O = C_6H_6Cl_3(OH)_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Hexabromphloroglucindibromid (s. u.) mit Zinn und Salzsäure (HAZURA, BENEDIKT, *M.* 6, 705). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 125°.

Tribromphloroglucin $C_6Br_3(OH)_3 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen von Phloroglucin mit Bromwasser (HLASIWETZ, *J.* 1855, 702) oder besser durch Eintröpfeln von Brom in eine Eisessiglösung von Phloroglucin (HERZIG, *M.* 6, 885). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 149—151° (HAZURA, BENEDIKT, *M.* 6, 704). Wird von Sn + HCl zu Phloroglucin reducirt. Zerfällt, beim Lösen in kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in Tribromdinitropropionsäure, CO_2, NO und N_2O_3 (BENEDIKT, *A.* 184, 255). $C_6H_3Br_3O_3 + 6HNO_3 = C_3HBr_3(NO_2)_2O_2 + 3CO_2 + 2NO + N_2O_3 + 4H_2O$. Liefert, beim Kochen mit Wasser und 2—4 Mol. KJ, Bromdijodphloroglucin; wendet man 7 Mol. KJ an, so resultirt Phloroglucin (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* 4, 605). Verliert, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, alles Brom als HBr.

Tribromphloroglucintriacetat $C_{12}H_9Br_3O_6 = C_6Br_3(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Aus Tribromphloroglucin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, *M.* 6, 887). — Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 181—183°.

Hexabromphloroglucindibromid $C_6Br_8O_3 = C_6Br_3(OBr)_3.Br_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Phlorobromin, beim Eintragen von 96 g Brom (in 4 Portionen) in die Lösung von 10 g Phloroglucin in 1 l Wasser (HAZURA, BENEDIKT, *M.* 6, 703). Der erhaltene Niederschlag wird auf Thon getrocknet und in $CHCl_3$ gelöst. Aus der Lösung krystallisirt erst Phloramin und dann $C_6Br_8O_3$. — Kleine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 118°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$. Verliert in der Wärme 2 Atome Brom. Beim Schütteln mit wässeriger, schwefliger Säure wird glatt Tribromphloroglucin gebildet. Wird von Sn + Cl in Hexahydrotrichlorphloroglucin umgewandelt; mit Sn + HBr entsteht Phloroglucin. Geht durch Erwärmen mit Brom und Wasser in Phlorobromin über.

Phlorobromin C_6HBr_9O. *Bildung.* Man trägt in die Lösung von 1 Thl. Phloroglucin in 2000 Thln. Wasser nach und nach 7 Thle. Brom (gelöst in Salzsäure) ein, giefst nach einigen Stunden die Flüssigkeit ab und krystallisirt den Niederschlag aus $CHCl_3$ um (BENEDIKT, *A.* 189, 165; *M.* 6, 702). $C_6H_6O_3 + 10Br = C_6HBr_9O + HBr + 2H_2O$. — Glänzende, rhombische Prismen. Schmelzp.: 152°. Wird von kochender Kalilauge, Natriumamalgam, Sn + HCl, SO_2 und von koncentrirter Salpetersäure nicht angegriffen. Unlöslich in Wasser. Löst sich in warmem Alkohol unter Bildung von Pentabromaceton C_3HBr_5O.

Uebergiefst man Phlorobromid mit wässerigem Ammoniak, so fällt Bromoform nieder, während ein amidartiger Körper $C_5H_4Br_6N_2$ gelöst bleibt. $C_6HBr_9O + 2NH_3 = C_5H_4Br_6N_2 + CHBr_3 + H_2O$. Man gewinnt diesen Körper durch Ansäuern der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether. Er krystallisirt aus Wasser in grofsen Krystallen. Schmelzp.: 124°. Unzersetzt flüchtig. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in NH_3 und Bromoform. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° zerfällt er in NH_3 und eine Säure.

Bromdijodphloroglucin $C_6H_3BrJ_2O_3 = C_6HBrJ_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Tribromphloroglucin mit 15 Thln. Wasser und 1 Thl. KJ (BENEDIKT, SCHMIDT, *M.* 4, 605). — Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Trinitrosophloroglucin $C_6H_3N_3O_6 = C_6(NO)_3(OH)_3$. *Darstellung.* Zu einer

8—9° warmen Lösung von 10 g Phloroglucin in 30 ccm Wasser und 12 g Eisessig fügt man etwas Aether und dann eine koncentrirte, abgekühlte Lösung von 16 g Kaliumnitrit. Nach einer halben Stunde übersättigt man mit Aetzkali und fällt das neutrale Kaliumsalz durch Alkohol (BENEDIKT, *B.* 11, 1375). — Das freie Trinitrosophloroglucin erhält man durch Zerlegen des Bleisalzes mit Alkohol und Schwefelsäure. Es bildet warzig gruppirte Nadeln; löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether. — $K_3.C_6N_3O_6$. Grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnter Kalilauge, unlöslich in schwachem Alkohol. Explodirt beim Erhitzen über 130° oder beim Betupfen mit Schwefelsäure oder Salpetersäure. — Das Bleisalz, durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker bereitet, ist ein gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen zimmtbraun wird und beim Erhitzen äuſserst heftig explodirt.

Nitrophloroglucin $C_6H_5NO_5 = C_6H_2(NO_2)(OH)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phloroglucin mit schwacher Salpetersäure (HLASIWETZ, *A.* 119, 200). — Rothgelbe Schuppen oder Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

Trinitrophloroglucin $C_6H_3N_3O_9 + H_2O = C_6(NO_2)_3(OH)_3 + H_2O$. *Bildung.* Man trägt, in sehr kleinen Antheilen, Trinitrosophloroglucinkalium in ein Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und koncentrirter Schwefelsäure ein, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus (BENEDIKT, *B.* 11, 1376). — Gelbe, hexagonale Krystalle (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser, beginnt bei 130° zu sublimiren, schmilzt bei 158° und explodirt bei höherer Temperatur. Leicht löslich in heiſsem Wasser, Alkohol und Aether. Färbt stark gelb. — $KH_2.C_6N_3O_9 + H_2O$. Sehr feine schwefelgelbe Nadeln. — $K_2H.C_6N_3O_9$. Tiefgelbe Krystalle. — $K_3.C_6N_3O_9$. Orangerothe Nadeln. Alle drei Kaliumsalze sind in kaltem Wasser schwer löslich. — Das Baryumsalz bildet mikroskopische, gelbe Nadeln; es ist in siedendem Wasser unlöslich.

Phloroglucinsulfonsäure $C_6H_6SO_6 = C_6H_2(OH)_3.SO_3H$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von entwässertem Phloroglucin mit der theoretischen Menge $H_2S_2O_7$ (SCHIFF, *A.* 178, 191). — $C_6H_5SO_6.K$ (bei 100°). Lange, abgeplattete Nadeln (aus wässerigem Weingeist). — Das Ca- und Ba-Salz sind krystallisirbar und leicht löslich.

Anhydride. Beim Erwärmen von Phloroglucinsulfonsäure mit $POCl_3$ entstehen zwei Anhydride. Man wäscht das Produkt mit wasserfreiem Aether, dann mit Eiswasser und behandelt schlieſslich mit Wasser bei 50—60°. Hierbei geht das Hauptprodukt $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ in Lösung, während das zweite Anhydrid $C_{12}H_8S_2O_{10}$ ungelöst bleibt (SCHIFF).

Das **Anhydrid** $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ verhält sich ganz wie Gerbsäure. Es bildet ein gelbliches, amorphes Pulver, löst sich sehr leicht in Wasser und wird aus dieser Lösung durch Salzsäure, Salze u. s. w. ausgefällt. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren geht es in Phloroglucinsulfonsäure über.

Das **Anhydrid** $C_{12}H_8S_2O_{10}$ ist ein gelbes Pulver; es löst sich schwer in Wasser, Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Wasser in das Anhydrid $C_{12}H_{10}S_2O_{11}$ über.

Bei der Einwirkung von $H_2S_2O_7$ und dann von $POCl_3$ auf Phloroglucin beobachtete SCHIFF auch die Bildung eines **Anhydrides** $C_{24}H_{18}S_2O_{15}$.

Phloramin $C_6H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Phloroglucin in NH_3 oder beim Ueberleiten von NH_3 über Phloroglucin (HLASIWETZ, A. 119, 202). — *Darstellung.* Man löst (in einer Schale) 10 g Phloroglucin in 50 ccm Ammoniak und krystallisirt die nach einigen Stunden ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser um. — Sehr dünne, glimmerartig glänzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zersetzt sich bei 100° unter Abgabe von Wasser. Reducirt Silbersalze. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft schnell braun. Wird von Alkalien allmählich zersetzt. Beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure, deren (lösliches) Baryumsalz mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung giebt. — $C_6H_7NO_2.HCl + H_2O$. Nadeln oder blättchenförmige Krystalle. — $C_6H_7NO_2.HNO_3$ (bei 100°). Bronzefarbene Blättchen oder Nadeln. — $(C_6H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbliche Nadeln, löslich in Alkohol.

Phloreïn $C_{18}H_{11}NO_7$. *Darstellung.* Je 4 g wasserfreies Phloroglucin werden in 300 ccm entwässerten Aether gelöst und mit 4 ccm salpetriger Salpetersäure (Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,25 gesättigt mit den Dämpfen aus As_2O_3 und Salpetersäure) versetzt. Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Wasser gewaschen und dann, unter einer Aetherschicht, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Das gebildete Reduktionsprodukt zieht man mit Aether aus, verdunstet den Aether, löst den Rückstand in NH_3 und fällt die Lösung mit verdünnter Salzsäure (BENEDIKT, *A.* 178, 93). — Dunkelgrünes, metallglänzendes Pulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure mit tiefbrauner Farbe und in Alkalien mit Purpurfarbe. Wird, beim Erwärmen mit Salpetersäure, zu Oxalsäure oxydirt. Giebt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin. Wird von Zink und Schwefelsäure

in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das sich in Aether löst, an der Luft aber sofort wieder in Phloreïn übergeht.

Phloroglucintrioxim $C_6H_9N_3O_3 = \frac{CH_2.C(N.OH).CH_2}{C(N.OH).CH_2.C(N.OH)}$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. krystallisirtem Phloroglucin in 45 Thln. H_2O mit $1\frac{1}{2}$ Thln. salzsaurem Hydroxylamin und $1\frac{1}{2}$ Thln. K_2CO_3 und lässt das Gemisch, in einem verstöpselten Gefässe, im Dunkeln bei 0° 4—5 Tage lang stehen. Der nach den ersten 12 Stunden gebildete Niederschlag wird beseitigt. — Sandiges Krystallpulver. Färbt sich bei 140° schwarz und explodirt bei 155°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in $CHCl_3$ und Aceton. Löst sich in Alkalien und Säuren. Färbt einen mit HCl und Alkohol befeuchteten Fichtenspan, nach einiger Zeit, gelbroth.

4. **Oenoglucin** $C_6H_6O_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen des Farbstoffes aus dem Rothweine von CARIGNANE mit Aetzkali (GAUTIER, *Bl.* 33, 584). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Aehnelt dem Phloroglucin. Schmilzt (wasserfrei) bei 208,5°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Reducirt langsam FEHLING'sche Lösung. Wird nur von Bleiessig gefällt. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, rasch an der Luft ohne Rothfärbung. Bromwasser erzeugt einen gelblichweifsen Niederschlag. Giebt mit Eisenchlorid nur eine vorübergehende, schwache, violette Färbung.

5. **Phenoglucin** $C_6H_6O_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Phenol mit Natron (GAUTIER, *Bl.* 33, 585). — Grofse Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 200,5°. Sehr süfs. Giebt mit Eisenchlorid nur schwer eine schwache, violette Färbung.

2. Phenole $C_7H_8O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)_3$.

1. **Methylpyrogallol.** *Vorkommen.* Als Dimethyläther $CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$ im Buchentheerkreosot (HOFMANN, *B.* 12, 1371). — *Darstellung.* Der in Alkalien lösliche, bei 255—270° siedende Antheil des Buchenholzkreosotes wird mit Benzoylchlorid behandelt und die erhaltenen Benzoylverbindungen des Pyrogalloldimethyläthers, des Propylpyrogallol- und des Methylpyrogalloldimethyläthers, durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol, getrennt. Das Benzoylderivat wird durch Alkalien verseift und der Methylpyrogalloldimethyläther mit koncentrirter Salzsäure auf 150—160° erhitzt. — Krystalle. Schmelzp.: 129°. Sublimirt in kleinen Nadeln. Giebt mit Eisenvitriol dieselbe bläuliche Reaktion wie Pyrogallol.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_3 = CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 36°; Siedep.: 265° (HOFMANN).

Dibrommethylpyrogalloldimethyläther $C_9H_{10}Br_2O_3 = CH_3.C_6Br_2(OH)(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung des Dimethyläthers $C_9H_{12}O_3$ in CS_2 mit Brom. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126° (H.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **Phenol** $C_7H_8O_3$.

Dichlorderivat $C_7H_6Cl_2O_3$ — s. Trichlororcin S. 618.

3. Trioxyisoxylol $C_8H_{10}O_3 + H_2O = (CH_3)_2.C_6H(OH)_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von SO_2 in, mit Wasser übergossenes, Oxyisoxylochinon $(CH_3)_2.C_6H(OH).O_2$ (FITTIG, SIEPERMANN, *A.* 180, 37). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 88—90°; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 121—122°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in kaltem. Beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung geht Trioxyisoxylol gröfstentheils in ein dunkles Chinhydron über. Die wässerige Lösung färbt die Haut nach kurzer Zeit stark rothbraun. Giebt mit Bleizucker einen voluminösen, flockigen Niederschlag, der sich sehr leicht in verdünnter Essigsäure löst. Geht durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) sehr leicht in Trioxyisoxylol über. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Isoxylol.

Triacetat $C_{14}H_{16}O_6 = C_8H_7O_3(C_2H_3O)_3$. *Bildung.* Aus Trioxyisoxylol und Acetylchlorid (F., S.). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Unzersetzt sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure, sehr leicht in heifsem Alkohol, schwer in kaltem.

4. Propylpyrogallol $C_9H_{12}O_3 = C_3H_7.C_6H_2(OH)_3$. *Vorkommen.* Der Dimethyläther $C_9H_{10}(CH_3O)_2O$ ist in der bei 285° siedenden Portion des Buchenholzkreosotes enthalten. Wird derselbe mit koncentrirter Salzsäure auf 130° erhitzt, so zerfällt er in Methylchlorid und Propylpyrogallol (HOFMANN, *B.* 8, 67; 11, 329). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 79—80°. Sehr leicht löslich in Aether, äufserst leicht in Wasser und Alkohol. Die alkalische Lösung wird schnell dunkel. Die wässerige Lösung wird durch eine verdünnte Eisenvitriollösung indigblau gefärbt (PASTROVICH, *M.* 4, 184).

Methyläther $C_{10}H_{14}O_3 = C_3H_7.C_6H_2(OH)_2.OCH_3$. *Vorkommen.* Im Birkenrindentheer (PASTROVICH, *M.* 4, 182). — *Darstellung.* Man versetzt 1 Thl. der über 270° siedenden Antheile des Theers mit 8 Thln. heifser Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) und lässt erkalten. Der erhaltene Niederschlag wird abgepresst und in heifser Kalilauge (spec. Gew. = 1,03) gelöst. Man lässt in der Wärme krystallisiren und reinigt das ausgeschiedene Kalisalz, durch Umkrystallisiren, vom beigemengten Propylpyrogalloldimethyläther — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 290° (kor.); spec. Gew. = 1,0228 bei 15°. Riecht nach Rauch. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch einige Tropfen neutraler, alkoholischer Eisenchloridlösung intensiv blaugrün gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 140°, in CH_3Cl und Propylpyrogallol. — $C_{10}H_{12}O_3.K_2$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Aethers mit alkoholischem Kali dargestellt. Perlmutterglänzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol) (P.). Färbt sich an der Luft bald grau und endlich blauschwarz. Zersetzt sich beim Waschen mit Wasser oder Alkohol. — Die Salze der Erden sind schwer lösliche Niederschläge.

Dimethyläther (Pikamar) $C_{11}H_{16}O_3 = C_3H_7.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$. *Vorkommen.* Im Buchenholzkreosot (REICHENBACH, *A.* 8, 224; NIEDERIST, *M.* 5, 487). — Flüssig. Siedep.: 285° (HOFMANN, *B.* 8, 67); 153—158° bei 18 mm (N.). Bildet mit den Alkalien krystallinische Salze. Geht durch Oxydation in Dioxychinondimethyläther $C_6H_2(OCH_3)_2O_2$ über (H.). — $K.C_{11}H_{15}O_3$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol vom spec. Gew. = 0,82) (NIEDERIST).

Dimethylätheracetat $C_{13}H_{18}O_4 = C_3H_7.C_6H_2(C_2H_3O_2)(OCH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Dimethyläther und Essigsäureanhydrid (HOFMANN, *B.* 11, 331). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (BREZINA, *M.* 4, 492). Schmelzp.: 87°. Unlöslich in Wasser.

Methylätherdiacetat $C_{14}H_{18}O_5 = C_3H_7.C_6H_2(OCH_3)(OC_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen des Methyläthers mit Essigsäureanhydrid (PASTROVICH, *M.* 4, 185). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82,5—83°.

Dibrodimethyläther $C_{11}H_{14}Br_2O_3$. Bei 108—109° schmelzende Krystalle (H.).

Dibromdimethylätheracetat $C_{13}H_{16}Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln des Dimethylätheracetats mit Brom (HOFMANN, *B.* 11, 331). — Trimetrische Tafeln (aus Alkohol) (BREZINA, *M.* 4, 492). Schmelzp.: 101,5—102,5°.

Dibrommethylätherdiacetat $C_{14}H_{16}Br_2O_5 = C_3H_7.C_6Br_2(OCH_3)(OC_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Methylätherdiacetates mit Brom (PASTROVICH, *M.* 4, 185). — Nadeln oder Warzen. Schmelzp.: 79°.

B. Phenol $C_nH_{2n-8}O_3$.

Asaron $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CH:CH.CH_3$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Asarum europaeum (GRÄGER). — *Darstellung.* Man destillirt die Wurzel mit Wasser (SCHMIDT, *A.* 53, 156). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 59°; Siedep.: 296° (BUTLEROW, RIZZA, *B.* 17, 1159; *Ж.* 19, 1); Schmelzp.: 61° (POLECK, *B.* 17, 1415; spec. Gew. = 1,165 bei 18°. Etwas löslich in siedendem Wasser, leicht in Ligroïn, Alkohol, Aether, CCl_4 und Essigsäure. Nimmt direkt Brom auf. Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Beim Erhitzen mit HJ wird CH_3J gebildet. Mit $KMnO_4$ entstehen: CO_2, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure (POLECK), ein Aldehyd $(CH_3O)_3.C_6H_2.CHO$ und eine Säure $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO_2H$ (BUTLEROW, RIZZA). Beim Glühen mit Zinkstaub wird etwas Benzol gebildet.

Bromid $C_{12}H_{16}Br_2O_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von Asaron in CCl_4 mit Brom (BUTLEROW, RIZZA, *B.* 17, 1160). — Krystallinisch.

C. Phenol $C_nH_{2n-12}O_3$.

Trioxynaphtalin $C_{10}H_8O_3 = C_{10}H_5(OH)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Oxy-α-Naphtochinon $C_{10}H_5(OH)O_2$ mit Zinn und Salzsäure (GRAEBE, LUDWIG, *A.* 154, 324). — Gelbe Nadeln (aus Aether). Löst sich in Wasser schwerer als in Alkohol und Aether. Aufserordentlich leicht oxydirbar; wirkt daher stark reducirend. Absorbirt, in alkalischer Lösung, lebhaft Sauerstoff und geht dabei in Oxynaphtochinon über.

Hydrojuglon $C_{10}H_8O_3$ s. Juglon (α-Oxy-α-Naphtochinon) $C_{10}H_6O_3$.

D. Phenole $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Triphenolmethan (Leukaurin) $C_{19}H_{16}O_3 = CH(C_6H_4.OH)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Triphenolcarbinol (Aurin) $OH.C(C_6H_4.OH)_3$ mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit Zinkstaub und Essigsäure (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 286). — Farblose Prismen (aus Essigsäure). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. Färbt sich rasch an der Luft. Die Lösung in Alkalien färbt sich, auf Zusatz von rothem Blutlaugensalz, tief roth, ohne dass dabei Aurin gebildet wird (vgl. ZULKOWSKY, *A.* 194, 136). Mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht ein amorpher, hellrother Körper $C_{19}H_{14}O_4$ (ZULKOWSKY, *A.* 202, 198).

Triacetat $C_{25}H_{22}O_6 = (C_2H_3O_2)_3.C_{19}H_{13}$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Leukaurin mit Acetylchlorid (DALE, SCHORLEMMER) oder mit Essigsäureanhydrid (CARO, GRAEBE. *B.* 11, 1117; ZULKOWSKY, *A.* 202, 197). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 138—139° (C., G.). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

2. Diphenolkresolmethan (Leukorosolsäure) $C_{20}H_{18}O_3 = OH.C_6H_3(CH_3).CH(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von Rosolsäure $C_{20}H_{14}O(OH)_2$ mit Zinkstaub (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 198). — Säulenförmige Krystalle oder Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich farblos in Alkalien. Giebt, bei der Oxydation durch Eisenchlorid, keine Rosolsäure.

Triacetat $C_{26}H_{24}O_6 = (C_2H_3O_2)_3.C_{20}H_{15}$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149° (GRAEBE, CARO). Unlöslich in Wasser; ziemlich reichlich löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem. — Entsteht auch beim Erhitzen von Rosolsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150—200°.

Tetrabromleukorosolsäure $C_{20}H_{14}Br_4O_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Tetrabromrosolsäure mit Zinkstaub und Natronlauge (GRAEBE, CARO). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol.

IX. Phenole mit vier Atomen Sauerstoff.

A. Phenole $C_nH_{2n-6}O_4$.

Tetraoxybenzol $C_6H_6O_4 = C_6H_2(OH)_4$.

1. s-**Tetraoxybenzol** (OH : OH : OH : OH = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Man löst Tetraoxyterephtalsäurediäthylester in verdünnter Natronlauge, lässt längere Zeit stehen und giefst dann in die filtrirte Lösung, unter Kühlung, mäfsig konzentrirte Schwefelsäure (LÖWY, *B.* 19, 2391). $C_8H_6O_8 = C_6H_6O_4 + 2CO_2$. — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 148°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Wird durch Eisenchlorid oder durch Stehen der alkalischen Lösung an der Luft theilweise zu Dioxychinon oxydirt. Giebt mit Zinnsalzen eine bald verschwindende, rothe Färbung. — $Mg(C_6H_5O_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Eine wässerige oder ammoniakalische Lösung von Tetraoxybenzol giebt mit $MgSO_4$, langsam in der Kälte, sofort beim Kochen einen undeutlich krystallinischen Niederschlag.

2. **Tetraoxybenzol.** Die Stammsubstanz der nachfolgenden Tetraoxybenzolderivate ist noch nicht bekannt.

Dimethyläther $C_8H_{10}O_4 = (OH)_2C_6H_2(OCH_3)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion des Chinons $C_6H_2(OCH_3)_2O_2$ [Oxydationsprodukt von Propylpyrogalloldimethyläther $C_3H_7.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$] (HOFMANN, *B.* 8, 67; *B.* 11, 332). — Nadeln. Schmelzp.: 160°. Geht durch Oxydation glatt in das Chinon $C_8H_8O_4$ über.

Acetylderivat. *Bildung.* Beim Behandeln des obigen Dimethyläthers mit Essigsäure entsteht ein bei 132—133° schmelzendes, krystallisirtes Acetylderivat, das sich in koncentrirter Schwefelsäure mit laubgrüner Farbe löst. — Wirkt Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf den Dimethyläther ein, so resultirt ebenfalls ein krystallisirtes Acetylderivat, das aber bei 128° schmilzt und sich in koncentrirter Schwefelsäure nicht mit grüner Farbe löst (HOFMANN, *B.* 11, 333).

Dimethylätherdibenzoat $C_{22}H_{18}O_6 = C_6H_2(OCH_3)_2(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus dem Dimethyläther und Benzoylchlorid (HOFMANN). — Schmelzp.: 245°. In Alkohol äufserst schwer löslich.

Dichlortetraoxybenzol (Hydrochloranilsäure) $C_6H_4Cl_2O_4 = C_6Cl_2(OH)_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloranilsäure $C_6Cl_2O_2(OH)_2$ mit wässeriger, schwefliger Säure auf 100° oder beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam und Salzsäure oder besser mit Zinn und Salzsäure (KOCH, *Z.* 1868, 203; GRAEBE, *A.* 146, 32). — Die freie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie geht an feuchter Luft oder durch Oxydationsmittel in Chloranilsäure über. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure. Reducirt Silberlösungen. Wird von konc. H_2SO_4 zersetzt. Giebt mit PCl_5 das Chlorid $C_6Cl_4H_2O_2 = C_6Cl_2(OH)_2.Cl_2$ (?), das sich in Wasser löst, in Nadeln krystallisirt und durch Wasser oder Alkohol sehr langsam in Chloranilsäure übergeht. Es ist isomer mit Tetrachlorhydrochinon.

Tetracetat $C_{14}H_{12}Cl_2O_8 = C_6Cl_2(C_2H_3O_2)_4$. *Bildung.* Aus Hydrochloranilsäure und Acetylchlorid bei 100° (GRAEBE). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Sehr beständig. Wird von Oxydationsmitteln nicht angegriffen. Kochende Kalilauge zersetzt es langsam in chloranilsaures und essigsaures Kalium.

Nitroamidotetraoxybenzol $(OH)_4.C_6(NH_2)(NO_2)$ s. Chinon $C_6H_4O_2$.

Diamidotetraoxybenzol s. Chinon.

Tetraoxybenzoldisulfonsäure $C_6(OH)_4(SO_3H)_2$ s. Hydroeuthiochronsäure S. 612.

B. Phenol $C_nH_{2n-8}O_4$.

Naphtenalkohol $C_{10}H_{12}O_4 = C_{10}H_8(OH)_4$ s. Naphtalin S. 138.

C. Phenole $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Phenole $C_{12}H_{10}O_4$.

1. **Dibrenzkatechin** $(OH)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen des Kaliumsalzes der α-Diphenyldisulfonsäure $C_{12}H_8(HSO_3)_2$ mit überschüssigem Aetzkali (BARTH, SCHREDER, *B.* 11, 1336). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 84°. Sublimirbar. Sehr leicht zersetzbar. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine hellgrüne Färbung, die auf Zusatz von sehr wenig einer verdünnten Sodalösung dunkelblau, dann violett und endlich durch mehr Sodalösung roth wird. (Empfindliche Reaktion).

2. **Diresorcin** $C_{12}H_{10}O_4 + 2H_2O = (OH)_2C_6H_3.C_3H_3(OH)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Resorcin oder Phenol mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 503). — *Darstellung.* Man schmilzt Resorcin mit überschüssigem Natron, bis alles Resorcin zersetzt ist, zerlegt dann die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand mit 7—8 Thln. Wasser gekocht. Man lässt die Lösung auf 30° erkalten, filtrirt und krystallisirt das anschiefsende Diresorcin wiederholt aus Wasser um (BENEDIKT, *M.* 1, 355; 5, 177). — Krystallpulver oder lange, flache Nadeln. Schmilzt bei 310° (BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 178). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in kaltem, fast unlöslich in Eisessig. Giebt mit Eisenchlorid eine nicht sehr intensive, blaue Färbung. Wird nicht durch Bleiacetat, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Färbt sich mit Vitriolöl intensiv citronengelb. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenyl.

Tetráthyláther $C_{20}H_{26}O_4 = C_{12}H_6O_4(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Aus Diresorcin, KOH und C_2H_5J (PUKALL, *B.* 20, 1143). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether.

Tetracetat $C_{20}H_{18}O_8 = C_{12}H_6(C_2H_3O_2)_4$. *Darstellung.* Aus Diresorcin, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 178). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°.

Hexabromdiresorcin $C_{12}Br_6(OH)_4$. *Bildung.* Beim Eintragen einer ätherischen Bromlösung in eine ätherische Lösung von Diresorcin (BENEDIKT, *M.* 1, 355). — Körner; unlöslich in Eisessig.

Tetracetat $C_{20}H_{12}Br_6O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{12}Br_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von $C_{12}Br_6(OH)_4$ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BENEDIKT, *M.* 1, 356). — Krystalle. Schmelzp.: 259°. Fast unlöslich in Alkohol.

Dekabromdiresorcin $C_{12}Br_{10}O_4$. *Bildung.* Beim Vermischen einer Lösung von 20 g Diresorcin in Kalilauge und 4 l Wasser mit einer Lösung von 110 g Brom in 1 l rauchender Salzsäure (BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 179). Der nach 24 Stunden abfiltrirte Niederschlag wird mit $CHCl_3$ ausgekocht. — Krystalle. Zersetzt sich beim Liegen an

der Luft. Verliert bei 185° 4 Atome Brom. Wird von schwefliger Säure zu Hexabromdiresorcin reducirt.

Hexanitrodiresorsin $C_{12}H_4N_6O_{16} = C_{12}(NO_2)_6(OH)_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Tetracetyldiresorcin mit rauchender Salpetersäure (BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 178). — Gelbe, glänzende Krystalle. Verpufft bei etwa 230°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

3. **β-Diresorcin** $(OH)_2C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$. **Tetrabromdiresorcin** $C_{12}H_2Br_4(OH)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von, mit CS_2 übergossenem, Tribromresochinon $C_6HBr_3O_2$ mit Schwefelwasserstoffgas (BENEDIKT, *M.* 1, 352) oder mit Zinn und Salzsäure (BENEDIKT, *B.* 11, 2170). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Bräunt sich oberhalb 230° und zersetzt sich, unter theilweiser Zersetzung, bei etwa 280°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Diresorcin über, das beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl liefert. Löst sich unzersetzt in verdünnter Kalilauge.

Tetracetat $C_{20}H_{14}Br_4O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{12}H_2Br_4$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetrabromdiresorcin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BENEDIKT, *M.* 1, 353). — Kurze Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

α-Tetranitrodiresorcin s. S. 596.

4. **Dihydrochinon** $(OH)_2.C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natron (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 600). Das Filtrat vom Bleiniederschlage des Oxyhydrochinons (s. Darstellung von Oxyhydrochinon S. 648) wird mit Bleiessig ausgefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. — Blättchen. Schmilzt bei 237° unter Bräunung. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in Wasser. Schmeckt stark süfs. Wird durch wenig Eisenchlorid roth gefärbt; überschüssiges Eisenchlorid erzeugt Dichinhydron $C_{12}H_8O_4$ und dann Dichinon $C_{12}H_6O_4$.

Diamidodihydrochinon-Tetramethyläther $C_{16}H_{20}N_2O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NH_2).C_6H_2(NH_2)(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von Hydrazohydrochinontetramethyläther mit Salzsäure (BÄSSLER, *B.* 17, 2126). — *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Azohydrochinondimethyläther in 100 ccm Alkohol mit 100 ccm einer Zinnchlorürlösung (200 g Sn in 1 l koncentrirter Salzsäure) und einigen Tropfen Vitriolöl, lässt mehrere Stunden stehen, giebt dann Wasser und HCl bis zu völliger Klärung hinzu und fällt mit Natronlauge. — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in CS_2, $CHCl_3$, heifsem Benzol und siedendem Alkohol. — $C_{16}H_{20}N_2O_4.2HCl$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in koncentrirter Salzsäure. — $C_{16}H_{20}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Gelber Niederschlag, der sich an der Luft rasch bräunt.

Teträthyläther $C_{20}H_{28}N_2O_4 = [(C_2H_5O)_2.C_6H_2(NH_2)-]_2$. *Bildung.* Aus Hydrazohydrochinonteträthyläther und Salzsäure (NIETZKI, *A.* 215, 147). — Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 129°. Die wässerige Lösung giebt mit Oxydationsmitteln einen metallschimmernden Niederschlag. — $C_{20}H_{28}N_2O_4.2HCl$. Lange Nadeln. — $C_{20}H_{28}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Diacetamidodihydrochinon-Tetramethyläther $C_{20}H_{24}N_2O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NH.C_2H_3O).C_6H_2(NH.C_2H_3O)(OCH_3)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Diamidodihydrochinontetramethyläther mit Essigsäureanhydrid (BÄSSLER, *B.* 17, 2128). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 251°. Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in warmem Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Tetramethyläther des Tetroxydiphenylendiphenyldithioharnstoffes $C_{30}H_{30}N_4S_2O_4 = \begin{matrix}(CH_3O)_2.C_6H_2.NH.CS.NH.C_6H_5 \\ (CH_3O)_2.C_6H_2.NH.CS.NH.C_6H_5\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Tetramethyläthers des Diamidodihydrochinons mit Phenylsenföl auf 60° (BÄSSLER, *B.* 17, 2128). — Flocken. Schmelzp.: 184°. Fast unlöslich in Ligroïn, löslich in heifsem Alkohol und Benzol.

Dichinhydron $C_{12}H_8O_4$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer nicht allzu koncentrirten Eisenchloridlösung in eine kalte, verdünnte wässerige Lösung von Dihydrochinon (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 602). Die ausgefällten Krystalle werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Dunkelblaugrüne, metallglänzende Nadeln. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether mit rother Farbe. Wird durch SO_2 sofort reducirt.

Dichinon $C_{12}H_6O_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen, koncentrirten, wässerigen Lösung von Dihydrochinon mit überschüssigem Eisenchlorid (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 603). — Strohgelbe, haarfeine Nadeln. Schmilzt nicht unzersetzt bei 186—187°. Lässt sich nicht unzersetzt aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiren.

5. **Sappanin** $C_{12}H_6(OH)_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Resorcin und etwas Brenzkatechin, beim Schmelzen des Sappanholzextraktes mit (3 Thln.) Natron (SCHREDER, *B.* 5, 572). — Grofse Blättchen (aus heifsem Wasser). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkel kirschroth und durch unterchlorigsaures Alkali dunkel grasgrün gefärbt. Verliert bei 100° das Krystallwasser, schmilzt bei höherer Temperatur und destillirt fast unzersetzt. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, in der Wärme. Wird von Salpetersäure leicht in Trinitroresorcin übergeführt. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenyl (BARTH, SCHREDER).

Tetracetat $C_{20}H_{18}O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{12}H_6$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser (SCHREDER, *B.* 5, 574).

Pentabromsappanin $C_{12}H_5Br_5O_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Sappanin mit Brom (BENEDIKT, *M.* 1, 356). — Braune Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Eisessig.

6. **Dichlordibromtetraoxydiphenyl** $(OH)_2.C_6HClBr.C_6HClBr(OH)_2$ s. S. 590.

2. **Tetraoxydiphenylmethan** $C_{13}H_{12}O_4 = CH_2[C_6H_3(OH)_2]_2$ (?). *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Schmelzen von Orcin mit 6 Thln. Natron (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 646). — Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bräunt sich bei 260°, ohne zu schmelzen. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

D. Phenol $C_nH_{2n-22}O_4$.

Tetraoxytriphenylmethan $C_{19}H_{16}O_4 = [(OH)_2.C_6H_3]_2.CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Resorcinbenzeïn und $C_6H_5.C(OH)[C_6H_3(OH)_2]_2$ mit Zink und Salzsäure (DÖBNER, *A.* 217, 235). $C_{19}H_{16}O_5 + H_2 = C_{19}H_{16}O_4 + H_2O$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird durch Oxydationsmittel sehr leicht wieder in Resorcinbenzeïn übergeführt.

E. Phenol $C_nH_{2n-26}O_4$.

Dinaphtyldihydrochinon $C_{20}H_{14}O_4 = C_{20}H_{10}(OH)_4$ (?) s. Chinone.

F. Phenole $C_nH_{2n-30}O_4$.

Phenole $C_{26}H_{22}O_4$.

1. **Tetraoxytetraphenyläthan** $C_{26}H_{18}(OH)_4$. *Bildung.* Beim Schmelzen der Tetraphenyläthantetrasulfonsäure mit Kali (ENGLER, *B.* 11, 930). — Schuppenförmige Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 248°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **Tetraphenoläthan** (Dioxybenzhydrol) $(C_6H_4.OH)_2.CH.CH(C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln einer wässerigen Lösung von Dioxybenzophenon $(C_6H_4.OH)_2.CO$ mit Natriumamalgum entsteht ein äufserst leicht veränderlicher Körper $(C_6H_4.OH)_2.C:C(C_6H_4.OH)_2$ (?), welcher aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, als röthliches Harz gefällt wird. Kocht man denselben mit Zinkstaub und Kalilauge, so entsteht Tetraphenoläthan, das aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, harzartig gefällt wird (BAEYER, *A.* 202, 133).

Tetracetat $C_{34}H_{30}O_8 = (C_2H_3O_2)_4.C_{26}H_{18}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetraphenoläthan mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Hantelförmige Krystallaggregate (aus Alkohol). Verkohlt beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Benzol und heifsem Alkohol, schwer in Aether. Löslich in Vitriolöl mit dunkelrother Farbe. Wird beim Kochen mit Kali zerlegt.

G. Phenol $C_nH_{2n-32}O_4$.

Tetraoxytetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}O_4 = C_{26}H_{16}(OH)_4$. *Bildung.* Beim Schmelzen des Baryumsalzes der Tetraphenyläthylentetrasulfonsäure mit (3 Thln.) Kali (BEHR, *B.*

5, 278). — Blättchen (aus Essigsäure). Schmilzt nicht bei 300°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird in diesen Lösungen leicht oxydirt.

Verbindung $C_{26}H_{18}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O = (OH.C_6H_4)_2.C_2\left\langle\begin{matrix}C_6H_4.O \\ \vdots \\ C_6H_4.O\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Durch Versetzen einer essigsauren Lösung von Tetraoxytetraphenyläthylen mit einer Lösung von Eisenchlorid in Eisessig (BEHR). — Grüne, metallglänzende Krystalle. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol, wenig in Alkohol. Löslich in Alkalien mit intensiv blaugrüner Farbe. Wird durch Zinkstaub und Kalilauge leicht reducirt.

X. Phenole mit sechs Atomen Sauerstoff.

A. Phenol $C_nH_{2n-6}O_6$.

Hexaoxybenzol $C_6H_6O_6 = C_6(OH)_6$. *Bildung.* Beim Eintragen von Trichinoyl $C_6H_{16}O_{14}$ in salzsaure Zinnchlorürlösung (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 505). Man fällt die Lösung durch HCl, löst den Niederschlag in heifsem Wasser, unter Zusatz von $SnCl_2$, und fällt die Lösung durch Salzsäuregas. Das Kohlenoxydkalium $(COK)_x$ (Bd. I, S. 502) ist als das Kaliumsalz des Hexaoxybenzols aufzufassen. Beim Behandeln der frisch bereiteten Verbindung mit verdünnter Salzsäure wird freies Hexaoxybenzol abgeschieden (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 1836). — Lange Nadeln. Färbt sich bei 200° dunkelgrau, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Die Lösungen färben sich an der Luft rasch rothviolett. Wird durch Eisenchlorid vorübergehend violett gefärbt. Reducirt kalte Silberlösung sofort. Oxydirt sich, in Gegenwart von Soda, rasch an der Luft zu Tetraoxychinon. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt Trichinoyl $C_6H_{16}O_{14}$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Benzol und Diphenyl.

Hexacetylderivat $C_{18}H_{18}O_{12} = C_6(O.C_2H_3O)_6$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hexaoxybenzol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 507). Aus Kohlenoxydkalium und Essigsäureanhydrid (N., B., *B.* 18, 1836). — Krystallisirt aus Eisessig in kleinen, essigsäurehaltigen Prismen, die bei 150° die Essigsäure verlieren und dann bei 203° schmelzen. Das freie Hexacetylderivat ist fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Es löst sich schwer in siedendem Eisessig.

B. Phenole $C_nH_{2n-14}O_6$.

Phenole $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_4(OH)_6$.

1. α-**Hexaoxydiphenyl** $(OH)_3.C_6H_2.C_6H_2(OH)_3$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen von je 2 g Hydrocörulignon mit dem sechsfachen Volumen Salzsäure auf 180—200° (LIEBERMANN, *A.* 169, 239). Der gebildete Niederschlag wird abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt. Das im Filtrat und den Waschwässern enthaltene Hexaoxydiphenyl wird durch Schütteln mit Aether ausgezogen. — Silberglänzende Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in verdünnter Kalilauge mit blauvioletter Farbe. Giebt mit Barytwasser einen weifsen, sofort blau werdenden Niederschlag. Bleizucker giebt einen grünen, sehr bald schwarz werdenden Niederschlag, und Eisenchlorid einen mifsfarbig blaugrauen Niederschlag. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Diphenyl. Alkoholisches Jod oxydirt zu Tetraoxydiphenochinon $C_{12}H_8O_6$ (S. 659).

Trimethyläther $C_{15}H_{16}O_6 = (CH_3O)_3.C_{12}H_4(OH)_3$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Cörulignon oder Hydrocörulignon mit Vitriolöl und Fällen des Gemisches mit Wasser (E. FISCHER, *B.* 8, 158). — Krystallinisch; braun. Wenig löslich in kaltem Wasser; leichter in heifsem und ebenso in Aether, Benzol und Ligroin, sehr leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien und Erden mit dunkelgrüner Farbe. — $K_2.C_{15}H_{14}O_6 + 2H_2O$. Dunkelgrün, sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $Ba.C_{15}H_{14}O_6$. Grün; ziemlich schwer löslich in Wasser, gar nicht in absolutem Alkohol.

Tetramethyläther (Hydrocörulignon) $C_{16}H_{18}O_6 = (CH_3O)_4.C_{12}H_4(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cörulignon mit Schwefelammonium, Natriumamalgam, Zink und Salzsäure oder auch beim Kochen desselben mit koncentrirter Kalilauge (LIEBERMANN, *A.* 169, 226). — *Darstellung.* Man leitet H_2S durch, in kochendem Wasser, suspendirtes Cörulignon, oder man kocht Cörulignon mit Salzsäure und Zinkstaub. — Monokline

Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, fast gar nicht in CS_2; ziemlich löslich in kochendem Alkohol und Benzol. Nicht unzersetzt flüchtig. Wird durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid, CrO_3 . . .) sofort in Cörulignon übergeführt; reducirt Silberlösung schon in der Kälte. Alkoholische Lösungen von Hydrocörulignon scheiden, bei längerem Stehen an der Luft, Cörulignon ab. Koncentrirte Schwefelsäure eliminirt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Methylgruppen. $C_{12}H_4(OH)_2(OCH_3)_4 + H_2O = C_{12}H_4(OH)_3(OCH_3)_3 + CH_3.OH$. — $Na_2.C_{16}H_{16}O_6$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Hydrocörulignonlösung mit Natriumäthylat. — Gelbliche Flocken, die im Exsicator krystallinisch werden (LIEBERMANN). — $K_2.C_{16}H_{16}O_6 + 4H_2O$. Durch Aufkochen von Hydrocörulignon mit starker, wässeriger Kalilauge (EWALD, *B.* 11, 1623). — Goldgelbe, lange Blättchen.

Hexamethyläther $C_{18}H_{22}O_6 = C_{12}H_4(OCH_3)_6$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Hydrocörulignonkalium mit 1½ Thln. methylschwefelsaurem Kalium und wenig Holzgeist auf 140° (EWALD). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Tetraäthyläther (Hydroäthylcedriret) $C_{20}H_{26}O_6 = (OH)_2.C_{12}H_4(OC_2H_5)_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Aethylcörulignon mit SO_2 (HOFMANN, *B.* 11, 802). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 176°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Tetramethylätherdiacetat $C_{20}H_{22}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_4(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Aus Hydrocörulignon und Essigsäureanhydrid bei 170° (LIEBERMANN). Entsteht auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cörulignon. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—225°. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

Trimethyläthertriacetat $C_{21}H_{22}O_9 = (CH_3O)_3.C_{12}H_4(C_2H_3O_2)_3$. LIEBERMANN stellte diesen Körper aus dem Einwirkungsprodukt $C_{15}H_{14}O_6$ (oder $C_{15}H_{16}O_6$ = Hexaoxydiphenyltrimethyläther?) von Schwefelsäure auf Cörulignon dar.

Hexacetat $C_{24}H_{22}O_{12} = (C_2H_3O_2)_6.C_{12}H_4$. *Darstellung.* Aus Hexaoxydiphenyl und Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN). — Säulen. Schmelzp.: 145°.

Hexapropionat $C_{30}H_{34}O_{12} = (C_3H_5O_2)_6.C_{12}H_4$. Nadeln (aus Aether) (LIEBERMANN).

Dichlorhexaoxydiphenyltetramethyläther (Dichlorhydrocörulignon) $C_{16}H_{16}Cl_2O_6 = (OH)_2.C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Durch Kochen des korrespondirenden Diacetylderivates (s. unten) mit alkoholischem Kali (HAYDUCK, *B.* 9, 929). — Kleine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol. — $K_2.C_{16}H_{14}Cl_2O_6$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in kaltem Alkohol. — $Ba.C_{16}H_{14}Cl_2O_6$. Weifser, amorpher Niederschlag.

Hexamethyläther $C_{18}H_{20}Cl_2O_6 = C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_6$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer eisessigsauren Lösung von Hexaoxydiphenylhexamethyläther mit Chlorwasser (EWALD, *B.* 11, 1624). — Nadeln (aus Alkohol).

Tetramethylätherdiacetat $C_{20}H_{20}Cl_2O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_2Cl_2(OCH_3)_4$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Cörulignondiacetat mit PCl_5 (HAYDUCK). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°.

Dibromhexaoxydiphenyltetramethyläther (Dibromhydrocörulignon) $C_{16}H_{16}Br_2O_6 = C_{12}H_2Br_2(OH)_2(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Durch Kochen des Diacetylderivates (s. u.) mit alkoholischem Kali (HAYDUCK). — Prismen. Schmelzp.: 262°. Schwer löslich in Benzol und siedendem Alkohol.

Hexamethyläther $C_{18}H_{20}Br_2O_6 = C_{12}H_2Br_2(OCH_3)_6$. *Darstellung.* Wie bei der entsprechenden Dichlorverbindung (EWALD). — Nadeln. Schmelzp.: 138—140°. Löslich in Vitriolöl mit blauer Farbe.

Tetramethylätherdiacetat $C_{20}H_{20}Br_2O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_{12}H_2Br_2(OCH_3)_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Cörulignondiacetat mit Brom (HAYDUCK). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°.

Tetrabromhexaoxydiphenyltetramethyläther (Tetrabromhydrocörulignon). *Darstellung.* Wie bei Dibromhydrocörulignon (HAYDUCK). — Nadeln. Schmelzp.: 217—218°.

Tetraoxydiphenochinon $C_{12}H_8O_6 = (OH)_4.C_{12}H_4\langle{}^{O}_{O}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Hexaoxydiphenyl mit alkoholischer Jodlösung (LIEBERMANN, BUNG, *B.* 9, 1887). — Mikroskopische, blaue Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien mit blauer Farbe.

Dimethyläther $C_{14}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2.C_{12}H_4(OH)_2O_2$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von Cörulignon oder Hydrocörulignon mit Vitriolöl auf 100° (LIEBERMANN). — Amorphes, orangefarbenes Pulver. Löslich in Vitriolöl mit fuchsinrother Farbe.

Trimethyläther $C_{15}H_{14}O_6 = (CH_3O)_3.C_{12}H_4(OH)O_2$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Cörulignon mit Vitriolöl und Versetzen des Gemisches mit Wasser (LIEBER-

MANN). — Gelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit braunrother Farbe. Eisenchlorid bewirkt eine tief braunrothe Färbung, aber keinen Niederschlag. (Ist vielleicht Hexaoxydiphenyltrimethyläther).

Tetramethyläther (Cedriret, Cörulignon) $C_{16}H_{16}O_6 = \frac{(CH_3O)_2.C_6H_2.O}{(CH_3O)_2.C_6H_2.O}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Pyrogalloldimethyläther (im Holzessig aus Buchen- und Birkenholz vorkommend) mit $K_2Cr_2O_7$. Entsteht auch bei der Oxydation dieses Aethers durch Eisenchlorid, Chlor, Jod, Salpetersäure (HOFMANN, *B.* 11, 335). Lässt sich daher sehr leicht durch Versetzen von roher Holzessigsäure mit $K_2Cr_2O_7$ darstellen (LIEBERMANN, *A.* 169, 231). Das nach einigen Tagen abgeschiedene Cörulignon löst man, bei höchstens 30°, in Phenol und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol. — Dunkelstahlblaue Nadeln. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; löslich in Phenol. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv kornblumenblauer Farbe (charakteristisch); auf Zusatz von Wasser fällt aber nicht unverändertes Cörulignon aus, sondern methylärmere Körper [$C_{12}H_5O_3(OCH_3)_3$, $C_{12}H_6O_4(OCH_3)_2$]. Alkalien wirken schon bei gelindem Erwärmen zersetzend ein; mit koncentrirter Kalilauge entsteht hierbei Hydrocörulignon. Schwache Oxydationsmittel wirken nicht ein; koncentrirte Chromsäurelösung zerstört Cörulignon mit grofser Heftigkeit. Salpetersäure erzeugt schliefslich Oxalsäure. Reduktionsmittel [Natriumamalgam, $(NH_4)_2S$, Zinkstaub und Natronlauge, Zinkstaub und HCl] bewirken Umwandlung in Hydrocörulignon.

Teträthyläther (Aethylcörulignon, Aethylcedriret) $C_{20}H_{24}O_6 = C_{12}H_4O_2(OC_2H_5)_4$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pyrogalloldiäthyläther mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ (HOFMANN, *B.* 11, 801). — Goldgrünglänzende Prismen. Unlöslich in Aether. Löslich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe. Geht durch Reduktion in Hydroäthylcedriret über.

Verbindung $C_{20}H_{24}O_6.HNO_3$. Scheidet sich beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Pyrogalloldiäthyläther in purpurfarbenen, wahrscheinlich wasserhaltigen, Nadeln ab (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 2, 215). — An der Luft werden die Nadeln dunkel und stahlblauglänzend. Löst sich in Wasser mit tiefbrauner Farbe, die Lösung scheidet aber sofort freies Aethylcedriret aus.

2. **β-Hexaoxydiphenyl** $C_{12}H_{10}O_6 = C_{12}H_4(OH)_6$. *Bildung.* Bei kurzem Schmelzen (10—12 Minuten lang) von Ellagsäure mit überschüssigem Kali (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1244). $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O = C_{12}H_{10}O_6 + 2CO_2$. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Nadeln. Schwärzt sich bei 250° und schmilzt bei höherer Temperatur. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. Schwer löslich in Aether, Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und kaltem Alkohol, leichter in kochendem Alkohol. Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von Kali intensiv blauviolett; die Färbung geht, an der Luft, in Blutroth und schliefslich in Gelbbraun über. Eisenchlorid giebt eine intensiv gelbbraune Färbung, die auf Zusatz von sehr wenig Soda blau und durch mehr Soda rothviolett wird. Eisenvitriol bewirkt eine blaue Färbung. Bleizucker erzeugt eine weifse, sehr schnell blau werdende Fällung; Barytwasser giebt einen schnell violett und dann braun werdenden Niederschlag. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl.

Das durch Kochen mit Essigsäureanhydrid dargestellte

Hex-(?)Acetylderivat krystallisirt in grofsen Prismen und schmilzt bei 170° (B., G.). Dasselbe wird von wässerigem Kali schwer, von alkoholischem rasch zerlegt.

3. **γ-Hexaoxydiphenyl** $C_{12}H_4(OH)_6$. *Bildung.* Entsteht, neben einer kleinen Menge von β-Hexaoxydiphenyl, beim Schmelzen von Ellagsäure mit 6 Thln. Natron (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1249). Wird von der isomeren Verbindung durch Krystallisiren aus Wasser getrennt, in welchem β-$C_{12}H_{10}O_6$ leichter löslich ist. Entsteht auch bei 2tägigem Behandeln von Ellagsäure mit Natriumamalgam (COBENZL, *M.* 1, 672). — Glänzende Nadeln. Schwärzt sich bei 230°. Ziemlich löslich in Alkohol, wenig in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Färbt sich, in wässeriger Lösung, mit Kalilauge blutroth: durch Schütteln oder Verdünnen ändert sich die Färbung, durch Braun, in dunkles Smaragdgrün um. Wenig Eisenchlorid bewirkt eine grüne, verblassende Färbung, die auf Zusatz von Soda höchst intensiv blauviolett und dann rothviolett wird. Eisenvitriol bewirkt eine blaue Färbung. Bleizucker giebt einen braunen Niederschlag. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl.

Hexaoxydiphenyläther $[C_{12}H_4(OH)_5]_2O$ — s. Hexaoxyanthrachinon.

4. **δ-Hexaoxydiphenyl.** *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natron (BARTH, SCHREDER, *M.* 5, 597). — *Darstellung.* Siehe Oxyhydrochinon (S. 648). Das Amylalkoholfiltrat von der Darstellung des Oxyhydro-

chinons wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Bleizucker gefällt. Den Niederschlag zerlegt man durch H_2S und schüttelt die Lösung 20—25 Mal mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand, zum Krystallisiren, unter die Luftpumpe über H_2SO_4 gestellt. — Blättchen. Schmilzt gegen 290° unter Schwärzung. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird im feuchten Zustande an der Luft äufserst rasch blau und dann fast schwarz. In der wässerigen Lösung bewirkt Eisenchlorid erst eine rothe Färbung und dann einen schmutzigblauen Niederschlag. Löst sich in Kali mit blutrother Farbe. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein bei 172° schmelzendes **Acetylderivat.**

XI. Phenole mit acht Atomen Sauerstoff.

Oktooxytriphenylmethan $C_{19}H_{16}O_8 = C_6H_3(OH)_2.CH[C_6H_2(OH)_3]_2$.

1. Pyrogallolderivat. **Methyläther** (Pyrogallolvanilleïn) $C_{20}H_{18}O_8 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH[C_6H_2(OH)_3]_2$. *Bildung.* Beim Vermischen von 1 Thl. Vanillin mit 1,67 Thln. Pyrogallol, 20 Thln. Weingeist (von 96%) und 50 Thln. konc. HCl (Etti, *M.* 3, 638). $C_8H_8O_3 + 2C_6H_6O_3 = C_{20}H_{18}O_8 + H_2O$. Man fügt nach einer ½ Stunde Wasser bis zur Trübung hinzu, lässt 24 Stunden stehen und reinigt dann die ausgeschiedenen Krystalle durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Wasser. — Farblose Krystalle, welche durch die Gegenwart einer Spur HCl hellblauviolett gefärbt werden. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in absolutem Alkohol. Geht, bei längerem Stehen über Vitriolöl, rasch bei 100—110° in das Anhydrid $C_{40}H_{34}O_{15}$ über.

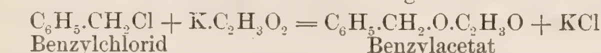
2. Phloroglucinderivat. **Methyläther** (Phloroglucinvanilleïn) $C_{20}H_{18}O_8 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH[C_6H_2(OH)_3]_2$. *Bildung.* Aus Phloroglucin, Vanillin, Alkohol und konc. HCl (Etti, *M.* 3, 640). — *Darstellung.* Wie bei Pyrogallolvanilleïn. — Gelblichweifse Krystalle, die durch konc. HCl intensiv roth gefärbt werden ohne wägbare Mengen HCl aufzunehmen. Löslichkeit wie bei Pyrogallolvanilleïn. Geht beim Stehen über Vitriolöl oder bei 100° in das braunrothe Anhydrid $C_{40}H_{34}O_{15}$ über.

XII. Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

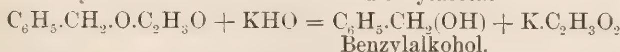
A. Alkohole $C_nH_{2n-6}O$.

Die aromatischen Alkohole sind isomer mit den Phenolen und unterscheiden sich von diesen in der Konstitution nur dadurch dass sie die HO-Gruppe in der Seitenkette enthalten. Einige von ihnen finden sich in der Natur (in Pflanzen). Sie lassen sich nach ähnlichen Reaktionen darstellen wie die Alkohole der Fettreihe:

1. Aus ihren Haloïdestern (den Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}, mit den Haloïden in der Seitenkette). Durch Kochen mit Kaliumacetat und Alkohol führt man die Haloïdester in Acetate über und zerlegt Letztere durch Alkali:

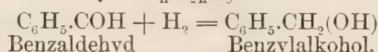


$$C_6H_5.CH_2Cl + K.C_2H_3O_2 = C_6H_5.CH_2.O.C_2H_3O + KCl$$
Benzylchlorid — Benzylacetat



$$C_6H_5.CH_2.O.C_2H_3O + KHO = C_6H_5.CH_2(OH) + K.C_2H_3O_2$$
Benzylalkohol.

2. Durch Reduktion der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ mit Natriumamalgam (und Wasser).



$$C_6H_5.COH + H_2 = C_6H_5.CH_2(OH)$$
Benzaldehyd — Benzylalkohol.

Auch bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Aldehyde entstehen aromatische Alkohole.



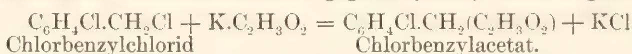
$$2C_6H_5.CHO + KHO = C_6H_5.CH_2.OH + C_6H_5.CO_2K$$
Benzaldehyd — Benzylalkohol — Kaliumbenzoat.

3. Durch Reduktion der (gemischten) Ketone $C_nH_{2n-8}O$ mit Wasser und Natriumamalgam entstehen sekundäre Alkohole. $C_6H_5.CO.CH_3 + H_2 = C_6H_5.CH(OH).CH_3$.

4. Aus Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ und Zinkalkylen entstehen sekundäre Alkohole, ganz wie aus den Aldehyden der Fettreihe.

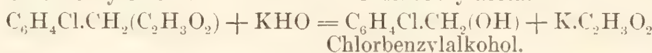
In ihrem allgemeinen Verhalten gleichen die aromatischen Alkohole den Fettalkoholen. Sie verbinden sich wie diese und unter denselben Bedingungen mit Säuren. Je nachdem das Hydroxyl an ein mehr oder weniger hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden ist, unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole. Natur und Anzahl der Seitenketten bewirken aufserdem zahlreiche Isomerien. Ein Alkohol C_8H_8O kann sein: $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$ oder $C_6H_5.CH(OH).CH_3$ und $CH_3.C_6H_4.CH_2.OH$. In letzterem Falle sind zwei Seitenketten vorhanden, und man hat daher die drei isomeren Formen o-, m-, p- des Alkohols zu unterscheiden. Die primären aromatischen Alkohole oxydiren sich regelmäfsig und gehen in die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ über. Abweichend ist nur das Verhalten der primären aromatischen Alkohole gegen koncentrirte Schwefelsäure. Sie liefern damit keine Aetherschwefelsäuren, wie die primären Fettalkohole, sondern scheiden harzige Kohlenwasserstoffe ab.

Die den aromatischen Verbindungen charakteristische Leichtigkeit der Bildung von Substitutionsprodukten wohnt auch den aromatischen Alkoholen inne. Eine direkte Einführung von Cl, Br, NO_2 in den Alkohol gelingt natürlich hier ebensowenig, wie bei den Fettalkoholen, weil Chlor, Salpetersäure u. s. w. zunächst oxydirend einwirken. Man erhält aber die substituirten Alkohole durch Austausch der Haloïde, in den entsprechenden Substitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe, gegen Hydroxyl nach folgendem Schema:



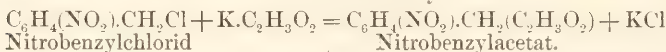
$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + K.C_2H_3O_2 = C_6H_4Cl.CH_2(C_2H_3O_2) + KCl$$

Chlorbenzylchlorid — Chlorbenzylacetat.



$$C_6H_4Cl.CH_2(C_2H_3O_2) + KHO = C_6H_4Cl.CH_2(OH) + K.C_2H_3O_2$$

Chlorbenzylalkohol.



$$C_6H_4(NO_2).CH_2Cl + K.C_2H_3O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2(C_2H_3O_2) + KCl$$

Nitrobenzylchlorid — Nitrobenzylacetat.

Natrium wirkt auf die zusammengesetzten Aether der aromatischen Alkohole ganz anders ein als auf die Ester der Fettalkohole. In letzterem Falle wird Alkohol abgeschieden, und das Säureradikal tritt in ein zweites Molekül des zusammengesetzten Aethers ein:



$$2CH_3.CO_2.C_2H_5 + Na = CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5ONa + H.$$

Bei den Estern der aromatischen Alkohole wird aber umgekehrt Säure abgeschieden, und das Alkoholradikal tritt in das Molekül des zusammengesetzten Aethers ein:



$$2CH_3.CO_2.CH_2.C_6H_5 + Na = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2.C_7H_7 + C_2H_3O_2Na + H.$$

1. Benzylalkohol $C_7H_8O = C_6H_5.CH_2.OH$. *Vorkommen.* Im Perubalsam, in geringer Menge (als „Peruvin") im freien Zustande, wesentlich aber an Benzoësäure gebunden und daneben auch an Zimmtsäure (KRAUT, *A.* 152, 129; vgl. SCHARLING, *A.* 97, 168; KRAUT, *A.* 107, 208; 109, 255; STRECKER, *J.* 1868, 566). An Zimmtsäure gebunden im flüssigen Storax (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 289). An Zimmtsäure und zum Theil auch an Benzoësäure gebunden im Tolubalsam (BUSSE, *B.* 9, 830). — *Bildung.* Beim Behandeln von Bittermandelöl mit alkoholischem Kali (CANNIZZARO, *A.* 88, 129) oder mit Natriumamalgam (FRIEDEL, *J.* 1862, 263). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige Lösung von Benzoësäure (HERRMANN, *A.* 132, 76). Beim Behandeln von Benzoylchlorid $C_6H_5.COCl$ mit Natriumamalgam und Salzsäuregas (LIPPMANN, *Z.* 1865, 700). Aus Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ durch Behandeln mit Kaliumacetat und Zerlegen des gebildeten Benzylacetates mit Kali (CANNIZZARO, *A.* 96, 246). Beim Erhitzen von Benzylchlorid mit 10 Thln. Wasser und 3 Thln. frisch gefälltem Bleioxyd auf 100° (LAUTH, GRIMAUX, *A.* 143, 81) oder bei längerem Kochen mit 30 Thln. Wasser (NIEDERIST, *A.* 196, 353). Bei mehrstündigem Kochen von Benzylchlorid mit 10procentiger Potaschelösung (MEUNIER, *Bl.* 38, 159). — *Darstellung.* Man erhitzt Perubalsam mit dem vierfachen Volumen Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) so lange, bis eine einzige klare Lösung entsteht. Man lässt erkalten, presst ab und destillirt den flüssigen Antheil anhaltend mit Wasser. Der meiste Benzylalkohol geht milchig über, den Rest gewinnt man aus dem wässerigen Destillat durch Ausschütteln mit Aether (KACHLER, *B.* 2, 514). 10 Thle. Bittermandelöl werden mit einer Lösung von 9 Thln. KOH in 10 Thln. Wasser bis zur Emulsionbildung geschüttelt, dann 1 Tag sich selbst überlassen und hierauf mit so viel Wasser versetzt, dass das ausgeschiedene Kaliumbenzoat eben gelöst ist. Man schüttelt nun mit Aether und destillirt die ätherische Lösung direkt, ohne sie vorher durch $CaCl_2$ zu entwässern (R. MEYER, *B.* 14, 2394). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206,5° (kor.); spec. Gew. = 1,0628 bei 0°; = 1,0507 bei 15,4° (KOPP, *A.* 94, 311). Siedep.: 204° (kor.); 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 4,0 Thle. Benzylalkohol (MEYER). Wird von ver-

dünnter Salpetersäure zu Bittermandelöl, von Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 140°, in Toluol über (GRAEBE, *B.* 8, 1055). Wasserentziehende Mittel (Schwefelsäure, P_2O_5, $ZnCl_2$ und auch Fluorbor) scheiden ein Harz $C_{14}H_{12}$ ab (CANNIZZARO, *A.* 92, 114). Borsäureanhydrid erzeugt bei 100—120° Benzyläther $(C_6H_5.CH_2O)_2O$ und bei höherer Temperatur das Harz $C_{14}H_{12}$ (CANNIZZARO). Chlorbor wirkt unter Salzsäureentwickelung ein; bei der Destillation des Produktes werden Benzylchlorid, Dibenzyl $(C_6H_5.CH_2)_2$ u. a. erhalten (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 396). Bei der Destillation mit alkoholischer Kalilösung werden Toluol und Benzoësäure gebildet (CANNIZZARO, *A.* 90, 253). $3C_7H_7.OH + KHO = 2C_7H_8 + K.C_7H_5O_2 + 2H_2O$. Benzylalkohol verbindet sich mit $CaCl_2$; namentlich beim Erwärmen scheidet sich die krystallinische Verbindung ab (MEYER).

Methylbenzyläther $C_8H_{10}O = C_6H_5.CH_2.OCH_3$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid, Kali und Holzgeist (SINTENIS, *A.* 161, 334). Aus Benzylsulfid, Methyljodid und Holzgeist (s. Benzylsulfid) (CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 23). — Flüssig. Siedep.: 167—168°. Spec. Gew. = 0,938—0,987 bei 19—20° (CAHOURS).

Aethylbenzyläther $C_9H_{12}O = C_6H_5.CH_2.OC_2H_5$. Siedep.: 185° (CANNIZZARO, *J.* 1856, 581). Chlor zerlegt den Aether, in der Kälte, in HCl, $C_2H_5.Cl$ und Bittermandelöl. Bei höherer Temperatur entstehen C_2H_5Cl und Benzoylchlorid. Wirkt das Chlor, in der Kälte, bei Gegenwart von Jod ein, so erhält man Aethyljodid und gechlorte Benzaldehyde (SINTENIS, *A.* 161, 331). Brom erzeugt in der Kälte: HBr, $C_2H_5.Br$, Bittermandelöl, Benzoylbromid und Benzylbromid $C_6H_5.CH_2Br$ (PATERNÒ, *B.* 5, 288). Zerfällt, beim Behandeln mit P_2O_5, in Aethylen und Anthracen $C_{14}H_{10}$.

Isobutylbenzyläther $C_{11}H_{16}O = C_6H_5.CH_2.OC_4H_9$. Siedep.: 208—211° (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3006).

Aethenylamidoximbenzyläther $C_9H_{12}N_2O = CH_3.C(NH_2):N.O.C_7H_7$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Aethenylamidoxim, unter starker Abkühlung, mit der Lösung von (2 Atomen) Natrium in absolutem Alkohol und Zusatz von (1 Mol.) Benzylchlorid (NORDMANN, *B.* 17, 2751). Man erwärmt das Gemisch 16—20 Stunden lang auf dem Wasserbade und verdunstet dann die vom NaCl abfiltrirte Lösung zum gröfsten Theile; säuert hierauf mit HCl schwach an und verdampft zur Trockne auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol behandelt und die Lösung mit Aether gefällt. Den erhaltenen Niederschlag löst man in wenig Wasser, fällt die Lösung mit Natron und reinigt das gefällte Oel durch wiederholtes Lösen in HCl und Fällen mit Natron. — Hellgelbes Oel. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich nicht mit Basen. — $C_9H_{12}N_2O.HCl$. Schuppen. Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Methylbenzylglyoxim $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.CO.CH:NO.C_7H_7$. *Bildung.* Beim Kochen von Nitrosoaceton mit (1 Mol.) Natriumalkoholat und Benzylchlorid (V. MEYER, CERESOLE, *B.* 15, 3071). Man destillirt den Alkohol ab, giebt zum Rückstand Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und die hinterbleibende Krystallmasse erst aus verdünntem Alkohol und dann aus Ligroïn umkrystallisirt. — Aromatisch riechende, grofse Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 45—46°; Siedep.: 244° (CERESOLE, *B.* 16, 835). Fast unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Wird beim Kochen mit Säuren oder Alkalien kaum angegriffen. Die Lösung in rauchender Salpetersäure wird auf Zusatz von Natronlauge nicht roth [Unterschied vom isomeren Benzylnitrosoaceton $CH_3.CO.C(NHO).C_7H_7$].

Benzylacetoxim $(CH_3)_2.C:N.OC_7H_7$ s. S. 359.

Phenylbenzyläther $C_{13}H_{12}O = C_7H_7.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Phenolkalium bei 100° (LAUTH, GRIMAUX, *A.* 143, 81; STÄDEL, *A.* 217, 44). — Krystalle. Schmelzp.: 38—39°; Siedep.: 286—287° (SINTENIS, *A.* 161, 337). Zerfällt, mit koncentrirter Salzsäure bei 100°, in Phenol und Benzylchlorid.

Chlorphenylbenzyläther $C_{13}H_{11}ClO = C_7H_7.O.C_6H_4Cl$. Chlor, in kalt gehaltenen Phenylbenzyläther eingeleitet, bildet Trichlorphenol und Benzylchlorid. Wirkt aber das Chlor bei Gegenwart von Quecksilberoxyd ein, so erhält man Benzylchlorphenyläther (SINTENIS). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70—71°.

Bromphenylbenzyläther $C_{13}H_{11}BrO = C_7H_7.OC_6H_4Br$. Brom spaltet den Phenylbenzyläther in Tribromphenol und Benzylbromid. Bei Gegenwart von Quecksilberoxyd erzeugt das Brom Benzylbromphenyläther (SINTENIS). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 59—59,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Nitrophenylbenzyläther $C_{13}H_{11}NO_3 = C_7H_7.OC_6H_4(NO_2)$. 1. o-Nitroderivat. *Bildung.* Aus reinem Benzylchlorid und dem Kalisalz des o-Nitrophenols, in Gegenwart von Alkohol (KUMPF, *A.* 224, 121). — Krystalle. Schmelzp.: 29°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

2. p-Nitroderivat. *Bildung.* Aus Benzylchlorid, p-Nitrophenol, Kali und Alkohol (KUMPF, *A.* 224, 123). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Wird durch alkoholisches Kali nicht verseift. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig.

Dinitrophenylbenzyläther $C_{13}H_{10}N_2O_5 = C_7H_7.O.C_6H_3(NO_2)_2$. 1. op-Dinitroderivat. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von α-Dinitrophenolsilber mit Benzyljodid (KUMPF, *A.* 224, 128. — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Wird durch alkoholisches Kali verseift. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht langsam, schon in der Kälte, m-Dinitranilin (Schmelzp.: 182°).

2. oo-Derivat. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des (v-)m-Dinitrophenols und Benzyljodid (KUMPF, *A.* 224, 130). — Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 76°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Benzol und Eisessig. Verhalten gegen Kali und NH_3 wie beim isomeren op-Aether.

Pikrinsäurebenzyläther $C_{13}H_9N_3O_7 = C_7H_7.O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus pikrinsaurem Silber und Benzyljodid (KUMPF, *A.* 224, 131). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 147°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Alkoholisches Ammoniak spaltet leicht in Benzylalkohol und Trinitranilin. Wird durch Kochen mit Eisessig zersetzt, unter Bildung von Benzylacetat.

Bromnitrophenyläther $C_{13}H_{10}BrNO_3 = C_7H_7O.C_6H_3Br(NO_2)$. 1. o-Nitroverbindung ($O : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus p-Brom-o-Nitrophenolkalium, Benzylchlorid und Alkohol (ROLL, HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 57). — Lange, dicke, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83,5°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Aether, $CHCl_3$ oder Benzol. Liefert mit Sn und HCl Bromamidophenol.

2. p-Nitroverbindung ($O : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Wie der o-Nitro-p-Bromphenyläther (ROLL, HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 58). — Glänzende Blätter oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125,5°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, mit Sn und HCl, Bromamidophenol.

Dibromnitrophenyläther $C_{13}H_9Br_2NO_3 = C_7H_7O.C_6H_2Br_2(NO_2)$. 1. o-Nitroverbindung ($O : NO_2 : Br_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus dem Silbersalz des entsprechenden Dibromnitrophenols, Benzylchlorid und Alkohol (ROLL, HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 57). — Grofse, hellgelbe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 64,5°. Liefert, mit Sn und HCl, Dibromamidophenol.

2. p-Nitroverbindung ($O : Br : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Wie die o-Nitroverbindung (ROLL, HÖLZ, *J. pr.* [2] 32, 58). — Zolllange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93,5°.

Benzylkresyläther $C_{14}H_{14}O = C_7H_7.O.C_6H_4.CH_3$. 1. o-Kresyläther. Flüssig. Siedep.: 285—290°. Erstarrt nicht in der Kälte (STÄDEL, *A.* 217, 45). Giebt beim Nitriren Dinitrokresolnitrobenzyläther.

2. m-Kresyläther. Atlasglänzende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 43; Siedep.: 300—305° (STÄDEL). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3. p-Kresyläther. Seideglänzende Schüppchen oder langgestreckte, sechsseitige Säulen. Schmelzp.: 41° (STÄDEL, *A.* 217, 44). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert beim Nitriren Dinitro-p-Kresol und Dinitrobenzylalkohol.

Benzyl-m-Nitro-p-Kresyläther $C_{14}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CH_2O.C_6H_3(NO_2).CH_3(CH_3 : NO_2 : O = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Aus m-Nitro-p-Kresolkalium, Alkohol und Benzylchlorid (FRISCHE, *A.* 224, 142). — Breite, durchsichtige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Aether, Ligroïn und Benzol. Liefert, beim Auflösen in abgekühlter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51), Dinitro-p-Kresol, Nitrobenzylnitrat, Benzaldehyd und p-Nitrobenzyl-dinitrokresyläther. Wird von alkoholischem Ammoniak selbst bei 200° langsam zerlegt unter Bildung von m-Nitro-p-Toluidin.

Benzyldinitro-p-Kresyläther $C_{14}H_{12}N_2O_5 = C_6H_5.CH_2O.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3(CH_3 : NO_2 : OH : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5)$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Dinitro-p-Kresols und Benzyljodid (FRISCHE, *A.* 224, 143). — Weifslichgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Wird von alkoholischem Ammoniak, bei 100°, sehr leicht zerlegt in Benzylalkohol und Dinitro-p-Toluidin (Schmelzp.: 168°). Wird durch alkoholisches Kali leicht verseift.

β-Naphtyläther $C_{17}H_{14}O = C_7H_7.O.C_{10}H_7$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99° (STÄDEL, *A.* 217, 48). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

α-Nitroso-β-Naphtyläther $C_{17}H_{13}NO_2 = C_7H_7.O.C_{10}H_6(NO)$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz des α-Nitroso-β-Naphtols mit Benzylchlorid und Alkohol (BÖTTCHER, *B.* 16, 634). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol + Ligroïn). Schmelzp.: 98°.

Brenzkatechindibenzyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(OCH_2.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Brenzkatechin, Kali, Benzylbromid uud Alkohol (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 378). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°.

Resorcinmonobenzyläther $C_{13}H_{12}O_2 = OH.C_6H_4.O.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus

Resorcin, KOH, Benzylbromid und Alkohol (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 376). — Amorph (?). Löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Kalilauge.

Resorcindibenzyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(OCH_2.C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Wie der Monobenzyläther (SCHIFF, PELLIZZARI). — Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76°. Kaum löslich in Wasser und Kalilauge.

Hydrochinonbenzyläther $C_{13}H_{12}O_2 = OH.C_6H_4.OCH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Hydrochinon, KOH, (1 Mol.) Benzylbromid und Alkohol; Benzylarbutin zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Glykose und Hydrochinonbenzyläther (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 369). — Silberglänzende Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 122 bis 122,5°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und in kochendem Wasser.

Dibenzyläther $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4(OCH_2.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Hydrochinon, KOH, (2 Mol.) Benzylbromid und Alkohol (SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 370). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. In kaltem Alkohol weniger löslich als der Monobenzyläther. Unlöslich in Kalilauge (Unterschied vom Monobenzyläther).

Nitrohydrochinonbenzyläther $C_{13}H_{11}NO_4 = OH.C_6H_3(NO_2).O.CH_2.C_6H_5(OH : NO_2 : OC_7H_7 = 1 : 2 : 4)$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylnitroarbutin mit verdünnter H_2SO_4 (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 371). — Atlasglänzende, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 156—158°. — Das Ammoniaksalz bildet zinnoberrothe Blättchen.

Dibenzyläther $C_{20}H_{17}NO_4 = C_6H_3(NO_2)(OC_7H_7)_2$. Bei sehr gelindem Erwärmen von Hydrochinondibenzyläther mit koncentrirter Salpetersäure (SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 374). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°. Verbindet sich nicht mit Ammoniak.

Dinitrohydrochinonbenzyläther $C_{13}H_{10}N_2O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.O.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Hydrochinonbenzyläther in kalt gehaltene, farblose, koncentrirte Salpetersäure (H. SCHIFF, PELLIZZARI, *A.* 221, 372). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 137°. Löslich in Alkohol, Benzol und in kochendem Wasser. Absorbirt zunächst 1 Mol. NH_3 unter Bildung eines blutrothen Salzes $C_{13}H_{10}N_2O_6.NH_3$, welches aber durch überschüssiges NH_3 in das ziegelrothe Salz $C_{13}H_{10}N_2O_6.2NH_3$ übergeht. Dieses verliert, beim Ueberleiten von Luft, 1 Mol. NH_3 und wandelt sich wieder in das blutrothe Salz um.

Benzyläther $C_{14}H_{14}O = (C_6H_5.CH_2)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzylalkohol mit Borsäureanhydrid auf 120—125° (CANNIZZARO, *A.* 92, 115). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 190° (LIMPRICHT, *A.* 139, 313). — Oelig. Siedep.: 310—315°. Zerfällt, beim Erhitzen über 315°, in Bittermandelöl, Toluol (?) und etwas Harz $C_{14}H_{16}$ (?).

Verbindungen des Benzylalkohols mit Säuren. Die Verbindungen mit den Haloïdsäuren sind bei den Substitutionsprodukten des Toluols beschrieben.

Benzylnitrat $C_7H_7.NO_3$. *Bildung.* Scheint bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf $AgNO_3$ zu entstehen. Destillirt man das Produkt, so gehen, unter stürmischer Entwickelung salpetriger Dämpfe, Bittermandelöl und Benzoësäure über (BRUNNER, *B.* 9, 1745). — Bei der Einwirkung von Benzyljodid auf Silbernitrit entstehen Bittermandelöl, Benzoësäure und Stickoxyd (BRUNNER, RENESSE, *B.* 9, 1454).

Essigsäurebenzylester $C_9H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_7$. *Bildung.* Bei der Destillation von Benzylalkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure (CANNIZZARO, *A.* 88, 130). Aus Benzylchlorid und alkoholischem Kaliumacetat (CANNIZZARO, *A.* 96, 246). Beim Kochen von Benzaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig (TIEMANN, *B.* 19, 355). — Nach Birnen riechende Flüssigkeit. Siedep.: 206°; spec. Gew. = 1,0570 bei 16,5° (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 320).

Propionsäurebenzylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_3H_5O_2.C_7H_7$. Flüssig. Siedep.: 219—220°; spec. Gew. = 1,0360 bei 16,5°/17,5° (CONRAD, HODGKINSON). Zerfällt, bei der Behandlung mit Natrium, in Natriumpropionat und Benzylpropionsäurebenzylester $C_7H_7.C_2H_4.CO_2.C_7H_7$.

Buttersäurebenzylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_4H_7O_2.C_7H_7$. Siedep.: 238—240°; spec. Gew. = 1,016 bei 16°/17,5° (CONRAD, HODGKINSON).

Isobuttersäurebenzylester $C_7H_7.C_4H_7O_2$. Siedep.: 228°; spec. Gew. = 1,0160 bei 18° (HODGKINSON, *A.* 201, 168). Giebt beim Erwärmen mit Natrium Benzyldimethylessigsäurebenzylester $C_{11}H_{13}O_2.C_7H_7$, Natriumisobutyrat, Toluol, Benzoësäure und ein Oel $(C_{14}H_{16}O)x$ (Siedep.: 350—355°).

Oxalsäuredibenzylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_2O_4.(C_7H_7)_2$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und Silberoxalat (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 341). — Krystallschuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80,5°. Siedet nicht ganz unzersetzt, kann aber nur durch Destillation völlig rein erhalten werden. Leicht löslich in siedendem Alkohol, so gut wie gar nicht in kaltem.

Oxaminsäurebenzylester $C_9H_9NO_3 = NH_2.C_2O_2.OC_7H_7$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Oxamethanchlorid $NH_2.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ mit Benzylalkohol (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 507). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 134—135°.

Dibenzylsuccinat $C_{18}H_{18}O_4 = C_4H_4O_4(C_7H_7)_2$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 41,5 bis 42,5° (DEL ZANNA, GUARESCHI, *G.* 11, 256).

Benzylrhodanid $C_8H_7NS = C_6H_5.CH_2.SCN$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, *B.* 2, 637; BARBAGLIA, *B.* 5, 689). — Prismen. Schmelzp.: 41° (B.); 36—38° (H.). Siedet unter geringer Zersetzung bei 230—235° (B.); 256° (H.). Riecht durchdringend nach Kresse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (B.); schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in CS_2 (H.). Giebt, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Bittermandelöl und Benzoësäure, aber keine Benzylsulfonsäure. Verbindet sich heftig mit gasförmigem Bromwasserstoff; die Verbindung ist in Aether unlöslich und wird durch Wasser sofort zersetzt (H.).

Benzylmercaptan (Benzylsulfhydrat) $C_7H_8S = C_6H_5.CH_2.SH$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und alkoholischem Kaliumsulfhydrat (MÄRCKER, A. 136, 75). — Unangenehm, lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 194—195°; spec. Gew. = 1,058 bei 20°. Oxydirt sich langsam an der Luft, rascher in Gegenwart von NH_3, zu Benzyldisulfid. Noch leichter erfolgt diese Oxydation durch Brom. Wird von Salpetersäure heftig oxydirt zu Bittermandelöl, Benzoësäure und Schwefeläure. — $Hg(C_7H_7S)_2$. Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schwer löslich in kochendem, absolutem Alkohol. Verhalten gegen Aethyljodid: MÄRCKER, *A.* 140, 89. — $C_7H_7S.HgCl$. In Weingeist äufserst schwer löslicher Niederschlag.

Aethyläther $C_9H_{12}S = C_7H_7S.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzylmercaptan, Natrium und Aethyljodid (MÄRCKER, *A.* 140, 88). — Höchst penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 214—216°.

Orthothioameisensäurebenzyläther (Benzylmercaptanformyläther) $C_{22}H_{22}S_3 = CH(S.C_7H_7)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Chloroform mit einer wässerigen Lösung von Natriumbenzylmercaptid C_7H_7SNa (DENNSTEDT, *B.* 11, 2265). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol) (DENNSTEDT, *B.* 13, 238). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Aether, Chloroform und siedendem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol. Zerfällt mit rauchender Salzsäure erst bei 250° in Ameisensäure und Benzylmercaptan. Die heifse, alkoholische Lösung giebt mit Silbernitrat zunächst einen gelben Niederschlag von Benzylmercaptansilber $C_7H_7.SAg$; durch mehr Silbernitrat fallen farblose krystallinische Niederschläge aus, gebildet aus Doppelverbindungen von Benzylmercaptansilber mit Silbernitrat. — $CH(C_7H_7S)_3 + 3PtCl_4$. Rother, pulvriger Niederschlag.

op-Dinitrophenyläther $C_{13}H_{10}N_2O_4S = C_7H_7S.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus a-Chlor-m-Dinitrobenzol, alkoholischem K_2S und Benzylchlorid (WILLGERODT, *B.* 18, 331). — Gelbliche, rhomboïdische Blätter (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 128°.

Benzylthioglykolsäure $C_9H_{10}SO_2 = C_6H_5.CH_2.S.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Benzylmercaptan, Chloressigsäure und Natronlauge (GABRIEL, *B.* 12, 1641). — Flache Täfelchen (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 58—59°. — $C_9H_9SO_2.Ag$.

Aethylester $C_{11}H_{14}SO_2 = C_9H_9SO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (GABRIEL). — Flüssig. Siedep.: 275—290° (G.).

Amid $C_9H_9SO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und wässerigem Ammoniak bei 100° (GABRIEL). — Breite, rektanguläre Platten. Schmelzp.: 97° (G.).

Imidocarbaminthiosäurebenzylester (Cyanamidobenzylmercaptan, Benzylthioformamidin) $C_8H_{10}N_2S = NH_2.C(NH).S.C_7H_7$. *Bildung.* Thioharnstoff verbindet sich direkt mit Benzylchlorid zu dem Hydrochlorid $C_8H_{10}N_2S.HCl = CH_4N_2S + C_7H_7.Cl$. Durch Zerlegen des Salzes mit Alkalien erhält man die freie Base (BERNTHSEN, KLINGER, *B.* 12, 575). — Kleine Nadeln. Sehr leicht zersetzbar. Schmilzt bei 71—72° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur in Benzylmercaptan und Dicyandiamid. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. — $C_8H_{10}N_2S.HCl$. Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 166—168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_8H_{10}N_2S.HCl)_2PtCl_4$. Prismen.

Benzylsulfid $C_{14}H_{14}S = (C_6H_5.CH_2)_2S$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und alkoholischem Schwefelkalium (MÄRCKER, *A.* 136, 88). — Rhombische Tafeln (aus Aether oder Chloroform) (FORST, *A.* 178, 371). Schmelzp.: 49°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Zerfällt bei der trockenen Destillation in Stilben $C_{14}H_{12}$, Stilbensulfid $C_{14}H_{12}S$ (s. Hydrobenzoïn), Dibenzyl $C_{14}H_{14}$, Thionessal $C_{28}H_{20}S$, Tolallylsulfür $C_{14}H_{10}S$ und Toluol (FORST). Wird von kalter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) zu Benzyloxysulfid $C_{14}H_{14}SO$ (s. S. 667) oxydirt. Brom wirkt auf Benzylsulfid, schon in der Kälte, sehr leicht ein und erzeugt Benzylbromid und Bromschwefel (MÄRCKER, *A.* 140, 87).

Dimethylbenzylsulfinjodid $C_9H_{13}JS = C_6H_5.CH_2S(CH_3)_2J$. *Bildung.* Entsteht, neben Trimethylsulfinjodid, beim Erhitzen von 2 Thln. Methyljodid mit 3 Thln. Benzylsulfid

auf 100° (SCHÖLLER, *B.* 7, 1274; vgl. CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 26). I. $(C_7H_7)_2S + 2CH_3J = (CH_3)_2S + 2C_7H_7.J$; — II. $(CH_3)_2S + CH_3J = (CH_3)_3SJ$; — III. $(CH_3)_2S + C_7H_7.J = C_7H_7S(CH_3)_2J$. — $[C_7H_7.S(CH_3)_2Cl]_2.PtCl_4$. Lange, orangerothe Nadeln, schwerer löslich in Wasser als das Trimethylsulfinplatindoppelsalz.

Beim Erhitzen von Methylsulfid mit Benzylbromid und Holzgeist auf 100° werden Trimethylsulfinbromid und Methylbenzyläther gebildet. Daneben entstehen wenig Benzylalkohol und Dimethylbenzylsulfinjodid (CAHOURS, *A. ch.* [5] 10, 21). $C_7H_7Br + (CH_3)_2S + 2CH_3.OH = S(CH_3)_3Br + C_7H_7.OCH_3 + H_2O$.

Diäthylbenzylsulfinjodid $C_{11}H_{17}JS = C_7H_7.S(C_2H_5)_2J$. *Bildung.* Aus Benzylsulfid und Aethyljodid bei 100° (SCHÖLLER, *B.* 7, 1276). — $[C_7H_7.S(C_2H_5)_2Cl]_2.PtCl_4$.

Diäthylendisulfidbenzylbromid $C_4H_8S_2.C_7H_7Br$. *Bildung.* Aus Diäthylendisulfid und Benzylbromid bei 150° (MANSFELD, *B.* 19, 2666). Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Wasser um. — Trimetrische Krystalle (RINNE, *B.* 19, 2666). Schmelzp.: 146°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erwärmen mit (1 Mol.) Kali erfolgt heftige Einwirkung, unter Bildung eines nicht destillirbaren Oeles $C_{11}H_{14}S_2$, das sich schwer mit Wasserdämpfen verflüchtigt. — $C_4H_8S_2.C_7H_7Cl$. *Bildung.* Aus der Benzylbromidverbindung $C_4H_8S_2.C_7H_7Br$ und AgCl. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 143°. — $C_4H_8S_2 + C_6H_5.CH_2J$. *Bildung.* Aus Diäthylendisulfid und Benzyljodid bei 100°. — Nadeln. Zersetzt sich bei 145°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Pikrat $C_4H_8S_2.C_7H_7.C_6H_2(NO_2)_3O$. Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 111—112°.

Benzyloxysulfid $C_{14}H_{14}SO = (C_6H_5.CH_2)_2SO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzylsulfid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), in der Kälte (MÄRCKER, *A.* 136, 89). — Blätter. Schmelzp.: 130° (M.); 133° (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1284). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, sehr löslich in Alkohol und Aether. Giebt, beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), Benzoësäure und Schwefelsäure.

Benzylsulfon $C_{14}H_{14}SO_2 = (C_6H_5.CH_2)_2SO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzylsulfonsäure, aus Benzylchlorid und K_2SO_3 (VOGT, HENNINGER, *A.* 165, 375). Bei der Oxydation von Benzyloxysulfid mit $KMnO_4$ und Eisessig (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1284). Aus benzylsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid (OTTO, *B.* 13, 1277). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Benzol und Eisessig. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Benzoësäure und Schwefelsäure übergeführt.

Benzyl-p-Tolylsulfon $C_{14}H_{14}SO_2 = CH_3.C_6H_4.SO_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus p-tolylsulfinsaurem Natrium und Benzylchlorid (OTTO, *B.* 13, 1278). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 144—145°. Reichlich löslich in heifsem Alkohol, in Eisessig und Benzol.

Benzyldisulfid $C_{14}H_{14}S_2 = (C_6H_5.CH_2)_2S_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzylidenchlorid mit einer alkoholischen Lösung von KHS (CAHOURS, *A.* 70, 40), neben Dithiobenzoësäure (KLINGER, *B.* 15, 862). $3C_6H_5.CHCl_2 + 7KHS = (C_6H_5.CH_2)_2S_2 + C_6H_5.CS_2K + 6KCl + 2H_2S$. Beim Stehen einer Lösung von Benzylmercaptan an der Luft, namentlich in Gegenwart von Ammoniak (MÄRCKER, *A.* 136, 86). — *Darstellung.* Man versetzt Benzylmercaptan mit einer ätherischen Bromlösung, so lange noch Entfärbung eintritt (MÄRCKER, *A.* 140, 86). Darstellung aus $C_6H_5.CHCl_2$: BÖTTINGER, *B.* 12, 1053. — Verhalten: FLEISCHER, *A.* 140, 234; BÖTTINGER. — Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 69—70° (KLINGER); 71—72° (HOFMANN, *B.* 20, 15). Leicht löslich in Aether, Benzol und siedendem Weingeist, schwer in kaltem. Liefert bei der Destillation dieselben Zersetzungsprodukte wie Benzylsulfid. Wird von Salpetersäure zu Benzoësäure und Thiobenzoësäure oxydirt. Blausäure, konc. HCl und wässerige Kalilauge sind ohne Wirkung; beim Schmelzen mit Kali wird aber Benzylmercaptan gebildet. Acetylchlorid und Jod wirken nicht ein (KLINGER, *B.* 10, 1878). Wird von Brom selbst bei 100° nicht angegriffen. Erhitzt man es mit Wasser und Brom auf 130°, so entstehen Benzoësäure und Bromwasserstoff, unter Abscheidung von Schwefel (M., *A.* 140, 88). — $C_{14}H_{14}S_2.AgNO_3$. Scheidet sich beim Vermischen der kalt gesättigten, alkoholischen Lösungen der Komponenten in federartigen Krystallen aus (KLINGER). Leicht löslich in Wasser, nicht schwer in Alkohol.

Selencyanbenzyl $C_6H_5.CH_2.SeCN$. *Bildung.* Aus Benzylchlorid und alkoholischem Selencyankalium, in der Kälte (JACKSON, *A.* 179, 15). — Aeufserst widrig riechende Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71,5°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether.

Benzylselenid $C_{14}H_{14}Se = (C_6H_5.CH_2)_2Se$. *Bildung.* Eine alkoholische Aetznatronlösung wird, bei Ausschluss von Luft, mit Selenphosphor P_2Se_5 behandelt und dann mit Benzylchlorid gekocht (JACKSON, *A.* 179, 8). — Lange Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 45,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht schwach. — Wird bei gelindem Erhitzen mit starker Salpetersäure in salpetersaures Benzylselenid übergeführt, das aus Alkohol in kleinen rhombischen Krystallen anschiefst und bei 88°

schmilzt. Es ist fast unlöslich in Aether und Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol: die Lösungen zersetzen sich rasch. Durch doppelte Zersetzung können andere Salze dargestellt werden. Aus der alkoholischen Lösung des Nitrates wird, durch Salzsäure, ein weifser Niederschlag gefällt (Chlorid?), der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelbe Nadeln (Oxychlorid?) übergeht. — $[(C_7H_7)_2Se]_2.PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver, sehr wenig löslich in Alkohol.

Benzyldimethylselenintrijodid $C_9H_{13}SeJ_3 = C_6H_5.CH_2.Se(CH_3)_2.J_3$. *Bildung.* Bei längerem Digeriren von Benzyldiselenid mit Methyljodid, neben Benzyljodid und Trimethylseleninjodid (JACKSON). $(C_7H_7Se)_2 + 5CH_3J = C_7H_7Se(CH_3)_2J_3 + Se(CH_3)_3J + C_7H_7.J$. — Schwarze, metallglänzende Nadeln von widrigem Geruche (aus Alkohol). Schmelzp.: 65°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich in heifsem Alkohol und in Aether. — $[C_7H_7Se(CH_3)_2Cl]_2.PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Blättchen, unlöslich in Wasser und Alkohol.

Benzyldiselenid $C_{14}H_{14}Se_2 = (C_6H_5.CH_2)_2Se_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Natriumdiselenid (JACKSON). — Strohgelbe Schuppen (aus Alkohol). Wird an der Sonne roth. Schmelzp.: 90°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in kaltem. Löst sich in Aether weniger, aber in Alkohol leichter, als Benzylmonoselenid.

Benzylselenige Säure $C_6H_5.CH_2.SeO.OH$. *Bildung.* Beim Oxydiren von Benzyldiselenid mit starker Salpetersäure (JACKSON). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem; leicht löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr löslich; das Bleisalz ein unlösliches Pulver. — $Ag.C_7H_7SeO_2$. Haarförmige Krystalle (aus heifsem Wasser), sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Substitutionsprodukte des Benzylalkohols. **p-Chlorbenzylalkohol** $C_7H_7ClO = C_6H_4Cl.CH_2.OH$. *Bildung.* Man stellt aus p-Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ und alkoholischem Kaliumacetat p-Chlorbenzylacetat dar und zerlegt Letzteres durch Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, auf 160° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 344). — *Darstellung.* Man kocht p-Chlorbenzylchlorid oder p-Chlorbenzylbromid $C_6H_4Cl.CH_2Br$ mit Wasser am Kühler (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 88). — Lange Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 66° (B., K.); 70,5° (J., F.). Siedet unzersetzt. In siedendem Wasser wenig löslich, fast gar nicht in kaltem, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Wird durch Oxydationsmittel in p-Chlorbenzoësäure übergeführt.

Aethyläther $C_9H_{11}ClO = C_6H_4Cl.CH_2O.C_2H_5$. *Bildung.* Aus $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ und alkoholischem Kali (NAQUET, *A. Spl.* 2, 251; BEILSTEIN, KUHLBERG). — Siedep.: 215 bis 218° (SINTENIS, *A.* 161, 335).

Acetat $C_9H_9ClO_2 = C_2H_3O_2.CH_2.C_6H_4Cl$. Flüssig. Siedep.: 240° (B., K.).

p-Chlorbenzylrhodanid $C_8H_6ClNS = C_6H_4Cl.CH_2.SCN$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Chlorbenzylbromid $C_6H_4Cl.CH_2Br$ mit alkoholischer Rhodankaliumlösung (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 91). — Lange, unangenehm riechende Nadeln. Schmelzp.: 17°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w.

p-Chlorbenzylmercaptan $C_7H_7ClS = C_6H_4Cl.CH_2.SH$. *Bildung.* Aus Chlorbenzylchlorid und alkoholischem KHS (BEILSTEIN, *A.* 116, 347; 147, 346). — Krystalle. Schmelzp.: 84—85° (?) (B.). — Uebelriechende Flüssigkeit; erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei 19—20° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 167). — $Hg(C_7H_6ClS)_2$. Farblose Nadeln, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in heifsem (J., W.).

p-Chlorbenzylsulfid $C_{14}H_{12}Cl_2S = (C_6H_4Cl.CH_2)_2S$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelkalium auf Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ oder auf $C_6H_4Cl.CH_2Br$ (PAULY, *A.* 167, 187). — Dickes Oel. Zerfällt bei der Destillation in Chlortoluol, HCl und ein Sulfid $C_{14}H_8S_2$ (?) (s. Tolallylsulfür) (P.). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 42° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 166). Löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, CS_2.

p-Chlorbenzyldisulfid $C_{14}H_{12}Cl_2S_2 = (C_6H_4Cl.CH_2)_2.S_2$. Unangenehm riechende Nadeln. Schmelzp.: 59° (JACKSON, WHITE). Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, CS_2.

p-Chlorbenzylsulfon $C_{14}H_{12}Cl_2SO_2 = (C_6H_4Cl.CH_2)_2SO_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Chlorbenzylsulfonsäure, bei der Einwirkung von Chlorbenzylchlorid auf Kaliumsulfit. Unterscheidet sich von jener durch Unlöslichkeit in Wasser (VOGT, HENNINGER, *A.* 166, 374). Bei der Oxydation von p-Chlorbenzylsulfid mit CrO_3 und Essigsäure (JACKSON, WHITE). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Ligroïn.

Gleichzeitig mit p-Chlorbenzylsulfon werden (bei Anwendung von rohem p-Chlorbenzylchlorid) zwei isomere Sulfone erhalten, die bei 149° und bei 185° schmelzen.

Sie verdanken ihre Entstehung augenscheinlich einem Gehalte an isomeren (o-?)Chlorbenzylchloriden (V., H.).

p-Chlorbenzyldisulfon $C_{14}H_{12}Cl_2S_2O_2 = (C_6H_4Cl.CH_2)_2S_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Chlorbenzyldisulfid mit CrO_3 und Essigsäure (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 169). — Wachsartig. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol, Eisessig.

Phenylchlorcarbinoläthyläther $C_9H_{11}ClO = C_6H_5.CHCl.OC_2H_5$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit alkoholischem Ammoniak (HÜBNER, BENTE, *B.* 6, 805). — Flüssig. Siedep.: 210—212°.

Dichlorbenzylalkohol $C_7H_6Cl_2O = C_6H_3Cl_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Man stellt aus Dichlorbenzylchlorid $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$ und Kaliumacetat Dichlorbenzylacetat dar und zerlegt Letzteres durch Erhitzen mit Ammoniak auf 180° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 350). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 77°. In heifsem Wasser sehr wenig löslich, so gut wie gar nicht in kaltem.

Acetat $C_9H_8Cl_2O_2 = C_2H_3O_2.C_7H_5Cl_2$. Siedep.: 259° (BEILSTEIN, KUHLBERG).

Trichlorbenzylalkohol $C_7H_5Cl_3O = C_6H_2Cl_3.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trichlorbenzylchlorid $C_6H_2Cl_3.CH_2Cl$ mit Alkohol und Kaliumacetat auf 150—160° entsteht wesentlich freier Trichlorbenzylalkohol. — Derselbe krystallisirt und wird von Chromsäuregemisch zu Trichlorbenzoësäure oxydirt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 241).

Tetrachlorbenzylalkohol $C_7H_4Cl_4O = C_6HCl_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrachlorbenzylchlorid $C_6HCl_4.CH_2Cl$ mit Alkohol und Kaliumacetat auf 180° entsteht kein Acetat, sondern freier Tetrachlorbenzylalkohol (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Krystalle.

Pentachlorbenzylalkohol $C_7H_3Cl_5O = C_6Cl_5.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Pentachlorbenzylchlorid $C_6Cl_5.CH_2Cl$, Alkohol und Kaliumacetat bei 200° (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Feine, kurze Nadeln. Schmelzp.: 193°. Unlöslich in Wasser und in kaltem, absolutem Alkohol, wenig löslich in siedendem Alkohol.

Brombenzylalkohol $C_7H_7BrO = C_6H_4Br.CH_2.OH$. 1. o-Brombenzylalkohol. Abgeplattete Nadeln. Schmelzp.: 80° (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 316). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem und in Ligroïn; leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit $KMnO_4$ o-Brombenzoësäure.

Rhodanid $C_7H_6Br.SCN$. Oel (JACKSON, WHITE).

2. m-Brombenzylalkohol. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Brombenzylbromid mit Wasser auf 130° (JACKSON, WHITE, *J.* 1880, 481). — Bleibt im Kältegemisch flüssig.

3. p-Brombenzylalkohol. *Bildung.* Wie Chlorbenzylalkohol; entsteht auch bei anhaltendem Kochen von p-Brombenzylbromid $C_6H_4Br.CH_2Br$ mit Wasser (JACKSON, LOWERY, *Am.* 3, 246). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 77°. Langsam mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol.

Acetat $C_9H_9BrO_2 = C_2H_3O_2.C_7H_6Br$. Siedet nicht unzersetzt bei 250—260° (J., L.).

p-Brombenzylmercaptan $C_7H_7BrS = C_6H_4Br.CH_2.SH$. *Bildung.* Aus p-Brombenzylbromid und alkoholischem KHS (JACKSON, HARTSHORN, *Am.* 5, 268). — Krystallinisch. Riecht unangenehm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitten, aufser in Wasser und Eisessig. — $Hg(C_7H_6BrS)_2$. Perlmutterglänzende Masse (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in CS_2 und Aether.

Dibrombenzylsulfid $C_{14}H_{12}Br_2S = (C_6H_4Br.CH_2)_2S$. *Bildung.* Aus p-Brombenzylbromid und alkoholischem Na_2S (JACKSON, HARTSHORN, *Am.* 5, 267). — Grofse, dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Ligroïn oder Eisessig, leicht in CS_2, Benzol und Aether.

Dibrombenzylsulfon $C_{14}H_{12}Br_2SO_2 = (C_6H_4Br.CH_2)_2SO_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dibrombenzylsulfid mit der theoretischen Menge CrO_3, gelöst in Eisessig (JACKSON, HARTSHORN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 189°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Ligroïn und Eisessig, leicht in Aether und CS_2.

Dibrombenzyldisulfid $C_{14}H_{12}Br_2S_2 = (C_6H_4Br.CH_2)_2S_2$. *Bildung.* Aus p-Brombenzylbromid und Na_2S_2 (JACKSON, HARTSHORN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 87—88°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Eisessig; leicht löslich in Aether, CS_2 und Benzol.

p-Brombenzylrhodanid $C_6H_4Br.CH_2.SCN$. Bänderartig vereinigte Nadeln. Schmelzp.: 25° (JACKSON, LOWERY). Sehr löslich in Alkohol. Riecht stark und unangenehm.

p-Jodbenzylalkohol $C_7H_7JO = C_6H_4J.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus p-Jodbenzylbromid wie p-Brombenzylalkohol (JACKSON, MABERY, *B.* 11, 56; MABERY, *Am.* 2, 251).

— Aromatisch riechende Schuppen (aus CS_2). Schmelzp.: 71,8°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, CS_2, Aether.

Rhodanid $C_6H_4J.CH_2.SCN$. Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 40° (JACKSON, MABERY). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, CS_2 u. s. w.

Nitrobenzylalkohole $C_7H_7NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.OH$. 1. o-Nitrobenzylalkohol. *Bildung.* Beim Kochen von o-Uronitrotoluolsäure mit verdünnter Schwefelsäure (JAFFÉ, *H.* 2, 55). o-Nitrobenzaldehyd wird von koncentrirter, wässeriger Natronlauge, schon in der Kälte, leicht gespalten in o-Nitrobenzylalkohol und o-Nitrobenzoësäure (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 14, 2804). — *Darstellung.* Man lässt ein Gemisch aus 10 g o-Nitrobenzaldehyd, 20 g H_2O und 10 Thln. KHO längere Zeit, unter häufigem Durchschütteln, stehen (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2403). — Lange, feine Nadeln, Schmelzp.: 74°. Lässt sich unzersetzt verflüchtigen, verpufft aber bei schnellem Erhitzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt. Zerfällt, bei der Destillation mit wässeriger Kalilauge, in o-Nitrotoluol und o-Azoxybenzoësäure $O(N.C_6H_4.CO_2H)_2$.

o-Uronitrotoluolsäure $C_{13}H_{15}NO_9$. *Bildung.* o-Nitrotoluol, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn über als o-Nitrobenzoësäure und uronitrotoluolsaurer Harnstoff (JAFFÉ, *H.* 2, 47). Man verdampft den Harn im Wasserbade, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet den Alkohol und behandelt hierauf mit verdünnter Schwefelsäure und Aether. Dadurch geht o-Nitrobenzoësäure in den Aether über. Aus der wässerigen Schicht krystallisirt uronitrotoluolsaurer Harnstoff, den man durch Kochen mit $BaCO_3$ zerlegt. Das Filtrat wird koncentrirt und mit Alkohol gefällt.

Die freie Säure bildet eine strahlig-krystallinische, asbestähnliche Masse. Sie ist in Wasser und Alkohol äufserst zerfliefslich. Ihre Lösung ist stark sauer, zeigt linksseitige Circumpolarisation und reducirt, schon bei schwachem Erwärmen, FEHLING'sche Lösung. Beim Erwärmen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) entweicht stürmisch CO_2. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4—5 Thle. H_2O), in o-Nitrobenzylalkohol und eine syrupartige Säure. — $Ba(C_{13}H_{14}NO_9)_2$. Krystallpulver. Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Uronitrotoluolsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_{13}H_{15}NO_9 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 148—149° (JAFFÉ). In Wasser äufserst leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

2. m-Nitrobenzylalkohol. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzoësäurealdehyd und alkoholischem Kali (GRIMAUX, *Z.* 1867, 562). — *Darstellung.* Man trägt, unter Abkühlen, 2 Thl. m-Nitrobenzylaldehyd in eine Lösung von 1 Thl. KOH in 6 Thln. Wasser ein, lässt über Nacht stehen und extrahirt dann mit Aether (BECKER, *B.* 15, 2090). — Oel. Siedep.: 175—180° bei 3 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

3. p-Nitrobenzylalkohol. *Bildung.* Aus dem Acetat $C_2H_3O_2.C_7H_6(NO_2)$ (s. S. 671) mit wässerigem Ammoniak bei 100° (BEILSTEIN, KUKLBERG, *A.* 147, 343). — *Darstellung.* Zu der heifsen Lösung von 20 Thln. p-Nitrobenzylacetat in 40 Thln. Spiritus fügt man 35 Thle. Natronlauge (von 15%), kühlt nach 5 Minuten rasch ab und giefst in 200 Thln. Eiswasser. Oder: man trägt 1 Thl. sehr fein gepulverten p-Nitrobenzaldehyd in 5—6 Thle. Natronlauge von 15% ein, lässt 12 Stunden stehen, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus heifsem Wasser umkrystallisirt (BASLER, *B.* 16, 2715). — Feine Nadeln (aus Wasser) Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. Geht bei der Oxydation in p-Nitrobenzoësäure über. Liefert, beim Behandeln mit Benzol und Vitriolöl, Dinitrodibenzylbenzol $C_{20}H_{16}(NO_2)_2$ und p-Nitrodiphenylmethan $C_{13}H_{11}(NO_2)$.

Phenyläther $C_{13}H_{11}NO_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.OC_6H_5$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylchlorid, Phenol, KOH und Alkohol (KUMPF, *A.* 224, 104). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 91°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig.

Nitrophenyläther $C_{13}H_{10}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.O.C_6H_4(NO_2)$. 1. o-Nitroderivat. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylchlorid, o-Nitrophenol, Kali und Alkohol (KUMPF, *A.* 224, 107). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 129°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig.

2. p-Nitroderivat. *Bildung* Aus p-Nitrobenzylchlorid, p-Nitrophenol, KOH und Alkohol (KUMPF, *A.* 224, 110). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 183°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und kaltem Eisessig.

Dinitrophenyl-p-Nitrobenzyläther $C_{13}H_9N_3O_7 = C_6H_3(NO_2)_2.O.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. 1. op-Dinitroderivat. *Bildung.* Beim Nitriren von Phenylbenzyläther (STÄDEL, *A.* 217, 177). Aus p-Nitrobenzyljodid und op-Dinitrophenolsilber (KUMPF, *A.* 224, 114). Aus Phenyl-p-Nitrobenzyläther und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (KUMPF, *A.* 224, 105). — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Phenylbenzyläther in 10 Thle. Salpetersäure (spec. Gew.

= 1,52) ein, fällt die Lösung mit Eis, wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Aether und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus Eisessig um (STÄDEL, *A.* 217, 177). — Kleine, orangegelbe Nadeln. Schmelzp.: 198° (St.); 201° (K.). Unlöslich, in der Kälte, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in heifsem Toluol oder Eisessig. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak bei 100° in p-Nitrobenzylalkohol und (a)m-Dinitranilin.

oo-Dinitroderivat. *Bildung.* Beim Zerreiben von p-Nitrobenzyljodid mit dem Silbersalz des (v-)m-Dinitrophenols (KUMPF, *A.* 224, 117). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Liefert mit alkoholischem Ammoniak p-Nitrobenzylalkohol und (v-)m-Dinitranilin.

Pikrinsäurenitrobenzyläther $C_{13}H_8N_4O_9 = C_7H_6(NO_2).O.C_6H_2(NO_2)_3$. *Bildung.* Aus pikrinsaurem Silber und p-Nitrobenzyljodid (KUMPF, *A.* 224, 119). — Lange Nadeln oder Rhomben (aus Benzol). Schmelzp.: 108°. Nur spurenweise löslich in kaltem Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Benzol oder Eisessig. Wird durch alkoholisches Ammoniak, schon in der Kälte, in p-Nitrobenzylalkohol und Trinitraniln zerlegt.

Nitrobenzyldinitro-o-Kresyläther $C_{14}H_{11}N_3O_7 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.O.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Durch Nitriren von Benzyl-o-Kresyläther (STÄDEL). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Uulöslich in Aether und kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol oder Benzol. Giebt mit alkoholischem Ammoniak p-Nitrobenzylalkohol und Dinitro-o-Toluidin (Schmelzp.: 209°).

p-Nitrobenzyl-p-Kresyläther $C_{14}H_{13}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2O.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Kresolkalium, p-Nitrobenzylchlorid und Alkohol (FRISCHE, *A.* 224, 144). — Gelblichweifse Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 91° Wird von alkoholischem Ammoniak bei 180—200° nicht zerlegt.

p-Nitrobenzyl-m-Nitro-p-Kresyläther $C_{14}H_{12}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.OC_6H_3(NO_2).CH_3$. *Bildung.* Aus dem Kaliumsalz des m-Nitro-p-Kresols, p-Nitrobenzylchlorid und Alkohol (FRISCHE, *A.* 224, 145). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 163°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Benzol. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 100° nicht angegriffen; bei 140° tritt Verkohlung ein.

p-Nitrobenzyldinitro-p-Kresyläther $C_{14}H_{11}N_3O_7 = C_6H_4(NO_2).CH_2.O.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Dinitro-p-Kresols und p-Nitrobenzyljodid (FRISCHE, *A.* 224, 145). Beim Behandeln von Benzylkresyläther, Benzylnitrokresyläther, Benzyldinitrokresyläther oder Nitrobenzylnitrokresyläther mit rauchender Salpetersäure (FRISCHE). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 186,5°. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 80—100° leicht zerlegt in Nitrobenzylalkohol und Dinitro-Toluidin.

p-Nitrobenzylnitrat $C_7H_6N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.NO_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Nitrobenzylalkohol in höchst koncentrirte Salpetersäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 147, 351). Aus p-Nitrobenzylchlorid und $AgNO_3$ (STÄDEL, *A.* 217, 214). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 71°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Liefert mit Chromsäuremischung p-Nitrobenzoësäure; verliert schon beim Erhitzen mit Wasser auf 100° Salpetersäure. Liefert, beim Erwärmen mit Alkohol und etwas Vitriolöl, p-Nitrobenzoësäureester.

p-Nitrobenzylacetat $C_9H_9NO_4 = C_2H_3O_2.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Auflösen von Benzylacetat in höchst koncentrirter, gut abgekühlter Salpetersäure (BEILSTEIN, KUHLBERG). Aus p-Nitrobenzylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ und alkoholischem Kaliumacetat (GRIMAUX, *Z.* 1867, 562). — Blassgelbe, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° (B., K.), 85° (G.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, wenig in kaltem.

Rhodanid $C_8H_6N_2SO_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.SCN$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Rhodankalium oder durch Nitriren von Benzylrhodanid (HENRY, *B.* 2, 638). — Kleine Nadeln. Nicht destillirbar.

p-Nitrobenzylmercaptan $C_7H_7NSO_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.SH$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Schwefelammonium (STRAKOSCH, *B.* 5, 698). — Blättchen. Schmelzp.: 140°. Löslich in Alkohol und Aether. Geht bei längerem Behandeln mit Ammoniak oder Schwefelammonium über in

p-Nitrobenzyldisulfid $C_{14}H_{12}N_2S_2O_4 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2S_2$. Gelbe, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 89° (STRAKOSCH). Löslich in Alkohol und Aether.

Nitrobenzylselencyanid $C_8H_6N_2SeO_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.Se.CN$. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzylselencyanid in, auf —4° abgekühlte, rauchende Salpetersäure oder aus Nitrobenzylchlorid und alkoholischem Selencyankalium (JACKSON, *A.* 179, 16). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122,5°. Fast geruchlos. Unlöslich in Aether und kaltem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Alkohol oder Wasser.

o-Amidobenzylalkohol $C_7H_9NO = NH_2.C_6H_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzylalkohol, in alkoholischer Lösung, mit Zink und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 15, 2109). Entsteht auch, in kleiner Menge, beim Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Zn und HCl. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 82°. Nicht destillirbar;

verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Verbindet sich mit Säuren.

2. Alkohole $C_8H_{10}O$.

1. **Benzylcarbinol** (normaler Phenyläthylalkohol) $C_6H_5.CH_2.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus dem Aldehyd der α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CHO$ mit Natriumamalgam (RADZISZEWSKI, *B.* 9, 373). — Flüssig. Siedep.: 212°; spec. Gew. = 1,0337 bei 21°. Giebt mit Chromsäuregemisch α-Toluylsäure.

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_9$. Siedep.: 224°; spec. Gew. = 1,0286 (R.).

Isonitrosobenzylcarbinol $C_8H_9NO = C_6H_5.C(N.OH).CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzoylcarbinol mit einer alkalischen Hydroxylaminlösung (V. MEYER, NÄGELI, *B.* 16, 1623). $C_6H_5.CO.CH_2(OH) + NH_3O = C_8H_9NO + H_2O$. Man verdunstet den Alkohol und extrahirt den Rückstand mit Aether. — Glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmilzt gegen 70°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heifsem Benzol. Beim Erwärmen mit HCl wird Hydroxylamin abgespalten.

2. **Methylphenylcarbinol** $C_6H_5.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Phenylbromäthyl $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und Silberacetat wird das Acetat $C_2H_3O_2.C_8H_9$ dargestellt und dieses durch Aetznatron verseift (RADZISZEWSKI, *B.* 7, 141; BERTHELOT, *Z.* 1868, 589). Aus Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$ und Natriumamalgam (EMMERLING, ENGLER, *B.* 6, 1006). — Siedep.: 202—204°; spec. Gew. = 1,013. Wird der Alkohol tropfenweise in überschüssiges Acetylchlorid eingetragen, so bilden sich vorzugsweise das Chlorid C_8H_9Cl und freie Essigsäure.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = C_8H_9O.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenyläthylbromid $C_6H_5.CHBr.CH_3$ und alkoholischem Ammoniak bei 100° (THORPE, *Z.* 1871, 131). — Siedep.: 185—187°; spec. Gew. = 0,931 bei 21,9°.

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_9$. Siedep.: 213—216°; spec. Gew. = 1,05 bei 17° (R.). Siedep.: 217—220° (THORPE, *Z.* 1871, 132). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in Essigsäure und Styrol C_8H_8. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali erhält man überwiegend Styrol und Metastyrol.

Dibromnitromethyl-m-Nitrophenylcarbinol $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CBr_2(NO_2)$. **Methyläther** $C_9H_8Br_2N_2O_5 = C_8H_5Br_2N_2O_5.CH_3$. *Bildung.* Beim Versetzen von α, 3-Dinitrozimmtsäureester $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2.C_2H_5$ oder von ω, 3-Dinitrostyrol $C_6H_4(NO_2).CH:CH(NO_2)$ mit Holzgeist, NaOH und Bromwasser (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 237). — Blättchen. Schmelzp.: 145—146°.

Aethyläther $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_5 = C_8H_5Br_2N_2O_5.C_2H_5$. *Bildung.* Wie der Aethyläther. — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98—99° (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 237).

Trichlormethyldimethylamidophenylcarbinol (Dimethylamidophenyltrichloräthylalkohol) $C_{10}H_{12}Cl_3NO = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH(OH).CCl_3$. *Bildung.* Man trägt 5 Thle. $ZnCl_2$ in eine auf 50° gehaltene Lösung von 10 g Chloralhydrat in 40 g Dimethylanilin ein, lässt 24 Stunden stehen, übersättigt dann mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand, durch Destillation mit Wasserdämpfen, vom Dimethylanilin befreit. Dann übergiefst man den Rückstand mit starker Salzsäure und krystallisirt das ausgeschiedene Hydrochlorid mit salzsäurehaltigem Wasser um (BÖSSNECK, *B.* 18, 1519). Das Hydrochlorid zerlegt man durch Alkali. — Blättchen. Schmilzt unter totaler Zersetzung bei 111°. Liefert bei der Oxydation keinen Farbstoff. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge in $CHCl_3$ und p-Dimethylamidobenzaldehyd. — $C_{10}H_{12}Cl_3NO.HCl$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Acetat $C_{12}H_{14}Cl_3NO_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{11}Cl_3N$. Schmelzp.: 84—85° (BÖSSNECK, *B.* 18, 1518).

Trichlormethyldiäthylamidophenylcarbinol (Diäthylamidophenyloxytrichloräthan) $C_{12}H_{16}Cl_3NO = (C_2H_5)_2N.C_6H_4.CH(OH).CCl_3$. Bei 2tägigem Stehen bei 40° von 20 g Chloralhydrat mit 60 g Diäthylanilin und 10 g $ZnCl_2$ (BÖSSNECK, *B.* 19, 368). — Oel. Wird durch alkalisches Kali in $CHCl_3$ und p-Diäthylamidobenzaldehyd gespalten. — $C_{12}H_{16}Cl_3NO.HCl$. Würfel.

3. **Tolylcarbinole** $CH_3.C_6H_4.CH_2.OH$. a. o-Tolylcarbinol. *Bildung.* Aus o-Toluylsäurealdehyd und Natriumamalgam (RAYMANN, *Bl.* 27, 498). — Nadeln. Schmelzp.: 54°; Siedep.: 210°.

Durch Kochen von ω-Brom-o-Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$ mit alkalihaltigem Wasser (40—50 Thln.) erhielt COLSON (*A. ch.* [6] 6, 115) ein Tolylcarbinol, das bei 34,2° schmolz, bei 217° siedete und sich in 100 Thln. kalten Wassers und in 66 Thln. siedenden Wassers löste. Von $KMnO_4$ wurde es zu o-Toluylsäure oxydirt. Spec. Gew. = 1,08 (im festen Zustande), = 1,023 bei 40°.

b. m-Tolylcarbinol. *Darstellung.* Durch Verseifung des Acetates $C_2H_3O_2.C_8H_9$ (s. u.) mit Kali (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 15, 1747). — Flüssig. Siedep.: 215° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9157 bei 17° (R., W.). Siedep.: 217°; spec. Gew. = 1,036 bei 0°; löst sich in 20 Thln. kalten Wassers (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 117). Bleibt bei —20° flüssig.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = C_8H_9O.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus m-Xylylbromid $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$ und alkoholischem Kali (RADZISZEWSKY, WISPEK). — Flüssig. Siedep.: 202° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9302 bei 17°.

Acetat $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_8H_9$. *Darstellung.* Aus m-Xylylbromid und Kaliumacetat (R., W.). — Flüssig. Siedep.: 226°.

Offenbar dasselbe Acetat erhielt VOLLRATH (*Z.* 1866, 489) aus gechlortem (Steinkohlentheer-) Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Cl$ und Kaliumacetat. Es siedete bei 226°. — Aus demselben Chlorxylol stellte VOLLRATH ein flüssiges Mercaptan $C_8H_9.SH$ und ein flüssiges Sulfid $(C_8H_9)_2S$ dar.

c. p-Tolylcarbinol. *Bildung.* Aus p-Toluylsäurealdehyd $CH_3.C_6H_4.COH$ und alkoholischer Kalilauge (CANNIZZARO, *A.* 124, 255). — Nadeln. Schmelzp.: 58,5—59,5°. Siedep.: 217°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O = C_8H_9O.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus p-Xylylbromid $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$ und alkoholischem Kali (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 15, 1745). — Flüssig. Siedep.: 203° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9304 bei 17°.

4. **Xylylalkohol** $C_8H_{10}O$. *Bildung.* Bei der Destillation von Aloë mit Kalk (REMBOLD, *A.* 138, 188). — Flüssig. Löslich in Kali und daraus durch Säuren fällbar. Ist vielleicht ein Phenol.

3. Alkohole $C_9H_{12}O$.

1. **Mesitylalkohol** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.OH$ ($CH_3 : CH_3 : CH_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Der Essigsäureester dieses Alkohols entsteht bei der Einwirkung von Kaliumacetat auf Mesitylbromid $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2Br$ (WISPEK, *B.* 16, 1577). — Flüssig. Siedep.: 218—221°.

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 228—231° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,0903 bei 16,5° (WISPEK).

p-Brommesitylalkohol $C_9H_{11}BrO = (CH_3)_2.C_6H_2Br.CH_2.OH$ ($CH_2 : CH_3 : Br : CH_3 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Das Acetat dieses Alkohols entsteht aus pω-Dibrommesitylen $(CH_3)_2.C_6H_2Br.CH_2Br$ und Kaliumacetat (SCHRAMM, *B.* 19, 213). Man verseift das Acetat durch alkoholisches Kali. — Kurze, breite Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66—66,5°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; äufserst wenig löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem Ligroïn. Wird von $KMnO_4$ zu p-Brommesitylensäure oxydirt. Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von p-Brommesitylaldehyd.

2. **Phenylpropylalkohol** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.OH$. *Vorkommen.* An Zimmtsäure gebunden im Storax (MILLER, *A.* 188, 202). — *Bildung.* Aus Styron $C_6H_5.CH:CH.CH_2(OH)$ und Natriumamalgam (RÜGHEIMER, *A.* 172, 123), namentlich bei Gegenwart von viel Wasser (HATTON, HODGKINSON, *Soc.* 39, 319). — *Darstellung.* Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Styron aus Storax (R.). — Dickflüssig. Erstarrt nicht bei —18°. Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,008 bei 18°. In Wasser etwas löslich, in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether. Geht, bei der Oxydation mit CrO_3 (in Eisessig gelöst), in Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$ über.

Aethyläther $C_{11}H_{16}O = C_9H_{11}O.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 1—2stündigem Kochen von ω-Chlorpropylbenzol $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ mit koncentrirtem, alkoholischem Kali (ERRERA, *G.* 16, 314). — Flüssig. Siedep.: 220—222° (i. D.).

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 244—245° (RÜGHEIMER).

Substitutionsprodukte. **Dibromphenylpropylalkohol** $C_9H_{10}Br_2O = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.OH$ u. s. w. s. Styron.

3. **Aethylphenylcarbinol** $C_6H_5.CH(OH).C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylphenylketon und Natriumamalgam (BARRY, *J.* 1874, 535; ERRERA, *G.* 16, 320). Beim Eintröpfeln von Bittermandelöl in abgekühltes Zinkäthyl und Zerlegen des gebildeten Produktes, nach 9tägigem Stehen, mit Wasser (WAGNER, *Ж.* 16, 322). — Flüssig. Siedep.: 212°; spec. Gew. = 0,99 bei 15° (B.). Siedet nicht unzersetzt bei 219—220°, aber ohne Zersetzung bei 143° bei 87 mm; spec. Gew. = 1,016 bei 0°; = 0,994 bei 23°/0°. Liefert bei der Oxydation Aethylphenylketon, Allylbenzol $C_6H_5.C_3H_5$. Absorbirt, schon in der Kälte, Salzsäuregas unter Bildung von $C_6H_5.CHCl.C_2H_5$.

Acetat $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_9H_{11}$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_6H_5.CHCl.C_2H_5$ und Silberacetat (ERRERA, *G.* 16, 323). — Flüssig. Siedep.: 227—228° (i. D.).

4. **Dimethylphenylcarbinol** $C_6H_5.C(OH)(CH_3)_2$. Die **Sulfonsäure** (Oxypropylbenzolsulfonsäure) $OH.C_3H_6.C_6H_4.SO_3H$ dieses Alkohols entsteht bei der Oxydation von Isopropylbenzolsulfonsäure $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.SO_3H$ mit alkalischer Chamäleonlösung (R. MEYER, BAUR, *A.* 219, 301). — Die freie Säure krystallisirt schwer. Das Baryum- und Bleisalz gehen bei 110—140°, unter Wasserverlust, in Salze der Propenylbenzolsulfonsäure $C_3H_5.C_6H_4.SO_3H$ über. Gleicht dem Baryumsalz. Das Kalisalz giebt mit PCl_5 ein Chlorid, aus welchem durch NH_3 das Propenylbenzolsulfamid $C_3H_5.C_6H_4.SO_2.NH_2$ entsteht. — K.Ā (bei 140°). Undeutliche Krystalle. Erheblich löslich in absolutem Alkohol. — Ba.$\bar{A}_2$. Undeutlich blätterig-krystallinisch. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Alkohol. — Pb.$\bar{A}_2$.

5. **Methylbenzylcarbinol** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, beim Behandeln von Methylbenzylketon mit Natriumamalgam, in Gegenwart von wässerigem Alkohol (ERRERA, *G.* 16, 315). — Flüssig. Siedep.: 214,5 bis 215,5° (i. D.).

4. Alkohole $C_{10}H_{14}O$.

1. **p-Cuminalkohol** $(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus Cuminol $C_3H_7.C_6H_4.COH$ und alkoholischem Kali (KRAUT, *A.* 92, 66). — *Darstellung.* Man kocht 1 Stunde lang 1 Vol. Cuminol mit 4—5 Vol. alkoholischer Kalilösung (1 Thl. KOH, 5 Thle. Alkohol), fügt dann Wasser hinzu, destillirt und schüttelt das Destillat mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und lässt den Rückstand 1—2 Tage lang, unter häufigem Schütteln, mit $NaHSO_3$ stehen. Dann fügt man Aether hinzu, wäscht die ätherische Lösung nacheinander mit sehr verdünnter Sodalösung, salzsäurehaltigem und reinem Wasser, entwässert über $CaCl_2$ und destillirt die durch ein trockenes Filter gegossene Lösung (FILETI, *G.* 14, 498). — Flüssig. Siedep.: 242° (246,6° kor.); spec. Gew. = 0,9775 bei 15° (KRAUT, *A.* 192, 224). In jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen (R. MEYER, *B.* 10, 153). Liefert bei anhaltendem Kochen mit Zinkstaub Cymol $C_{10}H_{14}$, identisch mit dem im römischen Kümmelöl vorkommenden (KRAUT, *A.* 192, 224). Zerfällt, beim Kochen mit kleinen Mengen von Mineralsubstanzen (B_2O_3,$ZnCl_2$,H_2SO_4), in Cuminäther und Wasser. Beim Erhitzen mit Natrium entsteht etwas Cymol (FILETI).

Aethyläther $C_{12}H_{18}O = C_{10}H_{13}O.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ und alkoholischem Kali (ERRERA, *G.* 14, 282). — Flüssig. Siedep.: 227°. Liefert mit rauchender Salpetersäure m-Nitrocuminaldehyd.

Cuminäther $C_{20}H_{26}O = (C_{10}H_{13})_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Cuminalkohol mit kleinen Mengen von Mineralsubstanzen ($ZnCl_2$,H_2SO_4 ...) (FILETI, *G.* 14, 500). Aus Natriumcuminalkoholat und Cumylchlorid $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ (FILETI). — *Darstellung.* Man erhitzt Cuminalkohol, dem 1—2 Tropfen Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) zugesetzt sind, 15 Minuten lang auf 200° und destillirt hierauf, wobei der oberhalb 300° übergehende Antheil besonders aufgefangen wird (FILETI). — Oelig. Siedet gegen 350°, dabei theilweise in Cymol (p-Methylnormalpropylbenzol) und Cuminaldehyd zerfallend. Diese Spaltung erfolgt vollständig bei 370°. Leichter als Wasser.

Carbaminsäureester $C_{11}H_{15}NO_2 = NH_2.CO_2.C_{10}H_{13}$. *Bildung.* Entsteht, neben Cuminchlorid $C_{10}H_{13}Cl$, beim Einleiten von Chlorcyan in Cuminalkohol (SPICA, *J.* 1875, 414). Bei der Destillation mit Wasser geht das Cuminchlorid allein über. — Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Verflüchtigt sich oberhalb 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, in Alkohol und Aether.

2. **Methylphenäthylcarbinol** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Aus Acetocinnamon $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$ und Natriumamalgam (ENGLER, LEIST, *B.* 6, 255). — Krystallinisch. Schmelzp.: 68°.

3. Das **Amidoderivat** $C_{10}H_{13}(NH_2)O$ (S. 496) ist wahrscheinlich das Derivat eines Alkohols und nicht eines Phenols.

5. Phellylalkohol (Cerin) $C_{17}H_{28}O$. *Vorkommen.* In der Korksubstanz. Wird daraus durch Auskochen mit Alkohol erhalten (SIEWERT, *Z.* 1868, 383). — Krystallinisch. Schmelzp.: 100°. Löslich in 500 Thln. siedendem und in 5000 Thln. kaltem, absolutem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren und Basen.

6. Alkohole $C_{18}H_{30}O$.

1. **Sycocerylalkohol.** *Vorkommen.* An Essigsäure gebunden in dem Harze von Ficus rubiginosa (New South Wales) (H. MÜLLER, W. DE LA RUE, *J.* 1861, 638). — *Darstellung.* Dem Harze werden durch kalten Alkohol harzige Beimengungen entzogen. Den Rückstand krystallisirt man aus siedendem Alkohol um und zerlegt ihn dann durch

Natriumalkoholat. — Sehr dünne Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Destillirt zum Theil unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol.

2. **Lactucerol.** Im deutschen Lactucarium (dem eingetrockneten Milchsaft von Lactuca virosa) finden sich die Essigsäureester von α- und β-Lactucerol (HESSE, *A.* 234, 243).

α-Lactucerol $C_{18}H_{30}O + H_2O$. *Darstellung.* Man erschöpft deutsches Lactucarium, in der Kälte, mit Ligroïn, verdunstet die Ligroïnlösung und kocht den Rückstand mit Alkohol aus. Die aus der alkoholischen Lösung sich ausscheidenden Krystalle erwärmt man mit alkoholischem Kali und versetzt die Lösung mit Wasser, wodurch α- und β-Lactucerol gefällt werden. Den mit Wasser gewaschenen und an der Luft getrockneten Niederschlag löst man in möglichst wenig kochendem Alkohol und erhält dann, beim Erkalten, α-Lactucerol. Dieses wird nochmals aus Alkohol umkrystallisirt, hierauf mit Essigsäureanhydrid auf 80° erwärmt, das gebildete Acetat erst aus Alkohol umkrystallisirt und dann durch alkoholisches KOH zerlegt. — Krystallisirt aus $CHCl_3$ oder Aether wasserfrei, aus Alkohol von 90° mit $1H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Destillirt unzersetzt im Kohlensäurestrome. Unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Rechtsdrehend; für die Lösung in Chloroform und bei p = 2,372 und t° = 15° ist $[\alpha]_D = + 76,2°$.

Acetat $C_{20}H_{32}O_2 = C_2H_3O_2.C_{18}H_{29}$. Kleine Blättchen. Schmelzp.: 210° (HESSE, *A.* 234, 248). Mäfsig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 1, t = 15° ist $[\alpha]_D = 63,6°$.

Propionat $C_{21}H_{34}O_2 = C_3H_5O_2.C_{18}H_{29}$. Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° (H., *A.* 234, 249). Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether.

β-Lactucerol $C_{18}H_{30}O + H_2O$. *Darstellung.* Siehe α-Lactucerol. Die alkoholische Mutterlauge vom α-Lactucerol wird verdunstet und das ausgeschiedene β-Lactucerol wieder in wenig heifsem Alkohol gelöst. Beigemengtes α-Lactucerol scheidet sich, beim Erkalten, zunächst wieder aus. — Lange, silberglänzende Nadeln (aus Aether oder $CHCl_3$). Scheidet sich aus heifsem Alkohol als gelatinöse Masse ab und hält dann $1H_2O$. Rechtsdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 4, t = 15° ist $[\alpha]_D = + 38,2°$.

Acetat $C_{20}H_{32}O_2 = C_2H_3O_2.C_{18}H_{29}$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 230° (HESSE, *A.* 234, 250). In Alkohol und Ligroïn schwerer löslich als α-Lactucerolacetat.

7. Alkohole $C_{20}H_{34}O$.

1. **Quebrachol** $C_{20}H_{34}O + xH_2O$. *Vorkommen.* In der weifsen Quebrachorinde (von Aspidosperma Quebracho SCHL.) (HESSE, *A.* 211, 272). Kann der Rinde durch Aether, Ligroïn oder $CHCl_3$ entzogen werden. Man verdunstet den Auszug und entzieht dem Rückstande, durch Auskochen mit wenig Alkohol, das Quebrachol. — Blättchen (aus Alkohol). Verliert rasch das Krystallwasser. Schmelzp.: 125°. Destillirt unzersetzt (?). Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn, Aceton, weniger in Eisessig; unlöslich in Wasser und Alkalien. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei t = 15° und p = 4 (wasserfrei) ist $[\alpha]_D = - 29,3°$. Schüttelt man die Chloroformlösung mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,76), so färbt sich die Chloroformschicht nach 5 Minuten purpurroth. Wendet man eine Säure vom spec. Gew. = 1,84 an, so wird die Chloroformschicht gelb und dann röthlich braun, während die Säure sich gelbbraun, dann dunkelbraun färbt und grün fluorescirt (s. Phytosterin).

Acetat $C_{22}H_{36}O_2 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{33}$. Gleicht dem Quebrachol. Schmelzp.: 115° (H.). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol; in heifsem Alkohol etwas schwerer als Quebrachol.

2. **Cupreol** $C_{20}H_{34}O + H_2O$. *Vorkommen.* Zu 0,002—0,005 % in den Cuprea-(China)-Rinden; neben Cinchol in der Rinde von Cinchona officinalis, C. Calisaya var. Schuhkrafft (HESSE, *A.* 228, 291). — *Darstellung.* Man erschöpft die Rinden mit Ligroïn, verdunstet den Auszug, krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um, behandelt das rohe Cupreol mit Essigsäureanhydrid und zerlegt das, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte, Cupreolacetat durch alkoholisches Kali. — Krystallisirt aus Ligroïn oder Aether in wasserfreien, langen Nadeln, aus Alkohol mit $1H_2O$ in Blättchen. Schmelzp.: 140°. Unzersetzt flüchtig im Kohlensäurestrome. Linksdrehend; bei p = 3,156 (wasserfrei), t = 15° und l = 220 ist $[\alpha]_D = - 37,5°$. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und heifsem Alkohol, schwieriger in Ligroïn. Die Lösung in $CHCl_3$ wird beim Schütteln mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,76) blutroth. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator.

Acetat $C_{22}H_{36}O_2 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{33}$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126° (HESSE, *A.* 228, 293). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether.

Propionat $C_{23}H_{38}O_2 = C_3H_5O_2.C_{20}H_{33}$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (HESSE, *A.* 228, 293).

3. **Cinchol** $C_{20}H_{34}O + H_2O$. *Vorkommen.* In allen echten Chinarinden, besonders (bis zu 0,03 %) in den Ledgerianarinden; nicht in den Cuprearinden (HESSE, *A.* 228, 294). — *Darstellung.* Wie bei Cupreol. — Krystallisirt aus Alkohol mit $1H_2O$ in Blättchen. Verliert im Exsiccator alles Krystallwasser und schmilzt dann bei 139°. Linksdrehend; bei p = 6. t = 15° ist für die Lösung in $CHCl_3$: $[\alpha]_D = -34,6°$. Gleicht dem Cupreol. Identisch mit Cholestol (s. u.).

Acetat $C_{22}H_{36}O_2 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{33}$. Kleine mikroskopische Prismen (aus Alkohol), die sich allmählich in Blättchen umwandeln (HESSE, *A.* 234, 376). Schmelzp.: 124° (H., 228, 295). Für die Lösung in $CHCl_3$, bei p = 4 ist $[\alpha]_D = -41,7°$ (H.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether.

Propionat $C_{23}H_{38}O_2 = C_3H_5O_2.C_{20}H_{33}$. Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 110° (HESSE, *A.* 228, 295). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

8. Cholestol $C_{22}H_{38}O + H_2O$ oder $C_{20}H_{34}O$ (?). *Vorkommen.* Findet sich, neben Chinovin, in der falschen Chinarinde (LIEBERMANN, *B.* 17, 871; 18, 1803; vgl. HESSE, *A.* 234, 377). — *Darstellung.* Das alkoholische Extrakt der Rinde wird durch Säuren von Alkaloïden befreit, dann mit Natronlauge behandelt und die alkalische Lösung mit Aether ausgeschüttelt. — Blättchen (aus Eisessig); Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 139°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Liefert mit HJ Chinoterpen $C_{10}H_{16}$. Giebt mit $CHCl_3$ (oder Essigsäureanhydrid) und H_2SO_4 dieselben Färbungen wie Cholesterin. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -39,2°$ (für wasserfreies Cholestol). Liefert mit PCl_5 ein Chlorid. Nimmt direkt Brom auf, doch scheint das entstandene Dibromid rasch 1 Atom Br zu verlieren.

Cholestolacetat krystallisirt in silberglänzenden Blättchen, die bei 124—126° schmelzen.

Cholestolbenzoat schmilzt bei 144°.

9. Ilicylalkohol $C_{25}H_{44}O$. *Vorkommen.* An Säuren gebunden in dem aus der Rinde von Ilex aquifolium bereiteten Vogelleim (J. und J. PERSONNE, *Bl.* 42, 150). — *Darstellung.* Der bei 100° getrocknete Vogelleim wird mit $CHCl_3$ oder Ligroïn ausgezogen, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit koncentrirtem alkoholischem Kali gekocht und dann mit Wasser gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser und mit verdünnter Essigsäure gewaschen und hierauf wiederholt aus Alkohol von 90 % umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende Krystalle. Schmelzp.: 175°. Siedet oberhalb 350°. Sublimirt unter einem Druck von 100 mm bei 115°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol von 80 %. In jedem Verhältniss löslich in kochendem Alkohol (von 90 %) oder Ligroïn, Aether und $CHCl_3$.

Das **Acetat** schmilzt bei 204—206° (PERSONNE, *Bl.* 42, 152).

B. Alkohole $C_nH_{2n-8}O$.

1. Alkohol C_8H_8O.

Aethylphenylvinyläther $C_{10}H_{12}O = C_6H_5.CH:CH.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chlorstyrol $C_6H_5.C_2H_2Cl$ (aus Phenyldichlorpropionsäure) mit Natriumalkoholat auf 180° (ERLENMEYER, *B.* 14, 1868). Aus ω-Bromstyrol $C_6H_5.CH:CHBr$ und Natriumäthylat (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 41). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 217°; spec. Gew. = 0,9812 bei 0°. Giebt mit Brom ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Aethylalkohol und Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$.

2. Alkohole $C_9H_{10}O$.

1. **Styron** (Zimmtalkohol) $C_6H_5.CH:CH.CH_2.OH$. *Vorkommen.* An Zimmtsäure gebunden im flüssigen Storax (SIMON, *A.* 31, 274; TÖL, *A.* 70, 3). Im Perubalsam (an Zimmtsäure gebunden?) (DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156). — *Darstellung.* Storax wird mit Sodalösung destillirt, so lange noch Styrol übergeht. Den Rückstand destillirt man mit Natronlauge, wobei rohes Styron übergeht, das man durch Fraktionniren reinigt. — Zweckmäfsiger dürfte es sein, reines Styracin (aus Storax) mit koncentrirter Kalilauge zu destilliren. Ein Theil des Styrons scheidet sich im Destillat aus. Den Rest gewinnt man durch Versetzen des Destillates mit Kochsalz und Ausschütteln mit Aether (TÖL). — Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 33° (TÖL); Siedep.: 250° (WOLFF, *A.* 75, 300); spec. Gew. = 1,04017 bei 24,8°/4°; 1,03024 bei 36,1°/4°; 1,00027 bei 77,3°/4°; Brechungsver-

mögen: NASINI, BERNHEIMER, *G.* 15, 84. Siedep.: 253,5—254,5 bei 747,3 mm. Spec. Gew. = 1,0440 bei 20° 4°; 1,0338 bei 33° 4°; Brechungsvermögen μ_α = 1,57510 (BRÜHL, *A.* 235, 17). Molekularbrechungsvermögen = 72,64 (ber. = 60,8) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348, 352). Riecht nach Hyacinthen. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht bei der Oxydation, durch Platinschwarz, in Zimmtaldehyd über. Bei stärkerer Oxydation treten Zimmtsäure und dann Bittermandelöl auf. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam entstehen Phenylpropylalkohol $C_9H_{12}O$ und etwas Allylbenzol C_9H_{10} (RÜGHEIMER, *A.* 172, 122). In Gegenwart von viel Wasser entsteht mit Natriumamalgam fast nur Phenylpropylalkohol; bei Gegenwart von wenig Wasser und natriumreichem Amalgam werden Styrol und Holzgeist, aber kein Allylbenzol gebildet (HATTON, HODGKINSON, *Soc.* 39, 319). $C_9H_{10}O + H_2 = C_8H_8 + CH_3(OH)$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) auf 180—200° entstehen Toluol C_7H_8 und Allylbenzol (TIEMANN, *B.* 11, 671). Verbindet sich direkt mit Brom. Giebt mit rauchender Schwefelsäure eine Sulfonsäure (?) (WOLFF).

Aether und Ester: RAMDOHR, *J.* 1858, 446.

Styrylchlorid C_9H_9Cl. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in Styron und darauf folgendes Erhitzen auf 100°. — Flüssig. Erstarrt nicht bei —19°.

Jodid C_9H_9J. *Bildung.* Aus Styron und PJ_2. — Schweres Oel. Lässt sich nicht mit Wasser destilliren.

Cyanid $C_9H_9.CN$. *Bildung.* Aus dem Jodid und alkoholischem Cyankalium. — Gelbliches Oel, leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol. Verharzt beim Kochen mit Kalilösung.

Aethylstyryläther $C_{11}H_{14}O = C_9H_9.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Chlorid C_9H_9Cl und Natriumalkoholat. — Flüssig, siedet bei hoher Temperatur. Schwerer als Wasser.

Styryläther $C_{18}H_{18}O = (C_9H_9)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Styron mit B_2O_3 auf 100°. — Hellgelbes, dickes Oel, schwerer als Wasser. Zersetzt sich theilweise bei der Destillation.

Styrylsulfid $C_{18}H_{18}S = (C_9H_9)_2.S$. Gelbliches, übelriechendes, nicht destillirbares Oel.

Additionsprodukte des Styrons: GRIMAUX, *Bl.* 20, 120.

Bromid (Stycerindibromhydrin) $C_9H_{10}OBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.OH$. *Bildung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Lösung von Styron in $CHCl_3$. — Tafeln oder Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verliert, bei längerem Kochen mit Wasser, alles Brom als HBr und geht in Stycerin $C_9H_9(OH)_3$ über.

Stycerintribromhydrin $C_9H_9Br_3 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2Br$. *Bildung.* Aus Styrylbromid C_9H_9Br und Brom; bei wiederholtem Destilliren von Styronbromid $C_9H_{10}O.Br_2$ mit überschüssiger, rauchender Bromwasserstoffsäure. — Kleine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 124°. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in $CHCl_3$.

Stycerinchlordibromhydrin $C_9H_9ClBr_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Styrylchlorid und Brom. — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 96,5°. Ziemlich löslich in Chloroform, wenig in kaltem Aether.

Stycerinacetodibromhydrin $C_{11}H_{12}Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Aus Styronbromid $C_9H_{10}O.Br_2$ und Acetylchlorid. — Schiefe Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 85—86°.

2. **Alkohol** $C_6H_5.C_2H(OH).CH_3$. **Aethyläther** $C_{11}H_{14}O = C_9H_9O.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Allylbenzolbromid $C_6H_5.C_3H_5Br_2$ und alkoholischem Kali bei 135° (ERRERA, *G.* 16, 327). — Flüssig. Siedep.: 225°.

3. Alkohol $C_{10}H_{12}O = C_6H_5.C_2H(OH).C_2H_5$. *Bildung.* Das Acetat dieses Alkohols entsteht beim Erhitzen von $C_6H_5.C_4H_6Br$ (Additionsprodukt von HBr an Aethylphenylacetylen $C_6H_5.C_2.C_2H_5$) mit Silberacetat und Eisessig auf 150—160°. Das Acetat wird dann durch K_2CO_3, im Rohr, verseift (MORGAN, *J.* 1876, 398). — Flüssig. Siedep.: 224 bis 226°; spec. Gew. = 0,985 bei 16°.

Acetat $C_{12}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{11}$. Siedep.: 223—230° (MORGAN).

4. Alkohole $C_{26}H_{44}O$.

1. **Cholesterin** $C_{26}H_{44}O + H_2O$ (oder $C_{25}H_{42}O + H_2O$). *Vorkommen.* Hauptbestandtheil der meisten menschlichen Gallensteine. In der Galle (GMELIN, TIEDEMANN). Im Blut (BOUDET); im Gehirn (GMELIN, *A.* 41, 238); in der Retina des Ochsenauges (zu 0,7 %) (CAHN, *H.* 5, 215); in den Karpfeneiern (GOBLEY, *A.* 76, 360); in der Milz (MARCET, *J.* 1860, 592); im Darmkanal von Säugethieren und Vögeln (GMELIN, TIEDEMANN); in den Exkrementen des Krokodils (MARCET). Im Peruguano (HOPPE, *J.* 1863, 654). Im Wollfett (SCHULZE, *Z.* 1870, 453; *B.* 5, 1075; 6, 251). In der Milch (TOLMATSCHOW,

HOPPE, *H.* 9, 224). — *Darstellung.* Aus Gallensteinen. Die gepulverten Gallensteine werden mit Wasser aufgekocht und dann in kochendem Weingeist gelöst. — Man erschöpft Gallensteine mit Benzol, verdunstet die Benzollösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (THUDICHUM, *Fr.* 1, 122). — Aus Gehirn. Kleingeschnittenes Gehirn wird in einer Stöpselflasche mit etwas mehr als $^1/_2$ Thl. starkem Alkohol übergossen. Nach einigen Tagen filtrirt man ab, presst den Rückstand scharf aus und übergiefst ihn mit Aether. Nach mehrtägigem Stehen kühlt man das Gemisch auf 0° ab, filtrirt, presst kalt aus und verdunstet die ätherische Lösung. Das ausgeschiedene Cholesterin wird mit alkoholischem Kali ausgekocht und aus Aetheralkohol umkrystallisirt. — Oder: Man vermischt die Gehirnmasse mit genügend viel gebrannten Gypses, um alles Wasser (80 %) zu binden. Das feste Gemisch wird nach einigen Tagen gepulvert und mit Aether übergossen. Die ätherische Lösung kühlt man auf 0° ab, filtrirt und destillirt den Aether ab. Das rückständige Cholesterin wird mit alkoholischem Kali, dann mit Alkohol (von 68 %) ausgekocht und schliefslich aus Aetheralkohol umkrystallisirt. 1 Pfund Gehirn giebt 2 g Cholesterin (WALITZKY, *Ж.* 8, 235). — Darstellung nach BAUMSTARK: *H.* 9, 157. — Krystallisirt aus Chloroform in wasserfreien Nadeln, aus Alkohol oder Aether in wasserhaltigen Blättchen oder monoklinen Tafeln (HEINTZ, *J.* 1850, 575). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure oder bei 100°. Schmelzp.: 145—146° (GOBLEY; HESSE, *A.* 192, 177). Spec. Gew. = 1,067 (HOPPE), = 1,03 (geschmolzen) (HEIN, *J.* 1847/48, 920). Linksdrehend; wasserfreies Cholesterin dreht in ätherischer Lösung bei 15°: $[\alpha]_D = -31{,}12$ (2 g gelöst in 100 ccm Aether); in Chloroformlösung: $[\alpha]_D = -(36{,}61° + 0{,}249\,c)$ (wenn c = 2 bis 8 g in 100 ccm Lösung) (HESSE, *A.* 192, 178). Molekularbrechungsvermögen = 200,88 (ber. = 190,0). [Daraus schliefst KANONNIKOW (*J. pr.* [2] 31, 350), dass im Cholesterin, ganz wie im Styron, vier doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen vorkommen.] Unlöslich in Wasser. Kaum löslich in kaltem, wässerigem Alkohol. Löslich in 9 Thln. kochendem Alkohol (spec. Gew. = 0,84), in 5,55 Thln. kochendem Alkohol (spec. Gew. = 0,82) (CHEVREUL). Leicht löslich in Aether, CS_2. Destillirt unzersetzt im Vakuum oberhalb 360° (CHEVREUL). Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt verflüchtigen. Destillirt man Cholesterin bei hoher Temperatur, so zerfällt es zum Theil in Kohlenwasserstoffe [α-Cholesterilen $C_{26}H_{42}$, C_nH_{2n} (Siedep.: 140°), $C_{28}H_{44}$ (Siedep.: 240°)] u. a. Körper (HEINTZ, *A.* 76, 366). Verbindet sich, nach Art der tertiären Alkohole, mit organischen Säuren unter Wasseraustritt. Mit Natrium entsteht Cholesterinnatrium $C_{26}H_{43}O.Na$. PCl_5 erzeugt Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung und Essigsäure entstehen Cholestensäure $C_{25}H_{40}O_4$, Oxycholestensäure $C_{25}H_{40}O_5$, Dioxycholestensäure $C_{25}H_{40}O_6$ und Trioxycholesterin $C_{25}H_{42}O_3$. Mit Salpetersäure entsteht Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$. Koncentrirte Schwefelsäure oder P_2O_5 erzeugen (5) isomere Cholesterilene $C_{26}H_{42}$. Chlor wirkt substituirend. Mit Brom wird ein Additionsprodukt $C_{26}H_{44}O.Br_2$ erhalten. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 230° entstehen Kohlenwasserstoffe $(C_{10}H_{16})_x$ und $C_{26}H_{44}$ (?) (LIEBERMANN, *B.* 18, 1808).

Reaktionen des Cholesterins. Durch koncentrirte Schwefelsäure und wenig Jod wird Cholesterin bald violett, blau, grün und roth gefärbt. — Man löst einige Centigramm Cholesterin in 2 ccm Chloroform, fügt 2 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,76; HESSE, *A.* 211, 283) hinzu und schüttelt um. Die Chloroformlösung färbt sich blutroth, dann kirschroth bis purpurn, während die Schwefelsäureschicht eine stark grüne Fluorescenz zeigt. Giefst man einige Tropfen der Chloroformlösung in eine Schale, so färbt sie sich rasch blau, dann grün, endlich gelb (SALKOWSKI, *Fr.* 11, 443). — Tröpfelt man reine koncentrirte Schwefelsäure in eine kaltgehaltene, gesättigte Lösung von Cholesterin in Essigsäureanhydrid, so färbt sich die Lösung vorübergehend rosenroth und dann bleibend blau (LIEBERMANN, *B.* 18, 1804). — Verdampft man eine kleine Menge Cholesterin mit einem Tropfen Salpetersäure in gelinder Wärme, so bleibt ein gelber Fleck, der, noch warm mit einem Tropfen NH_3 übergossen, roth wird. Nachheriger Zusatz eines festen Alkalis bewirkt keine Aenderung der Färbung (Unterschied des Cholesterins von Harnsäure) (SCHIFF, *A.* 115, 313). — Verdampft man Cholesterin mit einem Gemisch aus 2—3 Vol. koncentrirter Salzsäure (oder H_2SO_4) und 1 Vol. mäfsig verdünnter Eisenchloridlösung, so färbt sich der Rückstand violett (SCHIFF). Am besten verdunstet man, in einer Schale, etwas Cholesterin mit sehr wenig $FeCl_3$, etwas HCl und $CHCl_3$, bei gelinder Wärme, fast bis zur Trockene, bis sich der Rand violettroth zu färben beginnt. Dann lässt man erkalten, fügt wieder $CHCl_3$, verdunstet und erhitzt. Der ganze Schaleninhalt färbt sich nun purpurviolett, dann blauviolett und schliefslich schmutzig grünlich.

Nachweis von Cholesterin in Fetten u. s. w. Die zu prüfende Substanz wird, im zugeschmolzenen Rohr, mit Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid zusammengeschmolzen. Es entsteht Cholesterinbenzoat, das in siedendem Alkohol fast unlöslich

ist und aus Aether in charakteristischen, rechtwinkeligen Tafeln krystallisirt (SCHULZE, *Fr.* 17, 174).

Natriumcholesterylat $C_{26}H_{43}O.Na$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natrium in eine gesättigte Lösung von Cholesterin in Steinöl (LINDENMEYER, *J.* 1863, 543; vgl. dagegen: RAYMANN, *Bl.* 47, 899). — Seideglänzende Nadeln (aus $CHCl_3$ oder Steinöl). Schmelzp.: 150°. Wird von Wasser langsam zersetzt, rascher durch Alkohol. Giebt beim Erhitzen mit Aethyljodid auf 100° einen, aus Aether, in Tafeln krystallisirenden Körper [= Cholesteryläther $(C_{26}H_{43})_2O$?], der bei 141° schmilzt. Aus der Natriumverbindung und Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$ entstehen bei 71° schmelzende Krystalle, die sich in Aether, aber nicht in Alkohol lösen.

Nach WALITZKY entwickelt wasserfreies Cholesterin mit Natrium keinen Wasserstoff.

Cholesterinbromid $C_{26}H_{44}O.Br_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von, in CS_2 gelöstem, Brom in eine Lösung von wasserfreiem Cholesterin in CS_2 (WISLICENUS, MOLDENHAUER, *A.* 146, 178). — Kleine, dünne Nadeln (aus Aetheralkohol). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Schmilzt beim Erhitzen unter Verkohlung. Wird von Natriumamalgam wieder in Cholesterin übergeführt.

Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$. *Bildung.* Aus Cholesterin und PCl_5 (PLANER, *A.* 118, 26). — *Darstellung:* RAYMANN, *Bl.* 47, 899. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 97° (WALITZKY). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether. Verändert sich nicht beim Kochen mit koncentrirter, wässeriger Kalilauge. Setzt sich mit Kalium- oder Silberacetat nicht um in Cholesterinacetat. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat entsteht Cholesterilen $C_{26}H_{42}$. Beim Kochen mit Alkohol und Natriumamalgam wird Hydrocholesterilen $C_{26}H_{44}$ gebildet (WATITZKY, *Ж.* 8, 236).

Bromid $C_{26}H_{43}Cl.Br_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine ätherische Lösung von Cholesterylchlorid (RAYMANN, *Bl.* 47, 900). — Pulver. Krystallisirt aus kaltem CS_2 in grofsen Krystallen. Schmelzp.: 128°. Verliert bei 158° HCl und HBr. Beim Erhitzen mit Kalilauge oder Natriumäthylat wird Cholesterylchlorid regenerirt.

Nach BERTHELOT (*A.* 112, 359) entsteht bei 8—10stündigem Erhitzen von Cholesterin mit rauchender Salzsäure auf 100° Cholesterylchlorid als eine durchscheinende, harzartige, in Aether lösliche Masse.

Chlorid $C_{52}H_{85}Cl = (C_{26}H_{42})_2.HCl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cholesterylchlorid mit alkoholischem Ammoniak auf 160—220° (WALITZKY). — Dünne Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. Löslich in Aether und in kochendem Alkohol.

Cholesterylacetat $C_{28}H_{46}O_2 = C_2H_3O_2.C_{26}H_{43}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cholesterin mit Essigsäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 56, 54). Aus Cholesterin und Acetylchlorid (LÖBISCH, *B.* 5, 513). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92° (L.); 113° (RAYMANN, *Bl.* 47, 899).

Essigsaures Cholesterin $C_{26}H_{44}O.C_2H_4O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Cholesterin in kochendem Eisessig (HOPPE, *J.* 1863, 545). — Krystalle. Schmelzp.: 110°. Verliert bei 120° alle Essigsäure. Ebenso beim Uebergiefsen mit Alkohol.

Cholesterylbutyrat $C_{30}H_{50}O_2 = C_4H_7O_2.C_{26}H_{43}$. Aus Buttersäure und Cholesterin bei 200° (BERTHELOT). — Fest. Leicht schmelzbar. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Cholesterylstearat $C_{44}H_{78}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_{26}H_{43}$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Cholesterin und 8—10 Thln. Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 65°. Fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in kaltem Aether.

Heptachlorcholesterin $C_{26}H_{37}Cl_7O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cholesterin mit trockenem Chlor (SCHWENDLER, MEISSNER, *A.* 59, 107). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 60°. Wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol, leicht in Aether.

Dinitrocholesterin $C_{26}H_{42}(NO_2)_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von wasserfreiem Cholesterin in kalte, rauchende Salpetersäure, welches dadurch zu öligen Tropfen schmilzt, die man abhebt und aus Alkohol umkrystallisirt (PREIS, RAYMANN, *B.* 12, 224). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 120—121°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heifsem und in Aether.

Nitrocholesterylchlorid $C_{26}H_{42}(NO_2)Cl$. *Bildung.* Beim Eintragen von Cholesterylchlorid in kalte, rauchende Salpetersäure (PREIS, RAYMANN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149°.

Trinitrocholesterilen (?) $C_{25}H_{37}(NO_2)_3$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Cholesterin in ein Gemisch von 3 Thln. rauchender Salpetersäure und 10 Thln. Eisessig (LATSCHINOW, *Ж.* 10, 360). — Blättchen. Zersetzt sich bei 180°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Indifferent. Löst sich, unter Zersetzung, beim Kochen mit Kalilauge; die Lösung hält salpetrige Säure.

Oxydationsprodukte des Cholesterins durch Kaliumpermanganat. a. **Trioxycholesterin** $C_{25}H_{42}O_3$. *Darstellung.* In eine kochende Lösung von 3 Thln. Cholesterylacetat in 10 Thln. Eisessig werden allmählich 5 Thle. $KMnO_4$ eingetragen. Man giebt HCl und $NaHSO_3$ (bis zur Entfärbung) hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Kalilauge und destillirt dann den Aether ab. Aus dem Rückstande wird, durch kalten Eisessig, Trioxycholesterinacetat ausgezogen. Letzteres verseift man durch mehrstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr auf 100—120° (LATSCHINOW, *Ж.* 10, 358). — Gelbliches Pulver, leicht löslich in Alkohol, Aether und Kali aber nicht in NH_3. Die alkoholische Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt.

Trioxycholesterindiacetat $C_{29}H_{46}O_5 = C_{25}H_{40}(C_2H_3O)_2O_3$. Scheidet sich aus Alkohol, Aether, Ligroïn u. s. w. harzartig aus (LATSCHINOW). Fügt man zur gesättigten essigsauren Lösung, etwas Wasser, so fällt es als schweres Pulver von schwach krystallinischem Gefüge aus. Schmelzp.: 77°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, kaltem Eisessig u. s. w.

b. **Cholestensäure** $C_{25}H_{40}O_4$ (oder $C_{26}H_{42}O_4$?). *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Cholesterin in 10 Thln. Eisessig und fügt allmählich 3 Thle. fein pulverisirtes Kaliumpermanganat hinzu. Hierauf verdünnt man mit Wasser, filtrirt, entfärbt den Niederschlag mit HCl und $NaHSO_3$ und schüttelt ihn mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit angesäuertem Wasser gewaschen und dann mit Kalilauge geschüttelt. In die Kalilauge gehen drei Säuren über, im Aether gelöst bleiben indifferente Körper. Fügt man alkoholische Bleizuckerlösung zu der Aetherlösung, so werden harzige Stoffe gefällt. Es bleiben jetzt noch Cholesterin und Trioxycholesterin (?) im Aether gelöst. — Die drei im Kali gelösten Säuren sind sich sehr ähnlich. Es sind schwache Säuren, amorph, gelb. Nur die Salze der Alkalien lösen sich in Wasser; die Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Mit allen übrigen Metallsalzen gehen die Alkalisalze amorphe, gelatinöse Niederschläge. Von der Gesammtausbeute an Säuren bestehen 60% aus Dioxycholestensäure, 30% aus Cholestensäure und 10% aus Oxycholestensäure. Zur Trennung der Säuren bereitet man die Calciumsalze, löst das getrocknete Gemenge derselben in Benzol C_6H_6 und fällt dioxycholestensaures Salz durch das zehnfache Volum Aether, oder man fällt dasselbe Salz durch Zusatz von 10 Vol. absolutem Alkohol bei Siedehitze. Man filtrirt kochendheifs und erhält, beim Erkalten, einen Niederschlag von oxycholestensaurem Salze, während das cholestensaure Salz gelöst bleibt. Die Salze der Dioxycholestensäure lösen sich nur in Benzol, jene der Oxycholestensäure in Benzol und Aether, und die Salze der Cholestensäure in Benzol, Aether und kaltem Alkohol (LATSCHINOW, *Ж.* 9, 82). — Die freie Säure fällt aus den Salzen als ein gelber, amorpher, käsiger Niederschlag aus, der beim Kochen mit Wasser schmilzt und beim Erkalten harzartig erstarrt. Die trockene Säure schmilzt bei 60—70°. Kaum löslich in kochendem Wasser. Geht beim Trocknen nicht in Anhydrid über. — $Cu(C_{25}H_{39}O_4)_2$. — $Ag.C_{25}H_{39}O_4$. Schmilzt bei 130° und färbt sich dabei stahlblau.

c. **Oxycholestensäure** $C_{25}H_{40}O_5$. Gleicht im Aeufseren der Cholestensäure (LATSCHINOW). Beim Trocknen bei 100° geht die Säure in ein Anhydrid $C_{50}H_{78}O_9$ über. Sie schmilzt dann bei 80—100°. Die Salze lösen sich in Aether und in einem kochenden Gemisch von Benzol und absolutem Alkohol. In kaltem Alkohol sind sie unlöslich. — $Pb(C_{25}H_{39}O_5)_2$. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Schmilzt nicht bei 140°.

d. **Dioxycholestensäure** $C_{25}H_{40}O_6$. Gleicht im Aeufseren der Cholestensäure (LATSCHINOW). Geht bei 100—110° in ein Anhydrid $C_{50}H_{78}O_{11}$ über, das bei 74—85° schmilzt. Wird von $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung, leicht oxydirt, wobei aber nur flüchtige Fettsäuren entstehen. — $K.C_{25}H_{39}O_6$. Zerfliefsliche, amorphe Kugeln. — $Ca(C_{25}H_{39}O_6)_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$. Löslich in Ammoniak.

Höchst wahrscheinlich ist Dioxycholestensäure identisch mit der Säure $C_{24}H_{40}O_6$, die LÖBISCH (*B.* 5, 510) bei der Oxydation von Cholesterin mit Chromsäuregemisch erhielt.

2. **Phytosterin** (Cholesterin der Pflanzen) $C_{26}H_{44}O + H_2O$. *Vorkommen.* Im Samen der Erbsen, Bohnen, Mandeln u. s. w. (BENECKE, *A.* 122, 249); im Weizenkleber (RITTHAUSEN, *J.* 1863, 544); im Mais (HOPPE, *J.* 1866, 698). In der Calabarbohne (HESSE, *A.* 192, 175). Im Colchicum-Samen (PASCHKIS, *H.* 8, 356). — *Darstellung.* Man behandelt Saaterbsen mit Ligroïn, verdunstet die Lösung, presst den Rückstand zwischen Fliefspapier und krystallisirt ihn aus Alkohol um (HESSE). — Krystallisirt aus $CHCl_3$, Aether oder Ligroïn in wasserfreien Nadeln, aus Alkohol in wasserhaltigen Blättchen. Schmelzp.: 132—133° (HESSE). Unlöslich in Wasser und Alkalien. Löslich in 6,65 Thln. Chloroform bei 20° (LINDENMEYER, *J.* 1863, 542). Optisch-aktiv; $[\alpha]_D = -34,2°$ (bei 1,636 g wasserfreien Phytosterins in 100 ccm $CHCl_3$) (H.).

Acetat $C_{28}H_{46}O_2 = C_2H_3O_2.C_{26}H_{43}$. Atlasglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120° (HESSE, *A.* 228, 296).

3. **Isocholesterin** $C_{26}H_{44}O$. *Vorkommen.* Neben Cholesterin im Wollfett (E. SCHULZE. *J. pr.* [2] 7, 163). — *Darstellung.* Beim Behandeln des Wollfettes mit kaltem Alkohol geht das Cholesterin in Lösung. Den in Alkohol unlöslichen Theil erhitzt man mit alkoholischer Kalilösung, in geschlossenen Gefäfsen auf 100°, lässt den Alkohol verdunsten, rührt den Rückstand mit Wasser an und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand mit der vierfachen Menge Benzoësäure auf 200° erhitzt. Die gebildeten Benzoësäureester werden mit Potaschelösung gewaschen und dann in Aether aufgenommen. Man verdampft den Aether, kocht den Rückstand mit kleinen Mengen Alkohol aus und krystallisirt ihn dann aus Aether um. So werden Tafeln von benzoësaurem Cholesterin und Nadeln von benzoësaurem Isocholesterin erhalten, die man durch Schlemmen trennt. Das benzoësaure Isocholesterin verseift man durch Kochen mit alkoholischem Kali. — Gallertartige Massen oder Flocken (aus Alkohol). Eine koncentrirte Lösung in heifsem Alkohol gesteht beim Erkalten zur Gallerte. Krystallisirt aus Aether in feinen Nadeln. Schmelzp.: 137—138°. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +60°$ (bei 7,344 g Substanz in 100 ccm Aether) (SCHULZE, *B.* 12, 149). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether. Aus der Lösung in heifser Essigsäure krystallisirt eine lose Verbindung des Cholesterins mit Essigsäure. Beim Verdampfen von wenig Isocholesterin mit einigen Tropfen koncentrirter Salpetersäure hinterbleibt ein gelber Fleck, der beim Uebergiefsen mit NH_3 eine gelbrothe Färbung annimmt. Mit konc. H_2SO_4 (spec. Gew. = 1,76) und Chloroform giebt Isocholesterin keine Reaktion wie Cholesterin, es erfolgt nur eine langsam hervortretende, schliefslich in Braun übergehende Färbung (SCH., *J. pr.* [2] 25, 459).

Chlorid $C_{26}H_{43}Cl$. Gelbe, harzartige Masse. Leicht löslich in Aether, schwieriger in Alkohol (SCHULZE).

Acetat $C_{28}H_{46}O_2 = C_2H_3O_2.C_{26}H_{43}$. Unkrystallinisch. Schmilzt unter 100° (SCH.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Stearat $C_{44}H_{78}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_{26}H_{43}$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 72° (SCH.). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol.

4. **Paracholesterin** $C_{26}H_{44}O + H_2O$ oder $C_{26}H_{46}O + H_2O$ (?). *Vorkommen.* Im Schleimpilze Aethalium septicum, der auf alten Lohehaufen vegetirt („Lohblüthe" der Gerber) und fast ganz aus Protoplasma besteht (REINKE, RODEWALD, *A.* 207, 229). — *Darstellung.* Der Pilz wird mit starkem Alkohol ausgezogen, die Lösung verdunstet, der Rückstand mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung verdunstet. Den Rückstand kocht man mit alkoholischem Kali, verjagt dann den Alkohol, zieht das Paracholesterin durch Aether aus und krystallisirt es aus Alkohol um. — Seideglänzende Nadeln (aus Aether oder $CHCl_3$). Krystallisirt aus Alkohol in Krystallwasser haltenden Blättchen. Schmelzp.: 134—134,5°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Linksdrehend; für die Lösung in Chloroform (p = 2,7 g und t = 20°) ist $[\alpha]_D = -28,88°$. Beim Schütteln der Chloroformlösung mit Vitriolöl tritt dieselbe Färbung ein, wie mit Cholesterin (E. SCHULZE, *J. pr.* [2] 25, 459). Bei längerem Stehen färbt sich die Chloroformlösung blau und dann violett.

5. **Caulosterin** $C_{26}H_{44}O + H_2O$. *Vorkommen.* In den Wurzeln und dem hypocotylen Glied der Keimlinge von, im Dunkeln gezogenen, gelben Lupinen (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 25, 165). — Schmelzp.: 158—159°. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ und bei p = 5, ist $[\alpha]_D = -49,6°$. Giebt mit $CHCl_3$ und H_2SO_4 dieselbe Färbung wie Cholesterin. — Das Benzoat gleicht dem Cholesterinbenzoat und krystallisirt (aus Aether) in dünnen Blättchen.

Cholesterinartige Körper. 1. **Ambraïn** $C_{25}H_{48}O$ (?). *Vorkommen.* In der grauen Ambra. Diese wird in den Tropen, in Stücken auf dem Meere schwimmend oder auch an den Küsten, gefunden. Sie ist vielleicht eine Art Gallen- oder Darmstein der Pottwale (Physeter macrocephalus). Dient zum Parfümiren. — *Darstellung.* Man kocht die Ambra mit Alkohol aus, wobei beim Erkalten Ambraïn auskrystallisirt. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 36° (PELLETIER, *A.* 6, 25).

2. **Castorin.** *Vorkommen.* Im Castoreum (Bibergeil, die zwei birnförmigen Beutel an den Geschlechtstheilen des Bibers. Wird in der Medicin benutzt). Nach VALENCIENNES (*J.* 1861, 803) rühren die Wirkungen des Castoreums nicht von dem Castorin, sondern von dem flüchtigen Oele des Bibergeils her. — *Darstellung.* Man mengt Bibergeil mit gelöschtem Kalk und kocht dann mit Alkohol aus (VALENCIENNES). Das sibirische Castoreum (von Castor Fiber) ist reicher an Castorin als das „canadische" (von Castor Canadensis *Kuhl.*). — Kleine Nadeln. Löslich in kochender Essigsäure.

C. Alkohol $C_nH_{2n-12}O$.

β-Naphtylmethylalkohol $C_{11}H_{10}O = C_{10}H_7.CH_2.OH$. *Bildung.* Aus β-Menaphtylamin $C_{10}H_7.CH_2.NH_2$ und salpetriger Säure (BAMBERGER, BÖKMANN, *B.* 20, 1118). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 80—80,5°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

D. Alkohole $C_nH_{2n-14}O$.

1. Diphenylcarbinol (Benzhydrol) $C_{13}H_{12}O = (C_6H_5)_2.CH.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 133, 6); beim Erhitzen von Benzophenon mit alkoholischem Kali auf 160° (ZAGUMENNY, *A.* 184, 174). Diphenylbrommethan $(C_6H_5)_2.CHBr$ liefert mit Kaliumacetat den Essigester des Benzhydrols (s. u.). — *Darstellung.* Durch Kochen von Benzophenon mit alkoholischem Kali und Zink (ZAGUMENNY). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 67,5—68°; Siedep.: 297—298° bei 748 mm. Löslich in 2000 Thln. Wasser von 20°; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, CS_2, $CHCl_3$. Zerfällt bei längerem Sieden zum Theil in Wasser und Benzhydroläther. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Benzophenon übergeführt. Mit Brom entsteht Dibrombenzhydrol. Von alkoholischem Kali wird Benzhydrol bei 180° nicht angegriffen. Beim Kochen mit Essigsäure und Zink wird Benzpinakon $C_{26}H_{20}(OH)_2$ gebildet. Kocht man eine essigsaure Lösung von Benzhydrol mit starker Salzsäure und Zink, so entsteht Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$. Von verdünnter Schwefelsäure wird Benzhydrol bei 180° in Wasser und Benzhydroläther gespalten.

Aethyläther $C_{15}H_{16}O = C_2H_5.OC_{13}H_{11}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Benzhydrol in absolutem Alkohol mit Vitriolöl (LINNEMANN). Wird leichter erhalten durch Vermischen des Bromids $(C_6H_5)_2CHBr$ mit alkoholischem Kali (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 339). — Flüssig. Siedep.: 288° (F., B.); spec. Gew. = 1,029 bei 20 (L.). Löslich in 20 Vol. Alkohol (von 80°).

Isoamyläther $C_{18}H_{22}O = C_5H_{11}.OC_{13}H_{11}$. *Darstellung.* Aus dem Bromid $(C_6H_5)_2.CHBr$, KOH und Isoamylalkohol (FRIEDEL, BALSOHN). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 310°.

Benzhydroläther $C_{18}H_{22}O = (C_{13}H_{11})_2O$ oder $C_{26}H_{20}O = \begin{matrix}(C_6H_5)_2.C\\(C_6H_5)_2.C\end{matrix}\!\!>O$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Benzhydrol (LINNEMANN) oder beim Erhitzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 5 Vol. H_2O) auf 180° (ZAGUMENNY); bei der Einwirkung von Benzoylchlorid oder PCl_3 auf Benzhydrol (LINNEMANN). Beim Kochen des Bromids $(C_6H_5)_2CHBr$ mit Wasser (FRIEDEL, BALSOHN). — Monokline Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 109° (Z.); 111°; Siedep.: 315° bei 745 mm (L.). Leicht löslich in Benzol, schwer in kochendem Alkohol (von 95°). Wandelt sich beim Kochen mit Eisessig, Zinkstreifen und etwas Salzsäure in Tetraphenyläthan um (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 431).

THÖRNER und ZINCKE (*B.* 11, 1398) erhielten denselben Körper beim Schmelzen von Benzpinakon $(C_6H_5)_2C(OH).C(OH).(C_6H_5)_2[(C_{26}H_{22}O_2 - H_2O = C_{26}H_{20}O)]$, und da er durch Acetylchlorid glatt in das isomere β-Benzpinakolin $(C_6H_5)_3.C.CO.C_6H_5$ übergeht, so ertheilen sie ihm die Formel $C_{26}H_{20}O$ statt $C_{26}H_{22}O$.

Chlorid $C_{13}H_{11}Cl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in, bei möglichst niederer Temperatur geschmolzenes, Benzhydrol (ENGLER, BETHGE, *B.* 7, 1128). — Strahligkrystallinische Masse. Schmelzp.: 14°. Zerfällt in höherer Temperatur leicht in HCl und Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$.

Bromid $C_{13}H_{11}Br$ — siehe Diphenylmethan $C_{13}H_{12}$ (S. 165).

Acetat $C_{15}H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_{11}$. *Bildung.* Durch Kochen von Benzhydrol mit Eisessig (LINNEMANN). Durch Behandeln des Bromids $(C_6H_5)_2CHBr$ mit Kaliumacetat und Eisessig (FRIEDEL, BALSOHN). — Orthorhombische, flache Prismen. Schmelzp.: 41,5° (VINCENT, *Bl.* 35, 304). Siedep.: 301—302° bei 731 mm; spec. Gew. = 1,49 bei 22° (L.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Kali rasch verseift. Bleibt, in Gegenwart von Essigsäure, lange flüssig.

Succinat $C_{30}H_{26}O_4 = C_4H_4O_4(C_{13}H_{11})_2$. Kleine Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—142° (LINNEMANN). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt bei der Destillation in freie Bernsteinsäure und Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$ (ZAGUMENNY).

Dibrombenzhydrol $C_{13}H_{10}Br_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 10 Thln. Benzhydrol mit 1 Thl. Brom auf 200° (LINNEMANN). — Mikroskopische Krystalle (aus

Alkohol). Schmelzp.: 163°. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Benzhydrol über.

Diamidobenzhydrol $C_{13}H_{14}N_2O = (C_6H_4.NH_2)_2.CH.OH$ (?). *Bildung.* Bei längerem Zusammenstehen eines Gemisches von β-Diamidobenzophenon und Alkohol mit Natriumamalgam (STÄDEL, *A.* 218, 351). — Wird aus der salzsauren Lösung, durch NH_3, in glänzenden Blättchen gefällt. Schmelzp.: 128—129°. — $C_{13}H_{14}N_2O.2HCl + 2H_2O$. Nadeln. — $C_{13}H_{14}N_2O.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln.

Acetylderivat *Bildung.* Aus Diamidobenzhydrol und Essigsäureanhydrid (ST.). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 220°. Ungemein schwer löslich in Alkohol.

Tetramethyldiamidobenzhydrol $C_{17}H_{22}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Alkohol und Natriumamalgam (MICHLER, DUPERTUIS, *B.* 9, 1900). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 96°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen in Aether und Eisessig sind intensiv blau gefärbt.

Thiobenzhydrol $C_{13}H_{11}.SH$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Thiopinakon $C_{26}H_{22}(SH)_2$, bei der Einwirkung von P_2S_5 auf Benzhydrol (ENGLER, *B.* 11, 926). — $Hg(C_{13}H_{11}S)_2$. Weifser Niederschlag.

2. Alkohole $C_{14}H_{14}O$.

1. **Phenybenzylcarbinol** (Toluylenhydrat) $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Desoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$ mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 62), oder mit HCl und Zn, in alkoholischer Lösung (GOLDENBERG, *A.* 174, 332). Beim Erhitzen von Hydrobenzoïn oder Desoxybenzoïn mit alkoholischem Kali (LIMPRICHT, SCHWANERT). I. $3C_{14}H_{12}(OH)_2 = 2C_{14}H_{14}O + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) $+ H_2$. — II. $3C_{14}H_{12}O + 2C_2H_6O = 2C_{14}H_{14}O + H_2O + C_{18}H_{18}O_2$ (Diäthylcarbobenzoësäure). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 42°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, äufserst leicht löslich in Aether. 1 Thl. Alkohol (von 94 %) löst bei 7° 4,2 Thle. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) leicht in Desoxybenzoïn verwandelt. Rauchende Jodwasserstoffsäure bewirkt Reduktion zu Dibenzyl $C_{14}H_{14}$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° oder bei kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (von 20 %) tritt Spaltung in Wasser und Stilben $C_{14}H_{12}$ ein.

Acetat $C_{16}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_{13}$. *Bildung.* Entsteht sehr leicht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Toluylenhydrat (LIMPRICHT, SCHWANERT). — Dickflüssig. Zerfällt bei der Destillation, nur zu einem geringen Theile, in Essigsäure und Stilben. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diphenyloxäthylamin $C_{14}H_{15}NO = C_6H_5.CH(NH_2).CH(OH).C_6H_5$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 100 g Natriumamalgam (mit 2,5 % Na) in eine 50° warme Lösung von 5 g Benzoïnoxim $C_6H_5.CH(OH).C(N.OH).C_6H_5$ in 30 ccm Alkohol (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 493). Die Lösung ist durch 10 g Eisessig sauer zu halten. Man verdünnt mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung durch NH_3. — Kleine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. — $C_{14}H_{15}NO.HCl$. Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{14}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe, mikroskopische Blättchen.

Dimethylderivat $C_{16}H_{19}NO = C_6H_5.CH[N(CH_3)_2].CH(OH).C_6H_5$. *Bildung.* Das Hydrojodid $C_{10}H_{19}NO.HJ$ entsteht beim Kochen von Diphenyloxäthylamin mit CH_3J und Alkohol (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 494). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 108—110°. — $(C_{16}H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

Diacetylderivat $C_{18}H_{21}NO_3 = C_6H_5.CH(NH.C_2H_3O).CH(O.C_2H_3O).C_6H_5$. Krystallpulver. Schmelzp.: 159° (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA). Wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn, gefällt. Verbindet sich nicht mit Säuren.

2. p-**Phenyltolylcarbinol** $CH_3.C_6H_4.CH.(OH)C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenyltolylketon mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 265). — Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52—53°.

3. **Methyldiphenylcarbinol** $CH_3.C(OH)(C_6H_5)_2$. **Nitromethyldiphenylcarbinol** $C_{14}H_{13}NO_3 = CH_3.C(OH)(C_6H_5)(C_6H_4.NO_2)$. Durchsichtige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106—107° (ANSCHÜTZ, ROMIG, *B.* 18, 664). Liefert mit Acetylchlorid Nitrodiphenyläthylen.

3. Alkohole $C_{15}H_{16}O$.

1. **Dimethylbenzhydrol** (Ditolylcarbinol) $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Ditolylketon mit Natriumamalgam (WELLER, *B.* 7, 1184. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69° (W.); 61—61,5° (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2175). Unlöslich in Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aceton, Eisessig.

2. **Benzyl-p-Tolylcarbinol** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzyl-p-Tolylketon $C_{15}H_{14}O$ mit Natrium (MANN, *B.* 14, 1646). — Kleine, warzenförmig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 66°; destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in H_2O und Benzyl-p-Tolyläthylen $C_{15}H_{14}$.

3. **o-Phenylxylylcarbinol** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenyl-o-Xylylketon $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Zinkstaub und Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 469). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 68°; Siedep.: 336° (i. D.) bei 744 mm.

4. **m-Phenylxylylcarbinol** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Phenyl-m-Xylylketon, Zinkstaub und Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 472). — Schmelzp.: 57°; Siedep.: 330,8° (i. D.) bei 744 mm.

5. **p-Phenylxylylcarbinol** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Phenyl-p-Xylylketon, Zinkstaub und Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 475). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 88°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$, Benzol, ziemlich leicht in Eisessig.

4. Alkohole $C_{16}H_{18}O$.

1. **Alkohol** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Aethyldesoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.C_2H_5$ mit alkoholischem Kali auf 160° (SÖLLSCHER, *B.* 15, 1681). — Flüssig. Siedet oberhalb 350°. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Aethylstilben $C_{16}H_{16}$ und Wasser.

2. **Phenylmesitylcarbinol** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Behandeln einer verdünnten Lösung von Benzoylmesitylen $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$ in wasserhaltigem Alkohol mit Natriumamalgam (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 209). — Lange Prismen. Scheidet sich aus den Lösungen zunächst ölig aus. Schmelzp.: 34°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoylmesitylen oxydirt. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entsteht der Aether $(C_{16}H_{17})_2O$.

Aethyläther $C_{18}H_{22}O = C_{16}H_{17}O.C_2H_5$. *Bildung.* Man tröpfelt allmählich 15 ccm Vitriolöl in ein Gemisch aus 10 g Phenylmesitylcarbinol und 100 g absoluten Alkohol, kocht einige Minuten lang und fällt dann mit Wasser (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 214). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 32°.

Aether $C_{32}H_{34}O = (C_{16}H_{17})_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylmesitylcarbinol mit einem Gemisch aus gleichen Thln. Vitriolöl und H_2O (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 213). — Krystalle. Schmelzp.: 137°. Wenig löslich in Alkohol, leichter in Aether, Aceton und noch leichter in $CHCl_3$ und Ligroïn.

Acetat $C_{18}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{16}H_{17}$. Prismen (aus kaltem absoluten Alkohol). Schmelzp.: 52° (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 216).

5. Alkohole $C_{17}H_{20}O$.

1. **Phenylisodurylcarbinol** $(CH_3)_4.C_6H.CH(OH).C_6H_5$ $(OH : CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 4 : 6)$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Benzoylisodurol $(CH_3)_4.C_6H.CO.C_6H_5$ mit Natrium, in Gegenwart einer wässerigen Lösung von $NaHCO_3$ (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* 42, 172). — Flüssig. Siedet oberhalb 360°.

Das **Acetat** ist flüssig und siedet oberhalb 360°.

2. **Phenyl-p-Cymylcarbinol** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(C_3H_7,CH_3)$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Phenyl-p-Cymylketon $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3,C_3H_7)$ (CLAUS, ELBS, *B.* 18, 1798). — Dickes Oel. Siedep.: 327°.

3. **Di-p-Xylylcarbinol** $[C_6H_3(CH_3)_2]_2.CH.OH$. *Bildung.* Durch Behandeln von Di-p-Xylylketon $[C_6H_3(CH_3)_2]_2CO$ mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 483). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°.

E. Alkohole $C_nH_{2n-16}O$.

1. **Fluorenalkohol** $C_{13}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CH.OH$ (BARBIER, *A. ch.* [5] 7, 504). *Bildung.* Beim Behandeln einer kaltgehaltenen, alkoholischen Lösung von Diphenylenketon $(C_6H_4)_2.CO$ mit Natriumamalgam. — Krystallisirt aus Benzol in benzolhaltigen, hexagonalen Tafeln, welche an der Luft das Benzol langsam verlieren, aber rasch beim Erwärmen (BAMBERGER,

Privatmitth.). Schmelzp.: 153°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von einer wässerigen Lösung von CrO_3 in Diphenylenketon übergeführt. Färbt sich beim Uebergiefsen mit Vitriolöl blau.

Fluorenäther $C_{26}H_{18}O = (C_{13}H_9)_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fluorenalkohol für sich oder mit Essigsäureanhydrid oberhalb des Schmelzpunktes. — Harzartig. Schmelzp.: 270° (B.). Wenig löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol.

Acetat $C_{15}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{13}H_9$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Fluorenalkohol mit Essigsäureanhydrid auf 100° (B.). — Rhombische Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 75°.

2. Alkohole $C_{14}H_{12}O$.

1. **Hydroanthranol** $CH_2\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle CH.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Anthrachinon mit 2 Thln. Zinkstaub, 6 Thln. Ammoniaklösung und 4 Thln. Wasser (PERGER, *J. pr.* [2] 23, 139). Das Produkt wird mit Ligroïn ausgezogen. — Lange, feine seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 76°. Löslich in kochendem Wasser; in Alkohol, Aether, Ligroïn, CS_2, Benzol. Zerfällt sehr leicht, schon beim Liegen an der Luft, in Wasser und Anthracen; ebenso beim Kochen mit Wasser, Alkohol, Benzol oder beim Uebergiefsen mit Acetylchlorid. Brom, in die Schwefelkohlenstofflösung des Dihydroanthranols gegossen, erzeugt Dibromanthracen.

Die Alkylderivate des Hydroanthranols $CH_2(C_6H_4)_2.CR.OH$ entstehen bei 4—5stündigem Kochen von (3 Thln.) Antrachinon mit (10 Thln.) Zinkstaub, (50 Thln.) Natronlauge (von 10%) und (2,4 Thln.) Alkylbromiden oder leichter durch Erhitzen von (5 g) Alkyloxanthranolen $C_6H_4\langle{}^{CH(OR)}_{CO}\rangle C_6H_4$ mit (10 g) Zinkstaub, (40 ccm) Ammoniak und (25 ccm) Wasser (LIEBERMANN, *A.* 212, 100). Sie zerfallen, beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Pikrinsäure oder etwas Salzsäure, in Wasser und Alkylanthracene C_nH_{2n-18}.

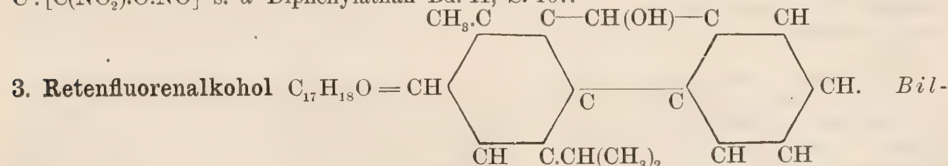
Isobutylhydroanthranol $C_{18}H_{20}O = C_6H_4\langle{}^{C(C_4H_9).OH}_{CH_2}\rangle C_6H_4$. Nadeln. Schmelzpunkt: 71—72° (LIEBERMANN).

Isoamylhydroanthranol $C_{19}H_{22}O = C_6H_4\langle{}^{C(C_5H_{11}).OH}_{CH_2}\rangle C_6H_4$. Nadeln. Schmelzpunkt: 73—74° (LIEBERMANN). Unlöslich in Wasser, äusferst löslich in Alkohol u. s. w. Geht schon beim Stehen über H_2SO_4 allmählich in Isoamylanthracen über.

2. **Alkohol** $C_6H_5.CH:C(OH).C_6H_5$ (?). *Bildung.* Das **Acetat** $C_2H_3O_2.C_{14}H_{11}$ entsteht beim Erhitzen von gebromtem Stilben $C_{14}H_{11}Br$ mit Silberacetat und Eisessig auf 140° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 73). Es ist syrupförmig, zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Desoxybenzoïn und zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Essigsäure und Tolan $C_{14}H_{10}$. Beim Erhitzen mit Wasser oberhalb 200° liefert es Essigsäure und Desoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$.

3. **Alkohol** $(C_6H_5)_2.C:CH.OH$. **Nitrit** $(C_6H_5)_2.C:CH.O.NO$ und **Dinitrit** $(C_6H_5)_2.C:[C(NO_2).O.NO]$ s. α-Diphenyläthan Bd. II, S. 167.

3. Retenfluorenalkohol $C_{17}H_{18}O$ =



Bildung. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Retenketon $OC\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_2(CH_3).C_3H_7}$ mit Natriumamalgam (EKSTRAND, *B.* 17, 694) oder (weniger gut) mit Zinn nnd Salzsäure (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 141). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird durch Oxydationsmittel in Retenketon umgewandelt.

Acetat $C_{19}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2.C_{17}H_{17}$. Seideglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 70 bis 71° (EKSTRAND; BAMBERGER, HOOKER).

F. Alkohol $C_nH_{2n-18}O$.

Anthranol $C_{14}H_{10}O = C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{CH}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Anthra-

chinon mit HJ und Phosphor (LIEBERMANN, TOPF, *A.* 212, 6; *B.* 15, 1797). — *Darstellung.* Man trägt 25 g Zinngranalien in ein siedendes Gemisch aus 10 g Anthrachinon und 500 g Eisessig ein und fügt von Zeit zu Zeit etwas rauchende Salzsäure hinzu, so lange dadurch noch eine vorübergehende Braunfärbung der Flüssigkeit erfolgt. Man fällt die erkaltete, klare Lösung durch salzsäurehaltiges Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (LIEBERMANN, GIMBEL, *B.* 20, 1854). — Glänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 163—170°. Leicht löslich in heifsem Benzol. Die alkoholische Lösung fluorescirt bläulich. Zersetzt sich bei häufigem Umkrystallisiren. Löst sich kaum in kalten Alkalien, aber leicht beim Kochen, mit gelber Farbe und wird aus der Lösung durch CO_2 gefällt. Die alkalische Lösung absorbirt Sauerstoff und bei längerem Kochen wird viel Anthrachinon gebildet. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. Beim Kochen mit HJ und Phosphor wird Anthracenhydrür gebildet. Die Lösung in wenig kalt gehaltener, rauchender Salpetersäure scheidet, auf Wasserzusatz, einen orangefarbenen Niederschlag ab, dessen alkoholische Lösung, auf Zusatz eines Tropfens Alkali, prachtvoll violett wird.

Acetat $C_{16}H_{12}O_2 = C_2H_3O_2.C_{14}H_9$. Nadeln. Schmelzp.: 126—131° (LIEBERMANN, TOPF).

G. Alkohol $C_nH_{2n-20}O$.

α-Phenylnaphtylcarbinol $C_{17}H_{14}O = C_6H_5.CH(OH).C_{10}H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Phenylnaphtylketon mit Natriumamalgam (LEHNE, *B.* 13, 359). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 86,5°. Destillirt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Liefert mit H_2SO_4 oder P_2O_5 blauviolette Kondensationsprodukte. Beim Behandeln von Phenylnaphtylcarbinol mit Benzol und P_2O_5 entsteht kein Diphenylnaphtylmethan, sondern α-Phenylnaphtylketon.

H. Alkohole $C_nH_{2n-22}O$.

Diese Alkohole entstehen durch Oxydation derjenigen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-22}, welche ein tertiäres Wasserstoffatom enthalten. $(C_nH_{2n-7})_3CH + O = (C_nH_{2n-7})_3C.OH$. Die Reaktion gelingt auch mit Amidoderivaten jener Kohlenwasserstoffe. $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_5 + O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(OH).C_6H_5$. Charakteristisch für diese Körper ist die Leichtigkeit, mit der sie ihren Sauerstoff abgeben. Durch Zink und Salzsäure wird ihnen direkt der Sauerstoff entzogen. $(NH_2.C_6H_4)_2C(OH).C_6H_5 + H_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.CH.C_6H_5 + H_2O$. Das farblose Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol wandelt sich, beim Erhitzen mit HCl, in einen grünen Farbstoff um. $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(OH).C_6H_5 + HCl = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2CCl.C_6H_5 + H_2O$. Noch leichter, nämlich schon in der Kälte, erfolgt diese Umwandlung eines farblosen Körpers in einen Farbstoff bei den Triamidoderivaten. $(NH_2.C_6H_4)_3C.OH + HCl = (NH_2.C_6H_4)_3.CCl + H_2O$. Diese Triamidoderivate — z. B. Pararosanilin — entstehen bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und p-Toluidin (mit Arsensäure u. s. w.). $2C_6H_5.NH_2 + CH_3.C_6H_4.NH_2 + O_3 = (NH_2.C_6H_4)_3.C.OH + 2H_2O$.

Die Homologen des Pararosanilins erhält man durch Oxydation eines Gemenges von Anilin, o- und p-Toluidin, oder von Anilin und (a-)m-Xylidin u. s. w. Dazu ist jedesmal eine Base erforderlich, welche eine Seitenkette in der p-Stellung zur Amidogruppe enthält. Solche Basen (p-Toluidin, a-m-Xylidin, Amidomesitylen ......) liefern den Kohlenstoff zur Bildung des Carbinolrestes R.OH. Diese Basen geben, für sich oder zu zwei gemischt, bei der Oxydation keinen Farbstoff, wohl aber, wenn man sie mit Anilin, o-Toluidin, (v-)o-Xylidin u. s. w. mischt und dann oxydirt. Auch diese Basen geben für sich oder mit einander gemischt, bei der Oxydation, keinen Farbstoff. (In diesen Basen befindet sich keine Seitenkette in der p-Stellung zur Amidogruppe, wohl aber eine Seitenkette in der o-Stellung). Basen, welche Seitenketten in der m-Stellung zur Amidogruppe haben (m-Toluidin, s-m-Xylidin), geben weder für sich, noch mit Anilin u. s. w. gemischt, bei der Oxydation einen Farbstoff (ROSENSTIEHL, GERBER, *A. ch.* [6] 2, 355).

Je höher das Molekulargewicht der Homologen des Pararosanilins steigt, um so mehr wächst die Löslichkeit der freien Base (Triamidocarbinole) in Aether und auch die Löslichkeit der Hydrochloride in Wasser. Zugleich nimmt die Krystallisirbarkeit dieser Hydrochloride ab und färben dieselben immer mehr violett.

Durch Erhitzen mit Anilin entstehen aus dem Rosanilin (blaue) Farbstoffe, indem 1—3 Atome Wasserstoff der Amidogruppen durch Phenyl vertreten werden. Je höher

das Molekulargewicht der Homologen des Rosanilins ist, um so schwieriger erfolgt dieser Austausch von Wasserstoff gegen Phenyl.

1. Chrysofluorenalkohol $C_{17}H_{12}O = C_{16}H_{10}.CH.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chrysoketon mit Zn und HCl (BAMBERGER, KRANZFELD, *B.* 18, 1934). — Glänzende Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 166—167°. Sublimirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe; die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Vitriolöl blau.

2. Triphenylcarbinol $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_3C.OH$. *Bildung.* Beim Kochen von Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$ mit Chromsäuregemisch oder beim Behandeln von Triphenylbrommethan $(C_6H_5)_3.CBr$ mit Wasser (HEMILIAN, *B.* 7, 1206). Entsteht, neben Triphenylmethan, wenn das Einwirkungsprodukt von Chloraluminium auf ein Gemenge von CCl_4 und Benzol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6]. 1, 500) oder von Chlorpikrin und Benzol (ELBS, *B.* 16, 1274) mit Wasser behandelt wird. Es entstehen hierbei als intermediäre Produkte Triphenylchlormethan $CCl(C_6H_5)_3$ und Diphenyldichlormethan $CCl_2(C_6H_5)_2$. — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Triphenylmethan in 5 Thln. Eisessig und fügt, unter Erwärmen, allmählich CrO_3 hinzu, bis eine mit Wasser gefällte Probe sofort Krystalle abscheidet, die beim Kochen nicht mehr schmelzen (E. u. O. FISCHER, *B.* 14, 1944). — Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (aus Benzol) (GROTH, *J.* 1881, 518). Schmelzp.: 159° (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 271); 162,5° (FR., C.). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Destillirt unzersetzt über Natronkalk; wird von verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen. Liefert mit PCl_5 Triphenylcarbinolchlorid $C_{19}H_{15}Cl$. Beim Erhitzen mit Benzol und P_2O_5 entstehen Diphenyl und Triphenylmethan. $(C_6H_5)_3.C.OH + 2C_6H_6 = (C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_3.CH + H_2O$. Ebenso erhält man mit Toluol und P_2O_5 Diphenyltolylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$. Während der freie Alkohol sehr beständig ist, zersetzen sich viele seiner Ester sehr leicht; das Chlorid z. B. schon beim Kochen mit Wasser.

Chlorid $C_{19}H_{15}Cl$ und **Bromid** $C_{19}H_{15}Br$ siehe Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$ S. 212.

Methyläther $C_{20}H_{18}O = CH_3.O.C_{19}H_{15}$. *Bildung.* Aus Triphenylchlormethan $CCl(C_6H_5)_3$ und Holzgeist (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 503). — Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 82°.

Aethyläther $C_{21}H_{20}O = C_2H_5.O.C_{19}H_{15}$. *Bildung.* Beim Kochen des Chlorides $C_{19}H_{15}Cl$ mit Alkohol (HEMILIAN). Beim Erhitzen von Di-Triphenylcarbinolacetessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali (ALLEN, KÖLLIKER, *B.* 227, 114). $[C(C_6H_5)_3]_2.C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2KHO + C_2H_5.OH = 2C_{19}H_{15}O.C_2H_5 + 2K.C_2H_3O_2$. — Monokline Krystalle (HINTZE, *J.* 1884, 462). Schmelzp.: 83° (A., K.). Leicht löslich in Aether und heifsem Alkohol. In Benzol viel leichter löslich als Triphenylcarbinol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 502). Liefert mit Acetylchlorid Triphenylcarbinolacetat.

Acetat $C_{21}H_{18}O_2 = C_2H_3O_2.C_{19}H_{15}$. *Bildung.* Aus dem Aethyläther und Acetylchlorid (ALLEN, KÖLLIKER, *A.* 227, 116). — Prismen. Schmelzp.: 99°.

p-Trinitrotriphenylcarbinol $C_{19}H_{13}N_3O_7 = (C_6H_4.NO_2)_3.C.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Trinitrotriphenylmethan mit CrO_3 und Essigsäure (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 256). Entsteht nicht beim Nitriren von Triphenylcarbinol. — Kleine Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 171—172°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, CS_2 und Aether, leichter in Benzol und Eisessig. Geht, beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure, in p-Rosanilin über.

p-Diamidotriphenylcarbinol $C_{19}H_{18}N_2O = (NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).OH$ ($C : NH_2 : NH_2 = 1 : 4 : 4'$). *Bildung.* Das Chlorid $C_{19}H_{17}N_2Cl$ (s. u.) entsteht bei 3—4stündigem Erhitzen eines Gemisches von 40 Thln. salzsaurem Anilin, 45 Thln. Nitrobenzol, 40 Thln. Benzotrichlorid und 5 Thln. Eisenfeile auf 180° (DÖBNER, *A.* 217, 242). $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.NH_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5)Cl + 2HCl$. Das Produkt wird in heifses Wasser gegossen, durch Wasserdampf das unveränderte Nitrobenzol entfernt und durch Zusatz von HCl und Eindampfen und Zusatz von NaCl das Chlorid ausgeschieden. Hierbei bleibt salzsaures Violanilin ungelöst. Aus dem Chlorid fällt Natronlauge freies Diamidotriphenylcarbinol, das man von beigemengtem Benzenyldiphenylamidin durch Umkrystallisiren aus Alkohol befreit. Entsteht, auch wenn man das ölige Produkt der Einwirkung von PCl_5 auf Amidobenzophenon mit Anilin und Vitriolöl versetzt (DÖBNER). $C_6H_5.CCl\left\langle{C_6H_4 \atop NH}\right. + C_6H_5.NH_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5)Cl$. — Wird aus dem Chlorid, durch Alkali, in der Kälte flockig, in der Wärme krystallinisch gefällt. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung als allmählich erstarrendes Oel ab. Löst sich leicht in heifsem Alkohol mit violetter Farbe und fällt, beim Erkalten, in undeutlichen, kleinen, gelblichen Krystallen aus. Schmilzt unter 100° zu einem blauvioletten Oel. Bleibt bei 130° unverändert; zersetzt sich in

höherer Temperatur. Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Löst sich in kalten, verdünnten Säuren fast farblos auf, in der Hitze mit intensiv rothvioletter Farbe. (Austritt von Wasser. $C_{19}H_{18}N_2O.HCl$ ist farblos und verwandelt sich in der Wärme in $C_{19}H_{17}N_2Cl$.) Ueberschüssige, koncentrirte Mineralsäuren entfärben die Lösung. Wird von Zinkstaub und Salzsäure zu Diamidotriphenylmethan (Schmelzp.: 139°) reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist, Malachitgrünjodmethylat $C_{23}H_{24}N_2.2CH_3J$. Mit Eisessig und Anilin entsteht bei 150° ein blaugrüner Farbstoff, vermuthlich $[NH(C_6H_5).C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$.

Chlorid $C_{19}H_{17}N_2Cl = (NH_2.C_6H_4)_2.C(C_6H_5)Cl$. *Bildung.* Siehe Diamidotriphenylcarbinol (DÖBNER). — Kleine, dunkelblaue, kupferglänzende Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem Wasser mit rothvioletter Farbe, weit leichter in siedendem. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit violetter Farbe. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, zum Theil, in Salzsäure und Diamidotriphenylcarbinol.

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol (Malachitgrün, Bittermandelölgrün) $C_{23}H_{26}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$ $[C : N(CH_3)_2 : N(CH_3)_2 = 1:4:4']$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Tetramethyldiamidotriphenylmethan: durch Schütteln einer schwach mit Schwefelsäure versetzten, wässerigen Lösung dieser Base mit Braunstein, in der Kälte (E. und O. FISCHER, *B.* 12, 796; 11, 950); oder durch Behandeln einer alkoholischen Lösung der Base mit Chloranil (O. FISCHER, *A.* 206, 130). Beim Erwärmen eines Gemisches von (2 Mol.) Dimethylanilin und dem halben Gewicht Chlorzink mit (1 Mol.) Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ (DOEBNER, *A.* 217, 250). [Man vermischt das Dimethylanilin mit dem Chlorzink, setzt Sand hinzu und trägt in das, auf 100° erwärmte, Gemisch allmählich das Benzotrichlorid ein. Nach einigen Stunden destillirt man das Produkt mit Wasser und versetzt die filtrirte Lösung des Rückstandes mit NaCl, wodurch ein Zinkdoppelsalz ausfällt. Es wird durch ein Aetzkali zerlegt und die freie Base in das Oxalat übergeführt (DÖBNER).] Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzoylchlorid (O. und E. FISCHER) oder Benzoësäureanhydrid (O. FISCHER) mit 2 Thln. Dimethylanilin und 1½ Thle. Chlorzink.

Die Konstitution des Malachitgrüns (als p-Derivat) ergiebt sich daraus, dass beim Behandeln von p-Diamidotriphenylcarbinol $C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.NH_2)_2$ mit Methyljodid, dasselbe Derivat entsteht wie aus Malachitgrün und CH_3J.

Farblose, würfelähnliche Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 132° (D.). Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit grüner Farbe, ziemlich löslich in CS_2 und Aceton, leicht in heifsem Benzol und Ligroïn. Frisch gefällt ist die Base in Aether leicht löslich; in krystallisirter Form löst sie sich schwer. Die Base und ihre Salze bleiben beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unzersetzt. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200° entstehen Dimethylanilin und Benzoyldimethylanilin $C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Wird von Zink und HCl in Tetramethyldiamidotriphenylmethan zurück verwandelt. Verbindet sich leicht (schon bei wiederholtem Umkrystallisiren) mit Alkoholen. Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure, in eisessigsaurer Lösung, ein amorphes, gelbliches Hexanitroderivat, das sehr schwer löslich und indifferent ist und nicht mehr färbt. Löst sich in Säuren zu farblosen Lösungen, die erst nach einigem Stehen, rascher beim Erhitzen, in Farbstoffe übergehen. Offenbar entsteht erst ein Additionsprodukt, das später, unter Wasserverlust, in den Farbstoff übergeht. — Die neutralen Salze sind grün und in Wasser meist leicht löslich. Sie färben Zeuge intensiv smaragdgrün. Die sauren Salze (mit Mineralsäuren) sind rothgelb und werden, schon durch Wasser, in neutrale Salze übergeführt.

Salze: O. FISCHER, *A.* 206, 132; DÖBNER, *A.* 217, 252. — $C_{23}H_{24}N_2.ZnCl_2 + H_2O$. Glänzende, grüne, schmale Blättchen oder Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $3(C_{23}H_{24}N_2.HCl).2ZnCl_2 + 2H_2O$ (DÖBNER). Dicke, dunkelgrüne, cantharidenglänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Wasser (O. FISCHER, *B.* 14, 2521). Wird bei 100° nicht wasserfrei. Schmilzt gegen 130° unter Zersetzung. Ist der käufliche Farbstoff (Malachitgrün). — $C_{23}H_{24}N_2.H_2SO_4$. Dicke Krystalle. Krystallisirt auch mit 1 H_2O in cantharidengrünen Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Oxalat $2C_{23}H_{24}N_2.3C_2H_2O_4$. Glänzende, grüne Prismen; etwas weniger in Wasser löslich als die anderen Salze. Leicht löslich in Alkohol (DÖBNER). — Pikrat $C_{23}H_{24}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Grüne, goldglänzende Nadeln (aus Benzol) (DÖBNER). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol. — Dipikrat $C_{23}H_{24}N_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Goldgelbe Prismen (aus Benzol).

Jodmethylat $C_{23}H_{25}(OCH_3)N_2(CH_3J)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diamidotriphenylcarbinol mit Methyljodid und Holzgeist auf 120° (DÖBNER, *B.* 15, 236). — *Darstellung.* Durch Digeriren der Base mit Methyljodid und Holzgeist bei 100—110° (FISCHER). — Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. Verliert bei 100° Wasser und Methyljodid. Hinterlässt bei 160° die freie Base $C_{23}H_{26}N_2O$.

Nach DÖBNER (*A.* 217, 254) entsteht, beim Erhitzen der Base mit Methyljodid und Holzgeist auf 100°, die **Verbindung** $C_{23}H_{26}N_2O(CH_3J)_2$. Sie bildet hellgrüne Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 171—172°, dabei die Base $C_{23}H_{26}N_2O$ hinterlassend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr schwer in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Verändert sich nicht bei 100°.

Aethyläther $C_{25}H_{30}N_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Base $C_{23}H_{26}N_2O$ mit Alkohol im Rohr auf 110° (O. FISCHER, *A.* 206, 132). — Schmelzp.: 162°.

Teträthyldiamidotriphenylcarbinol $C_{27}H_{34}N_2O = [N(C_2H_5)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Teträthyldiamidotriphenylmethan (O. FISCHER, *B.* 14, 2521). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzotrichlorid und Diäthylanilin mit $ZnCl_2$ (DÖBNER, *A.* 217, 261). — *Darstellung.* Wie bei Malachitgrün. — Wird aus der wässerigen Lösung der Salze, durch Alkalien, als flockiger, röthlicher Niederschlag gefällt, der sich leicht in Aether löst. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung als ein rothbraunes Oel aus, das allmählich fest wird. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit grüner Farbe. Löst sich in verdünnten Säuren mit blassgrüner Färbung, die beim Erhitzen intensiv grün wird. Die Lösung in koncentrirten Mineralsäuren ist gelbbraun gefärbt. Die Salze finden als „Brillantgrün" Verwendung in der Färberei. — $2(C_{27}H_{33}N_2Cl) + ZnCl_2 + 2H_2O$. Rothbraune Nadeln oder goldglänzende Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser mit grüner Farbe (D.). — $C_{27}H_{32}N_2.H_2SO_4$ (Brillantgrün). Dem Mussivgold ähnliche, trimetrische (HAUSHOFER, *J.* 1884, 760) Krystalle. Reichlich löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — Das Oxalat $C_{27}H_{34}N_2O.C_2H_2O_4$ wird in gleicher Weise wie Malachitgrün als Farbstoff benutzt. Es krystallisirt aus Wasser in grofsen, goldglänzenden Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Wird beim Trocknen matt blaugrün.

p-Chlorbittermandelölgrün $C_{23}H_{25}ClN_2O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4Cl).OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen auf 40—60° von Tetramethyldiamidodiphenyl-p-Chlorphenylmethan mit Mangansuperoxydhydrat und (3 Mol.) Schwefelsäure (von 25%) (KÄSWURM, *B.* 19, 744). Man fällt mit NaCl, nimmt den abfiltrirten Niederschlag in Wasser auf, übersättigt mit NaOH und schüttelt mit Aether aus. — Krystalle. Schmilzt unter intensiver Grünfärbung bei 144—146°. Leicht löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Teträthyldiamido-p-Chlortriphenylcarbinol $C_{27}H_{33}ClN_2O = [N(C_2H_5)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4Cl).OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Teträthylamidodiphenyl-p-Chlorphenylmethan mit verdünnter H_2SO_4 und Mangansuperoxydhydrat (KÄSWURM, *B.* 19, 745). — Grofse, glänzende Tafeln (aus wasserfreiem Aether). Schmelzp.: 120—121°.

Nitrobittermandelölgrün $C_{23}H_{25}N_3O_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4.NO_2).OH$. 1. o-Nitrobittermandelölgrün. *Bildung.* Bei langsamem Eintragen von etwas mehr als der theoretischen Menge PbO_2 in eine Lösung von (1 Mol.) o-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan in (3 Mol.) Schwefelsäure (von 50%). Man erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade und fällt dann die filtrirte Lösung mit NaCl. Der Niederschlag wird in heifsem Wasser gelöst, mit Natron versetzt und mit Aether ausgeschüttelt (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 17, 1890). — Kleine, rothgelbe, stark glänzende Krystalle (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, schwer löslich in Ligroïn. Die neutralen Salze sind intensiv grün, mit bläulicher Nuance.

2. m-Nitrobittermandelölgrün. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit Chloranil (E. und O. FISCHER, *B.* 12, 802; vgl. *B.* 13, 672). — Die freie Base krystallisirt schwer. — Pikrat $C_{23}H_{23}N_3O_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kleine, grüne Nadeln (aus Alkohol oder Benzol).

3. p-Nitrobittermandelölgrün. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Mol. p-Nitrobenzoylchlorid und 2 Mol. Dimethylanilin mit $ZnCl_2$ (E. u. O. FISCHER, *B.* 12, 800). Beim Erwärmen einer Lösung von p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4.NO_2).OH$ in verdünnter Schwefelsäure mit Braunstein (O. FISCHER, *B.* 14, 2528). — Feine, gelbe, goldglänzende Prismen oder grofse, granatrothe Rosetten (aus Alkohol). Weniger löslich als Bittermandelölgrün. Giebt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, erst einen violetten Farbstoff und dann Tetramethyl-p-Leukanilin, welches durch Oxydation äufserst leicht wieder in den violetten Farbstoff übergeht. — Das Pikrat bildet feine, mikroskopische Nadeln. Es löst sich sehr schwer in Benzol, etwas leichter in siedendem Alkohol.

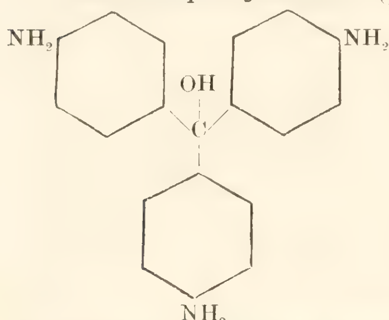
Diphenyldiamidotriphenylcarbinol $C_{31}H_{26}N_2O = [NH(C_6H_5).C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$. *Bildung.* Das Chlorid $C_{31}H_{25}N_2Cl$ dieses Alkohols entsteht beim Erhitzen von (1 Thl.) Diphenylamin mit Benzotrichlorid (oder Benzoylchlorid) und (½ Thl.) $ZnCl_2$ auf 100° (MELDOLA, *Soc.* 41, 192). $C_6H_5.CCl_3 + 2NH(C_6H_5)_2 = C_{31}H_{25}N_2Cl + 2HCl$. — Das

Carbinol $C_{31}H_{26}N_2O$, aus einer alkoholischen Lösung des Chlorids durch NH_3 abgeschieden, ist amorph, leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2; löslich in kochendem Alkohol und Aceton.

Chlorid (Diphenylamingrün) $C_{31}H_{25}N_2Cl = [NH(C_6H_5).C_6H_4]_2.CCl.C_6H_5$. *Bildung.* Siehe das Carbinol $C_{31}H_{26}N_2O$ (MELDOLA). — Bronzefarbene Körner. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung färbt Seide und Wolle blaugrün; sie besitzt einen schwachen Absorptionsstreifen im Roth und ein breiteres Band um E.

Sulfonsäure $C_{31}H_{24}N_2SO_3 = NH(C_6H_5).C_6H_4.C(C_6H_5).C_6H_4.N.C_6H_4.SO_3H$. *Darstellung.* Man erwärmt das Chlorid $C_{31}H_{25}N_2Cl$ oder das Carbinol $C_{31}H_{26}N_2O$ einige Minuten lang mit Vitriolöl im Wasserbade, bis eine Probe des Gemisches, auf Zusatz von Wasser, einen in kochender Sodalösung löslichen Niederschlag liefert (MELDOLA). Erwärmt man länger, so wird eine Disulfonsäure gebildet, die sich leicht in Wasser löst mit blaugrüner Farbe. — Dunkelgrüne Flocken. Das Natriumsalz färbt Wolle, in alkalischen Laugen, grün.

Triamidotriphenylcarbinol (p-Rosanilin) $C_{19}H_{19}N_3O = (NH_2.C_6H_4)_3.C.OH =$



. *Bildung.* Bei der Oxydation eines Gemenges von Anilin und p-Toluidin mit Arsensäure (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] 8, 192). Beim Behandeln von Trinitrotriphenylcarbinol $[C_6H_4(NO_2)]_3.C.OH$ mit Zinkstaub und Essigsäure (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 274). Beim Erhitzen von p-Nitrodiamidotriphenylmethan mit Eisenchlorür auf 170° (O. FISCHER, *B.* 15, 678). Beim Erhitzen von p-Nitrobenzylidenbromid $C_6H_4(NO_2).CHBr_2$ mit Anilin (J. ZIMMERMANN, A. MÜLLER, *B.* 17, 2936). — Wird aus den Salzen, durch Natron, in amorphen Flocken gefällt, die sich rasch in Krystallblättchen umwandeln (R.). Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit HCl, in Anilin und p-Diamidobenzophenon $CO(C_6H_4.NH_2)_2$ (WICHELHAUS, *B.* 19, 110). Zerfällt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 180—200° in Anilin und p-Toluidin. Wird von salpetriger Säure in Aurin umgewandelt. Geht, beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure, in p-Leukanilin $C_{19}H_{19}N_3$ über. Liefert beim Erhitzen mit Anilin einen violettgrauen, aber keinen blauen Farbstoff. — $C_{19}H_{18}N_3Cl$. 100 Thle. Wasser lösen bei 9° 0,240 Thle. (R.).

Die Konstitution des Pararosanilins ergiebt sich aus jener des entsprechenden Triamidotriphenylmethans (s. Leukanilin). Der Zerfall des Pararosanilins (durch HCl) in p-Diamidobenzophenon $(NH_2.C_6H_4)_2CO$ beweist, dass mindestens zwei Amidogruppen in p-Stellung vorhanden sein müssen.

Hydrocyanrosanilin $C_{19}H_{18}N_3.CN$. *Darstellung.* Man übergiefst ein Rosanilinsalz mit Alkohol, setzt KCN zu und erwärmt. Das ausgeschiedene Pulver wird in verdünnter Salzsäure gelöst und die, mit etwas Alkohol versetzte Lösung, durch NH_3 gefällt (H. MÜLLER, *Z.* 1866, 2). — Farblose, viereckige, schiefe Prismen (aus Alkohol) (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 274). Schwer löslich in heifsem Alkohol. Zersetzt sich bei 160°, ohne zu schmelzen. Verbindet sich mit Säuren. Das salzsaure Salz zerfällt bei 180—190° glatt in HCl, HCN und Rosanilinsalz. $C_{19}H_{18}N_3.CN.3HCl = 2HCl + HCN + C_{19}H_{18}N_3Cl$.

Di-o-Chlor-p-Rosanilin $C_{19}H_{17}Cl_2N_3O = (NH_2.C_6H_3Cl)_2.C(OH).C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 190° eines Gemisches aus 20,9 g p-Toluidin, 50 g o-Chlortoluidin und 106 g Arsensäurelösung (von 75%) (HEUMANN, HEIDLBERG, *B.* 19, 1989). Mit m- oder p-Chloranilin, anstatt m-Chloranilin, gelingt die Bildung eines isomeren Farbstoffes nicht. — Goldgrüne, krystallinische Masse. Löst sich in wenig HCl mit blaurother Farbe, die auf Zusatz von mehr HCl braungelb wird. Die Salze verlieren, beim Kochen mit Wasser, Säure.

Tetramethylrosanilin $C_{23}H_{27}N_3O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(OH).C_6H_4.NH_2$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln des Acetylderivates von o-Tetramethylleukanilin $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$ mit der theoretischen Menge verdünnter H_2SO_4 und etwas

mehr als der theoretischen Menge PbO_2 (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 17, 1892). Man erwärmt auf dem Wasserbade, versetzt die filtrirte Lösung mit Natron und krystallisirt den Niederschlag aus Aether um. — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 190—191°. Die Salze lösen sich mit blaugrüner Farbe in Wasser.

2. p-Derivat. *Bildung.* Das Acetylderivat dieser Base entsteht beim Behandeln von Tetramethylacetyl-p-Leukanilin mit PbO_2 (O. FISCHER, G. KÖRNER, *B.* 16, 2904). Durch Kochen dieses Acetylderivates mit HCl erhält man salzsaures Tetramethylrosanilin. — Kleine Krystalle (aus Aether).

Pentamethylrosanilin (Methylanilinviolett) $C_{24}H_{29}N_3O = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4.NH.CH_3).OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dimethylanilin durch Kaliumchlorat und Kupfervitriol, durch Kupfernitrat und Kochsalz (HOFMANN, *B.* 6, 357) oder beim Erwärmen desselben mit Benzolsulfochlorid auf 100° (HASSENCAMP, *B.* 12, 1275). $3C_6H_5.N(CH_3)_2 + C_6H_5.SO_2Cl = C_{24}H_{28}N_3Cl + 2H_2O + C_6H_5.SH$. Hexamethyltriamidotriphenylmethan $CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]$ zerfällt, beim Schütteln mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, glatt in Ameisenaldehyd und Methylviolett (E. u. O. FISCHER, *B.* 11, 2097). Das käufliche Methylviolett besteht aus Penta- und Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol $C_{25}H_{31}N_3O$, welche man durch Auskochen mit Ligroïn trennen kann (WICHELHAUS, *B.* 16, 2006; 19, 108). — Rothbraunes Pulver. Schmelzp.: 130° (WICHELHAUS). Schmilzt unter Wasser. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und Aether, löslich in Alkohol mit violetter Farbe. Geht, beim Erhitzen mit Schwefelammonium, in Pentamethylleukanilin über. Liefert mit Sn + HCl ein bei 155° schmelzendes, krystallisirtes Reduktionsprodukt. Löst sich in HCl mit rothvioletter Farbe. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure, in Dimethylanilin und Pentamethyldiamidobenzophenon $NH(CH_3).C_6H_4.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$. Löst sich leicht in Säuren; die Salze werden durch Natron, aber nicht durch Ammoniak zerlegt (HOFMANN). — Die Salze trocknen zu amorphen, messing- bis kupferfarbenen Massen ein (W.). Färbt gebeizte Stoffe intensiv violett. — $C_{24}H_{28}N_3.J$. Mikroskopische Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und Aether (HOFMANN). — Pikrat $C_{24}H_{27}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. Bronzefarbene Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht löslich in siedendem Alkohol, etwas weniger in kaltem (H.).

Pentamethylacetrosanilinacetat $C_{28}H_{33}N_3O_3 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_4.N[CH_3, C_2H_3O])O.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Behandeln von käuflichem Methylanilinviolett mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (O. FISCHER, G. KÖRNER, *B.* 16, 2905). — Derbe Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 223—225°. Liefert mit Zinkstaub Pentamethylacetyl-p-Leukanilin.

Brompentamethylrosanilin $C_{24}H_{28}BrN_3O$. *Bildung.* Das bromwasserstoffsaure Salz dieser Base entsteht beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Brom auf 120° (BRANDENBURG, BRUNNER, *B.* 10, 1845; 11, 697). — $C_{24}H_{26}BrN_3.3HBr$. Dunkelblaue, kupferglänzende, zerfliefsliche Masse. Löslich in Wasser und Alkohol mit blauvioletter Farbe.

Durch Behandeln von Rosanilin mit Methyljodid und Holzgeist werden violette Farbstoffe (HOFMANN's Violett) dargestellt, gebildet durch den Eintritt von Methylgruppen an die Stelle von Wasserstoff im Rosanilin. Die Farbstoffe haben eine verschiedene Nuance, je nachdem drei oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind (HOFMANN, *J.* 1863, 418). Dass sich auch ein Pentamethylrosanilin, auf diese Weise, wird erhalten lassen, kann keinem Zweifel unterliegen. Es ist indessen unzulässig, das käufliche HOFFMANN'sche Violett mit dem Methylanilinviolett, ohne weiteres, zu identificiren, weil Letzteres sich vom Triphenylmethan $C_{19}H_{16}$ ableitet, das käufliche Rosanilin aber, zum gröfsten Theile, aus dem Körper $C_{20}H_{21}N_3O$ besteht und sich vom Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{18}$ ableitet. Wurde zur Fabrikation von HOFMANN's Violett ein p-rosanilinhaltiges Präparat verwendet, so enthält es natürlich Methylanilinviolett beigemengt (E. u. O. FISCHER, *A.* 194, 294; vgl. HOFMANN, *B.* 6, 362).

Hexamethyl-p-Rosanilin (krystallisirtes Methylviolett) $C_{25}H_{31}N_3O = OH.C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$. *Bildung.* Das Jodid dieser Base entsteht, neben dem Jodmethylat derselben, beim Erhitzen von Methylanilinviolett mit Holzgeist und Methyljodid auf 115—120°. Aus der Lösung krystallisirt das Jodmethylat, während das Jodid gelöst bleibt (HOFMANN, *B.* 6, 363). Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Chloranil in 2 Thle. Dimethylanilin und längeres Erwärmen des Gemisches auf 60—70° (MEISTER, LUCIUS, BRÜNING, *B.* 13, 212, 2100). Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, dann durch Natron zerlegt, die freie Base in HCl gelöst und durch NaCl das Hydrochlorid gefällt. Man reinigt die Base durch unvollständiges Ausfällen aus den Lösungen der Salze (WICHELHAUS, *B.* 16, 2005). Das Chlorid entsteht bei der Einwirkung von $COCl_2$ oder von Chlorameisensäuremethylester, in Gegenwart von $AlCl_3$, auf Dimethylanilin (HOFMANN, *B.* 18, 767; WICHELHAUS, *B.* 19, 109). — Röthlich-dunkelviolette, monokline Tafeln (GRÜNLING, *B.* 18, 1271). Krystallisirt aus Benzol in benzolhaltigen Nadeln, die an der

Luft rasch verwittern. Schmelzp.: 195° (W.). Unlöslich in Wasser. Löslich in Aether, Aceton und Ligroïn, schwerer in Alkohol, sehr leicht in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Die Salze krystallisiren sehr gut und färben blauviolett. Wird durch Kochen mit HCl in Dimethylanilin und Tetramethyldiamidobenzophenon $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ gespalten. Das Chlorid wird von wässerigem Schwefelammonium zu α-Hexamethylleukanilin $CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$ reducirt. — $C_{25}H_{30}N_3Cl$. Hexagonale Krystalle mit grünlich braunem Metallglanz (aus Wasser) (WODA, *B.* 18, 768; GRÜNLING, *B.* 19, 1271). — $(C_{25}H_{30}N_3Cl)_2.3PtCl_4$. Ziegelrother, krystallinischer Niederschlag (H., *B.* 18, 768). Wird von Wasser zersetzt. — Hydrojodid $C_{25}H_{31}N_3O.2HJ$. Grüne Krystalle. Verliert bei 100° 1 Mol. Methyljodid und geht in das Jodid des Methylanilinvioletts $C_{24}H_{28}N_3J$ über. — Pikrat $C_{25}H_{29}N_3.2C_6H_2(NO_2)_3O$. Kupferrothglänzende Prismen, die im durchfallenden Lichte gelbgrün erscheinen.

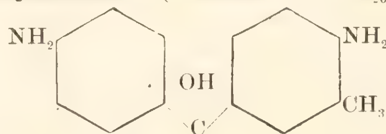
Jodmethylat $C_{26}H_{34}N_3J_3 = C_{25}H_{31}N_3J_2.CH_3J$. *Darstellung.* Man erhitzt 3 bis 4 Stunden lang 10 Thle. p-Rosanilin mit 12 Thln. Methyljodid und 20 Thln. Holzgeist auf 115° (HOFMANN, *B.* 6, 365). — Vgl. Hexamethylrosanilin (S. 695).

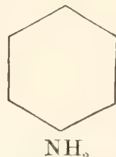
Malachitgrünsulfonsäure $C_{23}H_{25}N_2O.SO_3H$. *Darstellung.* Man erwärmt gelinde die Base $C_{23}H_{26}N_2O$ des Malachitgrüns mit überschüssiger, rauchender Schwefelsäure, bis eine Probe des Gemisches durch überschüssiges Natron nicht mehr gefällt wird. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit Soda und dampft ein. Es scheidet sich das Natriumsalz der Monosulfonsäure aus (DÖBNER, *A.* 217, 258). — Grüne Nadeln mit rothbraunem Reflex. Die Salze sind meist schwer löslich. — Das Natriumsalz bildet fast farblose, silberglänzende Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwieriger in kaltem. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Farblose Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. Verliert bei 180° $2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Farblose Nadeln. Wird bei 100° dunkelgrün, ohne Wasser abzugeben.

Triphenylmethylrhodanid $C_{20}H_{15}NS = (C_6H_5)_3.C.SCN$. *Bildung.* Beim Verdampfen einer Lösung von Triphenylbrommethan $(C_6H_5)_3CBr$ in CS_2 mit einer alkoholischen Lösung von Rhodanammonium (ELBS, *B.* 17, 700). — Diamantglänzende Prismen (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 137°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$.

3. Diphenyltolylcarbinol $C_{20}H_{18}O = CH_3.C_6H_4.C(C_6H_5)_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenyltolylmethan $C_{20}H_{18}$ mit CrO_3 und Essigsäure (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 283). — Sechsseitige Tafeln oder Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 150°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn.

Triamidodiphenyltolylcarbinol (Rosanilin) $C_{20}H_{21}N_3O = [C_6H_4(NH_2)]_2.C[C_6H_3(NH_2).CH_3].OH =$





(E. und O. FISCHER, *B.* 13, 2207). *Bildung.* Die technische Darstellung der Rosanilinsalze geschieht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin, p- und o-Toluidin. $C_6H_7N + 2C_7H_9N + O_3 = C_{20}H_{21}N_3O + 2H_2O$. Aus reinem o-Toluidin und Anilin kann kein salzsaures Rosanilin (Fuchsin) dargestellt werden (O. und E. FISCHER; ROSENSTIEHL, *B.* 13, 2205). Als Oxydationsmittel sind die verschiedensten Stoffe vorgeschlagen worden: Zinnchlorid (VERGUIN, *J.* 1860, 720), Quecksilbernitrat (GERBER-KELLER, *J.* 1860, 720) u. a. Am bequemsten hat sich die Anwendung der Arsensäure erwiesen (MEDLOCK; GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1860, 721). Bei der Oxydation eines Gemenges von 6,5 Thln. Anilin und 3,5 Thln. (a-)m-Xylidin mit 16 Thln. Arsensäure (von 75° B.) (ROSENSTIEHL, GERBER, *A. ch.* [6] 2, 340). — *Darstellung.* Man erhitzt, in einer Retorte, rohes Anilin mit syrupdicker Arsensäure auf 120—140°. Dabei destillirt mit den Wasserdämpfen ein Theil der Basen unzersetzt über. Den Rückstand löst man in verdünnter Salzsäure und fällt durch Kochsalz salzsaures Rosanilin. Alle Arsensäure bleibt an Natron gebunden in Lösung und kann daraus durch Zusatz von Kalk und Kreide gefällt werden. Dem käuflichen Fuchsin dürfte, seiner

Bildungsweise nach, kein Arsen anhaften. Wenn trotzdem arsenhaltige Fuchsine im Handel vorkommen, so ist dies durch eine ungenügende Reinigung der Waare zu erklären. Namentlich die bei der Oxydation gebildete arsenige Säure scheint dem Fuchsin leicht anzuhaften. Aufser dem salzsauren Salze kommt auch zuweilen das essigsaure Rosanilin als Fuchsin im Handel vor. Um ein absolut arsenfreies Fuchsin herzustellen, sind verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden. DEPOUILLY und LAUTH (*J.* 1860, 721) erhitzen Anilinöle (d. h. Anilin mit Toluidin gemengt) mit Anilinnitrat; COUPIER (*J.* 1869, 1162) behandelt Anilinöl mit Nitrotoluol (das Nitrobenzol enthält), Salzsäure und kleinen Mengen von metallischem Eisen. COUPIER's Verfahren, zweckmäfsig modificirt, durch Weglassung von Salzsäure und Eisen, hat sich technisch bewährt (BRÜNING, *B.* 6, 25). Man verwendet, als Zusatz, kleine Mengen Eisenchlorür oder vanadinsaures Ammoniak. Bei der Oxydation durch Nitrobenzol wirkt dieses nur durch seinen Sauerstoffgehalt: es wird hierbei das Nitrobenzol zu Benzol reducirt. Ebenso wirken Chlornitrobenzol, p-Nitrotoluol u. s. w. (M. LANGE, *B.* 18, 1919). Verwendet man Dinitroxylol, so entweicht gleichzeitig Methylchlorid.

Für Versuche im Kleinen (Vorlesungsversuche) eignet sich am besten das Erhitzen der Anilinöle mit festem Sublimat. Nach FIELD (*D.* 1865, 177, 410) soll man 2 Thle. Anilinöl mit 1 Thl. Jod gelinde erhitzen und dann das Produkt in Alkohol lösen.

Die Fuchsinbildung wurde zuerst von NATANSON (*A.* 98, 297) 1856 beobachtet, gelegentlich der Einwirkung von Aethylenchlorid auf Anilin; dann von HOFMANN (*J.* 1858, 351) bei der Einwirkung von CCl_4 auf Anilin. Früher schon (*A.* 47, 72), 1843, theilte HOFMANN mit, dass Anilin beim Erwärmen mit etwas rauchender Salpetersäure sich erst blau und dann scharlachroth färbe.

In der Technik werden Anilinöle oxydirt, d. h. Gemenge von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin. Es bildet sich dabei vorzugsweise das Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$. Sehr wahrscheinlich sind aber demselben kleine Mengen p-Rosanilin $C_{19}H_{19}N_3O$ und vielleicht auch der Base $C_{21}H_{23}N_3O$ beigemengt (O. und E. FISCHER, *A.* 194, 276; *B.* 13, 2206).

Trennung des Rosanilins vom Pararosanilin: GIRARD, DE LAIRE, MONNET, *Bl.* 37, 186. Pararosanilin ist eine stärkere Base als Rosanilin (MONNET).

Die Konstitution des Rosanilins ergiebt sich aus der Analogie seiner Eigenschaften mit denen des Pararosanilins. Da zu seiner Bildung o- und p-Toluidin erforderlich sind, muss eine Amidogruppe zum CH_3 in o-Stellung sein und eine andere Amidogruppe zum C.OH in p-Stellung sich befinden, da ja das Methyl des p-Toluidins der Oxydation unterliegt und in C.OH übergeht.

Die im Folgenden zu beschreibenden Salze und Derivate sind sämmtlich mit Handelswaare angestellt und beziehen sich daher im Allgemeinen auf das Rosanilin $C_{20}H_{21}N_3O$. Es bleibt in den meisten Fällen dahingestellt, ob die analysirten Präparate wirklich homogen waren.

Rosanilin und Rosanilinsalze: HOFMANN, *J.* 1862, 347. — Das freie Rosanilin krystallisirt in farblosen Nadeln oder Tafeln. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 165. Es ist unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser, etwas löslicher in Alkohol. Liefert bei der Destillation Anilin und Ammoniak (HOFMANN, *A.* 132, 163). Verbindet sich mit 1—3 Molekülen einer einbasischen Säure. Die einsäurigen Salze sind sehr beständig; sie sind im durchfallenden Lichte roth und besitzen einen grünen Metallglanz. Ihre alkoholischen Lösungen sind intensiv carmoisinroth gefärbt. Sie färben Wolle und Seide direkt (1 Thl. Fuchsin vermag 200 Thle. Wolle dunkelrosa zu färben). Für das Färben von Baumwolle bedarf es eines Beizmittels (Oelbeize, Gerbstoff, Thonerdesalze), und beim Baumwollendruck mischt man den Farbstoff mit Albumin (oder Caseïn). — Die dreisäurigen Salze sind braungelb, löslicher in Wasser und Alkohol als die einsäurigen. Sie zersetzen sich bei 100° und durch Wasser. Das blausaure Salz verhält sich wie eine Base. Reines p-Rosanilin zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit HCl, in o-Toluidin und Diamidobenzophenon $CO(C_6H_4.NH_2)_2$ (WICHELHAUS, *B.* 19, 110). Beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Wasser auf 235° werden Phenol, NH_3, eine bei 176° schmelzende Base $C_{20}H_{20}N_2O_2$, die in rothen Nadeln krystallisirt und ein öliges Platindoppelsalz liefert, und eine Säure $C_{20}H_{19}NO_3$ gebildet. Die Säure krystallisirt ebenfalls in rothen Nadeln und löst sich in Alkohol und in siedendem Wasser (LIEBERMANN, *B.* 5, 144). Steigert man die Hitze auf 270°, so zerfällt das Rosanilin in NH_3, Phenol, Dioxybenzophenon $[C_6H_4(OH)]_2.CO$ (LIEBERMANN, *B.* 6, 951; 11, 1435), Diamidohomobenzophenon $NH_2.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$ und Amidooxyhomobenzophenon $OH.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH_2$ (LIEBERMANN, *B.* 16, 1927). Beim Erhitzen von Rosanilin mit salzsäurehaltigem Wasser auf 240° tritt Zerlegung in Anilin, Toluidin und Harze ein (L., *B.* 5, 146). Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium Leukanilin $C_{20}H_{21}N_3$. Setzt sich, beim Erhitzen mit Anilin um, in NH_3 und Triphenylrosanilin (Unterschied von Pararosanilin).

Beim Erhitzen von Rosanilin mit Chlor-m-Dinitrobenzol $C_6H_3Cl(NO_2)_2(1,2,4)$ auf 180 bis 200° entsteht das Chlorid $C_{20}H_{19}[C_6H_3(NO_2)_2]N_3Cl$(?), das einen blauen Farbstoff bildet. Es gelingt, auf diese Weise nur eine Dinitrophenylgruppe in das Molekül des Rosanilins einzuführen (NÖLTING, *Bl* 37, 390). — $C_{20}H_{20}N_3.Cl$ (bei 130°). Rhombische, metallgrünglänzende Tafeln. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 169. Schwer löslich in Wasser, löslicher in Alkohol. — $(C_{20}H_{20}N_3.Cl)_2.PtCl_4$. — $C_{20}H_{19}N_3.3HCl$. Braune Nadeln. Liefert, beim Behandeln mit Wasser, das Salz $C_{20}H_{20}N_3Cl$. — $(C_{20}H_{20}N_3Cl.2HCl)_2.3PtCl_4$. — $C_{20}H_{20}N_3Br$. Schwerer löslich als das salzsaure Salz. — $(C_{20}H_{19}N_3)_2.H_2SO_4$ (bei 130°). Metallisch-grüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol.

Acetat $C_{20}H_{19}N_3.C_2H_4O_2$. Dicke, grüne, später braunwerdende Krystalle. In Wasser und Alkohol leichter löslich als das salzsaure Salz. — Oxalat $(C_{20}H_{19}N_3)_2.C_2H_2O_4 + H_2O$. — Pikrat $C_{20}H_{19}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$. In Wasser sehr schwer lösliche, rothe Nadeln. — Das Tannat ist völlig unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol und Essigsäure. Carminfarben (KOPP, *J.* 1862, 694).

Verbindung mit Phenol $C_{20}H_{21}N_3O + C_6H_6O$ (DYSON, *Soc.* 43, 470).

Hydrocyanrosanilin $C_{20}H_{20}N_3.CN$. *Darstellung.* Siehe p-Rosanilin (H. MÜLLER, *Z.* 1866, 2). — Wird aus den Salzen, durch NH_3, als Krystallpulver gefällt; aus alkoholischer Lösung werden monokline Krystalle erhalten. Giebt weder Blausäure-, noch Rosanilinreaktionen. — Das salzsaure Salz bildet grofse (monokline?) Krystalle; leicht löslich in Alkohol. — Das Platindoppelsalz ist leicht löslich und harzig. — Das Pikrat ist ein gelber, flockiger, unlöslicher Niederschlag, der schon in gelinder Wärme zu einem dunkelgelben Harze zusammenbackt.

Tetrabromrosanilin $C_{20}H_{17}Br_4N_3O$ (?). *Darstellung.* Durch Fällen eines Rosanilinsalzes mit Brom (CARO, GRAEBE, *A.* 179, 203). — Die freie Base krystallisirt aus Benzol in Säulen; sie ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol. Die Salze sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol mit violetter Farbe.

Methylirte Rosaniline: GIRARD, HOFMANN, *B.* 2, 440.

Monomethylrosanilinsalze entstehen bei der Oxydation von Monomethylanilin [LAUTH, *Réper. chim. appl.* 3, 345 (1861); *Bl.* 7, 363 (1867)].

Trimethylrosanilin $C_{23}H_{27}N_3O = C_{20}H_{18}(CH_3)_3N_3O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Rosanilinsalz mit 2 Thln. Methyljodid, 8 Thln. Holzgeist und 1 Thl. KOH (HOFMANN, *N. Handw. d. Chem.* 1, 624). Beim Erhitzen eines Gemenges von Mono- und Dimethylanilin mit $CuCl_2$; Rosanilin und Jodgrün setzen sich, in alkoholischer Lösung, schon bei gewöhnlicher Temperatur um unter Bildung von Trimethylrosanilin (GIRARD, WILLM, *Bl.* 25, 200). — Das Jodid $C_{23}H_{26}N_3J$ krystallisirt; löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol. — Das salzsaure Salz $C_{23}H_{27}N_3Cl_2$ kommt im Handel als HOFMANN's Violett vor. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 172.

Tetramethylrosanilin $C_{24}H_{29}N_3O$. *Bildung.* Das Jodid $C_{24}H_{28}N_3J$ wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Jodgrün, im Grofsen, gewonnen. Es entsteht auch aus dem Jodgrün durch Erhitzen auf 120—150°. — Lange, dünne, blauviolette Nadeln. Aeufserst löslich in Alkohol.

Pentamethylrosanilin $C_{25}H_{31}N_3O$. *Darstellung.* Das Jodid (Jodgrün) wird durch Erhitzen von 1 Thl. Fuchsin mit 2 Thln. Holzgeit und 2 Thln. Methyljodid auf 100° dargestellt. Das Produkt wird mit heifsem Wasser behandelt, die ungelösten violetten Farbstoffe abfiltrirt und die Lösung mit Soda genau neutralisirt und dann mit Kochsalz gesättigt. Hierdurch wird der Rest an Beimengungen abgeschieden und aus der Lösung wird nun durch Pikrinsäure das Pikrat des Pentamethylrosanilins — käufliches Jodgrün — gefällt.

Aus der Lösung des Chlorids wird, durch koncentrirte Kalilauge, ein chlorhaltiges, bräunliches Harz abgeschieden, das sich in reinem Wasser leicht löst und erst an Silberoxyd alles Chlor abgiebt. Das so dargestellte freie Pentamethylrosanilin $C_{25}H_{31}N_3O$ ist in reinem Wasser sehr leicht löslich und wird daraus nur durch sehr koncentrirte Kalilauge als farbloses Harz gefällt. Es löst sich in verdünnter, kalter Salzsäure zur farblosen Flüssigkeit ($C_{25}H_{31}N_3O.2HCl$?), die erst beim Erwärmen (unter Bildung von $C_{25}H_{31}N_3Cl_2$) grün wird (E. und O. FISCHER, *B.* 12, 2351). — Das Chlorid trocknet im Vakuum zu einer grünen, durchsichtigen, glasartigen Masse ein. — $C_{25}H_{33}N_3O.Cl_2.ZnCl_2$. Schön krystallisirtes, käufliches „Methylgrün". Verliert erst bei längerem Stehen im Vakuum 1 Mol. Wasser. Löslich in Wasser. Die grüne Lösung wird auf Zusatz von Säuren gelbbraun (APPENZELLER, *B.* 6, 965). — $C_{25}H_{31}N_3Cl_2.PtCl_4$. Brauner, nicht krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $C_{25}H_{31}N_3J_2 + H_2O$. Grüne, metallglänzende Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert das Krystallwasser im Vakuum. Verliert beim Erwärmen Methyljodid und bildet $C_{24}H_{28}N_3J$. Giebt mit Jodzink eine krystallisirte Verbindung. — Pikrat

$C_{25}H_{29}N_3.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbgrüne, kupferglänzende Prismen (aus Alkohol). Völlig unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol.

Das käufliche Jodgrün ist offenbar eine Heptamethylverbindung (O. FISCHER, G. KÖRNER, *B.* 16, 2910). Entfernt man aus dem käuflichen Jodgrün das Zink durch Soda, übersättigt die zinkfreie Lösung mit HCl, dampft ein und erhitzt den Rückstand auf 110°, so hinterbleibt Pentamethyl-p-Rosanilin, aus welchem durch Reduktion Pentamethyl-p-Leukanilin (Schmelzp.: 173°) hervorgeht.

Absorptionsspektrum des Jodgrüns $C_{20}H_{16}N_3(CH_3)_3.2CH_3J$: HARTLEY, *Soc.* 51, 175.

Hexamethylrosanilin $C_{26}H_{33}N_3O = C_{20}H_{15}(CH_3)_6N_3O$. *Bildung.* Das Jodid wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Jodgrün erhalten; es bildet sich auch beim Erhitzen von Pentamethylrosanilinjodid mit Methyljodid oder bei mehrstündigem Erhitzen des Jodids mit Holzgeist, im Rohr, auf 100°. $2C_{25}H_{31}N_3J_2 = C_{26}H_{34}N_3J_3 + C_{24}H_{28}N_3J$. — *Darstellung.* Man erhitzt 5 Thle. Rosanilin mit 6 Thln. Methyljodid und 10 Thln. Holzgeist 3—4 Stunden lang auf 115° (HOFMANN, *B.* 6, 364). — Braungrüne, metallisch schillernde, lange Nadeln. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in siedendem Alkohol mit violetter Farbe. Verliert bei 150—160° langsam 2 Mol. Methyljodid. Aus der alkoholischen Lösung wird, durch Pikrinsäure, Tetramethylrosanilinsalz $C_{24}H_{27}N_3.C_6H_3(NO_2)_3O$ gefällt. — Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium, in Tetramethylleukanilin über.

Triäthylrosanilin $C_{26}H_{33}N_3O = [C_6H_4.NH(C_2H_5)]_2.C(OH)[C_6H_3(NH.C_2H_5).CH_3]$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Rosanilin mit 1 Thl. Aethyljodid, 10 Thln. Alkohol und 1 Thl. KOH (HOFMANN). — Die freie Base entwickelt bei der Destillation Aethylanilin (HOFMANN, *A.* 132, 163). — Das Chlorid und Acetat werden zum Färben benutzt (HOFMANN's Violett). — $C_{26}H_{33}N_3.J_2$. Grünglänzende Krystalle. Löslich in Wasser mit violetter Farbe. Hat einen mehr röthlichen Ton und ist etwas weniger löslich als das entsprechende Trimethylrosanilinsalz.

Teträthylrosanilinjodid $C_{28}H_{36}N_3J$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Triäthylrosanilin mit Aethyljodid (HOFMANN, *J.* 1863, 419). — Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser harzartig gefällt.

Monophenylrosanilin $C_{26}H_{25}N_3O = C_{20}H_{20}(C_6H_5)N_3O$. *Bildung.* Entsteht als erstes Produkt bei der Einwirkung von Anilin auf Rosanilin (HOFMANN, *N. Handw.* 1, 626). — Die Salze werden als Violett impérial rouge in der Färberei angewandt. Sie bilden meist bronzeglänzende Krystalle, welche sich in Alkohol und Essigsäure mit violettrother Farbe lösen.

Diphenylrosanilin $C_{32}H_{29}N_3O = C_{20}H_{19}(C_6H_5)_2N_3O$. *Bildung.* Entsteht durch weitere Einwirkung von Anilin auf Rosanilin (HOFMANN). — Die Salze (Violet impérial bleu) haben eine blauviolette Farbe.

Triphenylrosanilin (Anilinblau) $C_{38}H_{33}N_3O = [NH(C_6H_5).C_6H_4]_2.C(OH).C_6H_3(CH_3).NH.C_6H_5$. *Bildung.* Die Salze dieser Base (bleu de Lyon, bleu de Paris) entstehen beim Erhitzen von Rosanilinsalzen mit überschüssigem Anilin (GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1862, 696). Beim Erhitzen von rohem (ditolylaminhaltigem) Diphenylamin mit C_2Cl_6 (GIRARD, DE LAIRE, *J.* 1867, 963). Beim Behandeln eines Gemenges vou Diphenylamin und o-Toluidin mit Brom (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 10, 1847). $2NH(C_6H_5)_2 + 2NH_2(C_7H_7) + 6Br = C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 + NH_3 + 6HBr$. — *Darstellung.* Man erhitzt am besten Rosanilinsalze von organischen Säuren (Essigsäure, Benzoësäure) mit Anilin. Die freie Base erhält man durch Eingieſsen der Lösung eines Salzes in alkoholischem Ammoniak in Wasser (HOFMANN, *J.* 1863, 417). — Kaum krystallinisch. Färbt sich beim Waschen und Trocknen bläulich. Schmelzp.: 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Einsäurige Base. Giebt bei der trockenen Destillation Diphenylamin.

Salze: HOFMANN, *A.* 132, 162. — $C_{38}H_{32}N_3Cl$. Bläulichbraune Krystallkörner die bei 100° rein braun werden. Völlig unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich mit blauer Farbe, in Alkohol. — $(C_{38}H_{31}N_3)_2.H_2SO_4$. In Alkohol weniger löslich als das salzsaure Salz.

Trichlortriphenylrosanilin $C_{38}H_{30}Cl_3N_3O = (C_6H_4Cl.NH.C_6H_4)_2.C(OH)C_6H_3(CH_3).NH.C_6H_4Cl$. 1. o-Chlorderivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von 10 g Rosanilin mit 100 g o-Chloranilin und 1,2 g Benzoësäure (HEUMANN, HEIDLBERG, *B.* 19, 1992). Man behandelt das Produkt mit HCl, löst das gebildete Hydrochlorid in Alkohol, fällt es durch HCl aus und zerlegt es dann durch NH_3. — Rother, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Färbt Seide blauviolett.

2. m-Chlorderivat. *Bildung.* Aus Rosanilin, m-Chloranilin und Benzoësäure (HEUMANN, HEIDLBERG). — Gleicht dem o-Chlorderivat. Färbt Seide blauviolett.

3. p-Chlorderivat. *Bildung.* Aus Rosanilin, p-Chloranilin und Benzoësäure (HEUMANN, HEIDLBERG). — Färbt Seide blauviolett.

Anilinblausulfonsäuren: BULK, *B.* 5, 417. 1. **Monosulfonsäure** $C_{38}H_{30}N_3.SO_3H$. *Darstellung.* Durch 5—6stündiges Erwärmen von salzsaurem Rosanilin mit Vitriolöl auf 30°. — Dunkelblaue Masse, die zu metallglänzenden Körnern eintrocknet. Unlöslich in Wasser. Die Lösungen der Salze sind wenig gefärbt. Erwärmt man sie aber mit Säuren (selbst Essigsäure), so wird die stark färbende Säure abgeschieden. Geht beim Erhitzen mit Schwefelammonium auf 100° in farblose Triphenylleukanilinsulfonsäure über. — $Na.C_{38}H_{30}N_3SO_3$. Grauschwarz, amorph. Leicht löslich in heifsem Wasser mit blauer Farbe. Bildet das käufliche (wasserlösliche) Alkaliblau oder Nicholsonblau (die Salze des Triphenylrosanilins sind in Wasser unlöslich und lösen sich nur in Alkohol).

2. Die **Disulfonsäure** erhält man beim Erwärmen von 1 Thl. salzsaurem Triphenylrosanilin mit 5—6 Thln. Schwefelsäure auf 60°. — Die Salze sind in Wasser löslicher als jene der Monosulfonsäure. Das in kaltem Wasser leicht lösliche Natriumsalz bildet das käufliche, wasserlösliche Blau.

3. **Trisulfonsäure** entsteht neben der Disulfonsäure. Giefst man das Produkt der Einwirkung in Wasser, so wird die Disulfonsäure niedergeschlagen, während die Trisulfonsäure gelöst bleibt. Sie kann durch Sättigen der Lösung mit NaCl in feinen Flocken gefällt werden. — Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

4. **Tetrasulfonsäure.** *Bildung.* Ist das Endprodukt der Einwirkung von Schwefelsäure auf Triphenylrosanilin. — *Darstellung.* 1 Thl. Anilinblau wird mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 140° erhitzt. — Metallglänzende, amorphe Masse. Leicht löslich in Wasser mit tiefblauer Farbe. Die Salze sind leicht löslich in Wasser, aber fast unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit Schwefelammonium, auf 100°, entsteht Triphenylleukanilintetrasulfonsäure. — $Pb_2.C_{38}H_{27}N_3S_4O_{12}$ (bei 100°).

Hexaphenylrosanilin $C_{55}H_{43}NO = OH.C[C_6H_4.N(C_6H_5)_2]_3$. *Bildung.* Das Chlorid $C_{55}H_{42}NCl$ entsteht bei vierstündigem Erhitzen von salzsaurem Triphenylamin mit $COCl_2$ auf 180—200° (HEYDRICH, *B.* 19, 758). — Versetzt man die alkoholische Lösung des Chlorids mit NH_3, so fällt das Hexaphenylrosanilin in harzigen Flocken aus. Löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. — $C_{55}H_{42}NCl$. Tiefblaue, rothglänzende Masse.

Tribenzylrosanilinjodmethylat $C_{42}H_{40}N_3J = C_{20}H_{16}(C_7H_7)_3N_3.CH_3J$. *Bildung.* Beim Behandeln von Rosanilin mit einer Mischung von Benzylchlorid, Methyljodid und Holzgeist (HOFMANN, *B.* 6, 263). — Metallisch-grünglänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas löslicher in heifsem.

Tritolylrosanilin $C_{41}H_{39}N_3O = [(NH.C_7H_7).C_6H_4]_2.C(OH)[C_6H_3(NH.C_7H_7).CH_3]$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Rosanilinacetat mit 2 Thln. p-Toluidin (HOFMANN, *A.* 132, 290). $C_{20}H_{21}N_3O + 3C_7H_7.NH_2 = C_{41}H_{39}N_3O + 3NH_3$. — Die Salze sind meist löslicher als jene des Triphenylrosanilins. Bei der Destillation liefern sie Phenyltolylamin. — $C_{41}H_{38}N_3Cl$ (bei 100°). Kleine, blaue Krystalle, unlöslich in Wasser.

Acetylrosanilin $C_{22}H_{21}N_3O = C_{20}H_{18}(C_2H_3O)N_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Acetamid auf 180° (BECKERHINN, *J.* 1870, 768). — Röthlichbraun. Unlöslich in Wasser, Aether und Alkalien; löslich mit rother Farbe in Alkohol, $CHCl_3$ und CS_2. — $C_{21}H_{21}N_3O.HCl$. Dunkelblau, metallglänzend. Löst sich mit violetter Farbe in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Aether gefällt.

Tetracetylrosanilin $C_{28}H_{29}N_3O_5 = [(NH.C_2H_3O).C_6H_4]_2.C[C_6H_3(CH_3).NH.C_2H_3O]$. $C.C_2H_3O_2$. *Bildung.* Aus Rosanilin und Essigsäureanhydrid; beim Eintragen von $K_2Cr_2O_7$ in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Triacetylleukanilin (RENOUF, *B.* 16, 1303). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 153—155°. Liefert, beim Kochen mit HCl, Rosanilin.

Rosanilin und Aldehyde: SCHIFF, *A.* 140, 101.

Triäthylidendirosanilin $C_{46}H_{45}N_7O_3 = (C_{20}H_{16}N_3)_2(C_2H_4)_3.HNO_3$. *Bildung.* Durch Versetzen von Rosanilinnitrat mit Aldehyd und Salzsäure (LAUTH, WILLM, *Wagner's Jahrb. d. Technol.* 1862, 565). — Blauer Farbstoff, löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren, aber unlöslich in Salzlösungen.

Das aus Fuchsin darstellbare, schwefelhaltige Aldehydgrün ist bei den Farbstoffen beschrieben.

Valerylidenrosanilin $C_{25}H_{27}N_3 = C_{20}H_{17}N_3.C_5H_{10}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer verdünnten, schwefligsauren Lösung von Rosanilinsalzen mit Isovaleraldehyd entstehen Salze des Valerylidenrosanilins (SCHIFF, *Z.* 1867, 176). — Einsäurige Base. Die Salze sind unlöslich in Wasser, Aether und in verdünnten Säuren. Leicht löslich mit violettblauer Farbe in Alkohol. Beim Erhitzen mit Alkohol und Aethyljodid entsteht ein Monoäthylderivat.

Oenanthylidenrosanilin $C_{27}H_{31}N_3 = C_{20}H_{17}N_3.C_7H_{14}$. *Darstellung.* Aus Rosa-

nilinsalzen, schwefliger Säure und Oenanthol (SCHIFF, *Z.* 1867, 176). — Verhält sich ganz wie das Valerylidenderivat. — $C_{27}H_{31}N_3.2HCl.PtCl_4$. Gelb. — $C_{27}H_{31}N_3.HAsO_3$. Kupferroth.

Triönanthylidendirosanilin $C_{61}H_{74}N_6 = (C_{20}H_{16}N_3)_2(C_7H_{14})_3$. *Bildung.* Das Acetat entsteht beim Zusammenreiben von Rosanilinacetat mit Oenanthol (SCHIFF). — $C_{61}H_{74}N_6.2HCl.PtCl_4$. Schmutzig, gelbbrauner, krystallinisch-flockiger Niederschlag. — $C_{61}H_{74}N_6.4HCl.2PtCl_4$. — $C_{61}H_{74}N_6.H_3AsO_4$. — Acetat $C_{61}H_{74}N_6(C_2H_4O_2)_2$. Kupferglänzende Masse; unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol mit tief violettblauer Farbe.

Benzylidenrosanilin $C_{27}H_{23}N_3$ s. Benzaldehyd.

4. Phenylditolylcarbinol $C_{21}H_{20}O$.

Triamidophenylditolylcarbinol $C_{21}H_{23}N_3O = [NH_2.C_6H_3(CH_3)]_2.C(OH).C_6H_4.NH_2$. *Darstellung.* Durch Oxydation von Triamidophenylditolylmethan (O. FISCHER, *B.* 15, 679). — Die Salze haben einen mehr blauen Ton als Fuchsin.

Ein isomeres(?) Triamidophenylditolylcarbinol (Toluolroth) entsteht bei der Oxydation eines Gemenges von 1 Thl. p-Toluidin und 2 Thln. o-Toluidin mit Arsensäure (ROSENSTIEHL, GERBER, *A. ch.* [6] 2, 348; vgl. COUPIER, *Bull. soc. ind. de Mulhouse* [1866] 36, 259).

I. Alkohol $C_nH_{2n-24}O$.

Hydrophenolphtalidinchlorid $C_{20}H_{14}Cl_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(C_6H_4Cl)\\CH(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_3Cl$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Dichlorphenylanthranol $CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3Cl\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_6H_4Cl$ mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 202, 97). — Lange Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 56°. Oxydirt sich an der Luft sehr leicht zu Dichlorphenylanthranol. Leicht löslich in Aether, Aceton, $CHCl_3$, CS_2; schwer in kaltem Alkohol und Eisessig.

K. Alkohole $C_nH_{2n-26}O$.

1. Phenylanthranol $C_{20}H_{14}O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von (1 Thl.) Triphenylmethancarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$ in 3 Thln. Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (BAEYER, *A.* 202, 55). Der Niederschlag wird mit kalter Sodalösung gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe Nädelchen. Schmilzt unter Bräunung bei 141—144°. Zersetzt sich zum gröfsten Theil bei der Destillation. Mit gelber Farbe löslich in heifsem Alkohol, Ligroïn, Aceton. Sehr leicht löslich in Aether mit stark grüngelber Fluorescenz. Löst sich, beim Erwärmen, in verdünnten, ätzenden, kohlensauren Alkalien. Giebt, beim Behandeln mit CrO_3 und Essigsäure, Phenyloxanthranol $CO(C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_5$. Liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Phenylanthracen $C_{20}H_{14}$ und beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf 170° Phenylanthracenhydrür $C_{20}H_{16}$.

Acetat $C_{22}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{13}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenylanthranol mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BAEYER). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166° Löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton mit blauer Fluorescenz. Ist gegen verdünnte Alkalien sehr beständig, wird aber von Vitriolöl sofort verseift.

Dichlorphenylanthranol $C_{20}H_{12}Cl_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(C_6H_4Cl)\\C(OH)\end{matrix}\right\rangle C_6H_3Cl$. *Bildung.* Durch Kochen von Phenolphtalideïnchlorid $CO\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_3Cl\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_6H_4Cl$ mit Zinkstaub und Essigsäure (BAEYER, *A.* 202, 95). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Sehr schwer löslich in Alkohol; ziemlich leicht in Aceton und Aether mit blaugrüner Fluorescenz, leicht in Benzol und CS_2. Geht durch Oxydationsmittel in Phenolphtalideïnchlorid über und durch Natriumamalgam in Hydrophtalidinchlorid $C_{20}H_{14}Cl_2O$. Liefert mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt, das durch Feuchtigkeit sehr rasch in HBr und Phenolphtalideïnchlorid zerfällt.

Tetramethyldiamidophenylanthranol s. Säure $C_{20}H_{16}O_3$.

2. Methylphenylanthranol $C_{21}H_{16}O = CH_3.C_6H_4\left<\begin{matrix}C(C_6H_5)\\ \vdots \\ C(OH)\end{matrix}\right>C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Methyltriphenylmethancarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit Vitriolöl auf 100° (HEMILIAN, *B.* 16, 2365). Man fällt die Lösung mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Soda und krystallisirt ihn wiederholt aus Alkohol um. — Hellgelbe, glänzende Tafeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 130° dunkelbraun und schmilzt bei 156 bis 157°. Löslich in Aether, siedendem Alkohol und Eisessig. Unlöslich in kalten Alkalien, löslich in kochenden. Liefert, mit $K_2Cr_2O_7$ + Eisessig, Methylphenyloxanthranol $C_{21}H_{16}O_2$. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Methylphenylanthracen $C_{21}H_{16}$ gebildet.

L. Alkohole $C_nH_{2n-30}O$.

1. Alkohol $C_{22}H_{14}O = \begin{matrix}C_{10}H_6.CH\\ \vdots \quad \ddot{}\\ C_{10}H_6.C.OH\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Dinaphtylenglykol $C_{22}H_{12}(OH)_2$, beim Behandeln von β-Naphtol mit $CHCl_3$ und wenig Alkali; bei 2—3stündigem Kochen des Chlor- oder Bromhydrins des Dinaphtylenglykols mit Essigsäure (von 8° B.) und überschüssigem Zinkstaub (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] 28, 188). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 260°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, fast unlöslich in CS_2. Liefert, beim Kochen mit Salpetersäure, ein in goldglänzenden Nadeln krystallisirendes Nitrat.

Acetat $C_{24}H_{16}O_2 = C_2H_3O_2.C_{22}H_{13}$. *Darstellung.* Man kocht den Alkohol mit einem Gemisch gleicher Gewichtstheile Acetylchlorid und Essigsäure (ROUSSEAU). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 280°. Wenig löslich in Alkohol, ziemlich löslich in kochendem Benzol.

2. Diphenylbenzhydrol $C_{25}H_{20}O = (C_6H_5.C_6H_4)_2.CH.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenylphenylketon $(C_6H_5.C_6H_4)_2.CO$ mit Natriumamalgam (WEILER, *B.* 7, 1189). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 151°. In Alkohol und Benzol äufserst leicht löslich (W.). Bei 15° lösen $CHCl_3$ und Aceton 10%, Aether und Benzol 5%, CS_2 3%, Alkohol 1,25% und Ligroïn 0,5% (ADAM, *Bl.* 47, 688).

M. Alkohol $C_nH_{2n-34}O$.

Phenyl-Di-α-Naphtylcarbinol $C_{27}H_{20}O = (\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2.C(C_6H_5).OH$. *Bildung.* Beim Kochen des Pinakolins $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2C(C_6H_5).CO.C_6H_5$ mit alkoholichem Kali (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 506). — Ziemlich löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Aether und Aceton. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Phenyldinaphtylmethan $C_{27}H_{20}$.

N. Alkohol $C_nH_{2n-40}O$.

Trinaphtylcarbinol $C_{31}H_{22}O = (C_{10}H_7)_3.C.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Naphtalin und $C(NO_2)Cl_3$ mit Aluminiumchlorid und Kochen des Produktes mit Wasser (ELBS, *B.* 16, 1275). Das meiste unangegriffene Naphtalin wird durch Destillation mit Wasser entfernt; den Rest entfernt man durch Behandeln des Rückstandes mit Alkohol. Das hierbei Ungelöste wird in warmem Chloroform gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt. — Bräunlichgelbes Krystallpulver (aus Aceton). Backt bei etwa 180° zusammen und ist bei 278° völlig geschmolzen. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, schwer in Aether und Aceton, fast unlöslich in Alkohol und Ligroïn.

XIII. Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Im Nachfolgenden sind nur solche Alkohole (Glykole) zusammengestellt, welche zwei Hydroxylgruppen in der Seitenkette enthalten. Diejenigen (alkoholartigen) Körper, in welchem blos ein Hydroxyl vorhanden, das andere Sauerstoffatom aber ganz an Kohlen-

stoff oder an Kohlenstoff und Sauerstoff u. s. w. gebunden ist, sind bei den Ketonen (als Oxyketone z. B. $CH_2(OH).CO.C_6H_5$), Chinonen u. s. w. abgehandelt. Die beiden Hydroxyle können in einer oder in zwei Seitenketten vorkommen.

A. Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$.

Alkohole $C_8H_{10}O_2$.

1. **o-Tolylenalkohol** (Phtalalkohol) o-$C_6H_4(CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer kochenden Lösung von Phtalylchlorid in Eisessig mit Natriumamalgam (HESSERT, *B.* 12, 646). $C_6H_4(CO.Cl)_2 + 8H = C_6H_4(CH_2.OH)_2 + 2HCl$. Beim Kochen von ω_2-Dibrom-o-Xylol $C_6H_4(CH_2.Br)_2$ mit Sodalösung (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 124) oder (8—10 Stunden lang) mit 30 Thln. einer Lösung von (1 Mol.) Potasche (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 106). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 64,2—64,8°; der sublimirte oder aus Wasser krystallisirte Phtalalkohol schmilzt bei 62,5° (COLSON). Löst sich bei 18° in 4 Thln. trockenen Aethers; viel leichter löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol. Wird von kaltem Vitriolöl, unter vorübergehender Rothfärbung, rasch verharzt. Lässt man hierbei die Temperatur nicht über 70° steigen, so resultirt ein Syrup $C_{16}H_{18}O_3$, der nicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Bei Anwendung von 20 Thln. Vitriolöl auf 1 Thl. o-Tolylenalkohol entsteht ein amorpher, unlöslicher, sehr beständiger Körper $(C_8H_8O)_x$ (?), offenbar identisch mit dem Körper, der durch Erhitzen von ω_2-Dibromxylol mit Wasser auf 200° erhalten wird (HJELT, *B.* 19, 1539; vgl. GRIMAUX, *A.* 155, 343). Wird von Salpetersäure zu Phtalid $C_6H_4\langle{CH_2 \atop O}\rangle O$, von $KMnO_4$ zu Phtalsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. Absorbirt leicht Salzsäuregas unter Bildung des nicht flüchtigen Chlorids $C_6H_4(CH_2.Cl)_2$ (s. o-Xylol).

Diäthyläther $C_{12}H_{18}O_2 = C_6H_4(CH_2.OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von ω_2-Dibrom-o-Xylol mit alkoholischer Kalilösung (LESER, *B.* 17, 1825). — Flüssig. Siedep.: 247—249° bei 720 mm.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_8(C_2H_3O_2)_2$. Schmelzp.: 37°. Destillirbar (HESSERT).

Tetrachlorxylylenoxyol $C_8H_4Cl_4O = C_6Cl_4\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle O$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 230° von 7,7 g Tetrachlorphtalsäure mit 3,5 ccm Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 2 g rothem Phosphor (GRAEBE, *A.* 238, 331). — Lange Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 218°. Schwer löslich in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Benzol oder Eisessig. Unlöslich in kochenden Alkalien.

o-Xylylensulfid $C_8H_8S = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle S$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von ω_2-Dibrom-o-Xylol mit einer wässerigen Lösung von K_2S (LESER, *B.* 17, 1824). Das Produkt wird mit Wasser überdestillirt. — Nicht unzersetzt siedendes, nach Mercaptan riechendes Oel, das etwas über 0° zu grofsen Krystallen erstarrt. Verharzt rasch beim Aufbewahren.

2. **m-Tolylenalkohol** m-$C_6H_4(CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von ω_2-Dibrom-m-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$ mit 30 Thln. Wasser und (1 Mol.) K_2CO_3 (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 112). — Krystallinisch. Schmelzp.: 46—47°; spec. Gew. (flüssig) = 1,161 bei 18°; 1,135 bei 53°. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Aether. Liefert bei der Oxydation Isophtalsäure.

3. **p-Tolylenalkohol** (p-Xylylenalkohol) p-$C_6H_4(CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ω_2-Dichlor-p-Xylol $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ mit 30 Thln. Wasser auf 170—180° (GRIMAUX, *A.* 155, 342). Beim Behandeln von Terephtalaldehyd $C_6H_4(CHO)_2$ mit koncentrirter Natronlauge (W. LÖW, *A.* 231, 374). — Nadeln. Schmelzp.: 112—113°. Sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich leicht mit Wasserstoffsäuren. Wird von Chromsäuregemisch zu Terephtalsäure oxydirt.

Aethyläther $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_2.OH).C_6H_4.CH_2.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ω_2-Dichlor-p-Xylol mit sehr koncentrirtem alkoholischem Kali auf 100° (GRIMAUX, *Bl.* 16, 193). — Flüssig. Siedep.: 250—252°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Benzoylchlorid ein öliges Benzoylderivat. Liefert, bei mehrstündigem Kochen mit Salzsäure, ω_2-Dichlor-p-Xylol. Mit PCl_5 entstehen $CH_2Cl.C_6H_4.OC_2H_5$, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ und ein Körper [$C_6H_4(CH_2Cl)_2$?], aus welchem, durch Wasser, Terephtalaldehyd entsteht (COLSON, *Bl.* 42, 153).

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_4(CH_2.C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Aus ω_2-Dichlor-p-Xylol, Kaliumacetat und Alkohol bei 150° (GRIMAUX, *A.* 155, 342). — Blätter. Schmelzp.: 47°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Kondensationsprodukte n-(C_8H_8O). *Bildung.* Beim Erhitzen von ω_2-Dichlor-p-Xylol mit Wasser auf 200° oder beim Destilliren desselben mit sehr koncentrirter, wässeriger Kalilauge (GRIMAUX). — Gelb, amorph, unlöslich, schmilzt gegen 300°.

4. **Styrolenalkohol** (Phenylglykol) $C_6H_5.CH(OH).CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Austausch der Bromatome im Styrolbromid $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ gegen Hydroxyl (ZINCKE, *A.* 216, 293). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Styrolbromid mit $^1/_2$ Thl. Kaliumcarbonat und 2 Thln. Wasser 3—4 Tage lang am Kühler und schüttelt mit Aether aus (Z.). — Krystallisirt aus einem Gemenge von Ligroïn und Benzol in feinen Nadeln. Schmelzp.: 67—68°; Siedep.: 272—274° (i. D.) bei 755 mm. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, schwer in Ligroïn. Geht, beim Kochen mit Schwefelsäure von 15%, in das Pinakolin C_8H_8O über. Mit einer Schwefelsäure von 20% entsteht α-Toluylsäurealdehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ und mit Schwefelsäure von 65% der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Wird von Chromsäuregemisch oder Kaliumpermanganat zu Benzaldehyd oxydirt. Mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) entstehen Benzoylcarbinol $C_6H_5.CO.CH_2.OH$ und Benzoylameisensäure $C_6H_5.CO.CO_2H$.

Aether (Pinakolin) $C_8H_8O = C_6H_5.\overset{-O-}{CH.CH_2}$ oder $C_{16}H_{16}O_2$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Styrolenalkohol mit wässeriger Schwefelsäure (von 16%) (ZINCKE, *A.* 216, 298). Man kocht 15—20 Minuten lang, lässt erkalten, schüttelt mit Aether aus und destillirt die ätherische Lösung. Aus dem Rückstande entfernt man durch $NaHSO_3$ α-Toluylsäurealdehyd und destillirt das Ungelöste mit Wasser. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die über $CaCl_2$ entwässerte ätherische Lösung abdestillirt und der Rückstand in luftverdünntem Raume destillirt. — Dickes, gelbliches Oel. Siedep.: 260° bei 50 mm. Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser. Geht beim Kochen mit Schwefelsäure (von 20%) oder mit koncentrirter Salzsäure, Acetylchlorid oder Benzoylchlorid in α-Toluylaldehyd $C_6H_5.CH_2.COH$ über. Schwefelsäure von 65% erzeugt den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Mit PBr_5 entsteht Styrolbromid. Benzoësäureanhydrid wirkt bei 200° nicht ein, aber mit Benzoësäure entsteht Styrolendibenzoat $C_6H_5.C_2H_3(C_7H_5O_2)_2$. Wird von alkoholischem Ammoniak bei 150° nicht angegriffen. Liefert bei der Oxydation Benzoësäure.

Diacetat $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH(C_2H_3O_2).CH_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Bei 10—12stündigem Kochen von 5 Thln. Styrolbromid mit 4 Thln. Kaliumacetat und 8 Thln. Eisessig (ZINCKE). — *Darstellung.* Man kocht Styrolenalkohol mit Essigsäureanhydrid (Z.). — Dickes, geruchloses Oel. Siedep.: 183—185° bei 25 mm; 274° (i. D.) bei 755 mm. Wenig löslich in Wasser. Wird von alkoholischem Natron leicht verseift.

Styrolrhodanid $C_{10}H_8N_2S_2 = C_6H_5.CH(SCN).CH_2.SCN$. *Bildung.* Beim Digeriren von Styrolbromid mit Rhodankalium und Alkohol (NAGEL, *A.* 216, 324). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 101—102°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Toluol, weniger in Ligroïn. Wenig löslich in siedendem Wasser. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium, Distyrolsulfid. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 110°, NH_3 und H_2S. Oxydationsmittel erzeugen Benzoësäure.

Verbindung mit Benzol $C_{10}H_8N_2S_2.C_6H_6$. Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 62° (NAGEL). Zersetzt sich an der Luft.

Distyrolsulfid $C_{16}H_{16}S = (C_8H_8)_2S$. *Bildung.* Entsteht, neben $NH_4.SCN$, beim Erhitzen von Styrolrhodanid mit alkoholischen Schwefelammonium auf 100° (NAGEL). — Feine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151°.

p-**Nitrostyrolrhodanid** $C_{10}H_7N_3S_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH(SCN).CH_2.SCN$. *Bildung.* Beim Behandeln von Styrolrhodanid mit rauchender Salpetersäure (NAGEL). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111—112°. Verbindet sich nicht mit Benzol. Liefert bei der Oxydation p-Nitrobenzoësäure.

2. Alkohole $C_9H_{12}O_2$.

1. **Methylphenyläthylenglykole** $CH_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$. a. α-Alkohol. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylpropylenbromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_3$ mit Kaliumacetat und Zerlegen des gebildeten Diacetates durch Kochen mit alkoholischem Kali (ZINCKE, *B.* 17, 709). Man destillirt die alkalische Lösung mit Wasser (um gebildetes Bromallylbenzol $C_6H_4.C_3H_4Br$ zu entfernen) und schüttelt dann den Rückstand mit Aether aus. — Scheidet sich, beim Verdunsten der Lösungen, meistens ölförmig ab. Krystallisirt in grofsen Tafeln beim Verdunsten einer Lösung in Aether und Ligroïn an der Luft. Schmelzp.: 52—53°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$ und Benzol, wenig löslich in Ligroïn.

b. β-Alkohol. *Bildung.* Bei 3—4stündigem Kochen von Phenylpropylenbromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_3$ mit einer Potaschelösung (1 : 6) (ZINCKE, *B.* 17, 710). Das gebildete Bromallylbenzol wird zunächst durch Destillation mit Wasser entfernt und dann der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt. — Monokline, dünne Tafeln (aus Aether).

Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Lösungsmitteln, aber doch viel schwerer als der α-Alkohol.

2. **Pseudocumenylalkohol** $CH_3.C_6H_3(CH_2.OH)_2$ ($CH_2 : CH_2 : CH_3$ = 1:3:4). *Bildung.* Beim Kochen von Pseudocumylenbromid ($CH_3 : CH_2Br : CH_2Br$ = 1:2:4) mit Sodalösung (HJELT, GADD, *B.* 19, 867). — Schmelzp.: 77,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Wird von Chromsäuregemisch in a-Methylisophtalsäure übergeführt.

3. **Mesitylenglykol** $CH_3.C_6H_3(CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. des Mesitylenderivates $CH_3.C_6H_3(CH_2Cl)_2$ mit 30 Thln. Wasser und $PbCO_3$ (ROBINET, COLSON, *Bl.* 40, 110). — Syrup. Siedep.: 190° bei 20 mm. Siedet nicht unzersetzt bei 280° bei 750 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol; löslich in $2^1/_2$ Thln. Aether.

Diacetat $C_{13}H_{16}O_4 = C_9H_{10}O_2(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid $CH_3.C_6H_3(CH_2Cl)_2$ mit Eisessig und Silberacetat (ROBINET, COLSON, *Bl.* 40, 111). — Flüssig. Siedep.: 244° bei 120 mm; spec. Gew. = 1,12 bei 20°.

Brommesitylenglykol $C_9H_{11}BrO_2 = CH_3.C_6H_2Br(CH_2.OH)_2$. *Bildung.* Durch Kochen von ω_2-Tribrommesitylen $CH_3.C_6H_2Br(CH_2Br)_2$ mit H_2O und $PbCO_3$ (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 99). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 121°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; löslich in 25—30 Thln. kochenden Wassers; schwerer löslich in Aether, viel leichter in Alkohol.

3. **Phenylbutylenglykol** $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH(OH).C_2H_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoylpropionaldehyd $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CHO$ mit Natriumamalgam (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 476). Man nimmt die Reduktion in Gegenwart von wässerigem Alkohol vor. Die Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit HCl neutralisirt und das abgeschiedene Oel mit heifsem Wasser gewaschen und dann in $CHCl_3$ gelöst. — Sehr dicker Syrup. Siedep.: 200° (bei 766 mm). Etwas schwerer als Wasser. Fast unlöslich in siedendem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, weniger in Benzol. Wird von CrO_3 zu Benzoylpropionaldehyd oxydirt.

Diacetat $C_{14}H_{18}O_4 = C_{10}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Phenylbutylenglykol und Acetylchlorid (BURCKER). — Gelbbrauner Syrup, der, in dünnen Schichten getrocknet, blätterig erstarrt. Löslich in $CHCl_3$.

4. **Isopropylphenyläthylenglykol** $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Isobutyraldehyd und Benzaldehyd mit alkoholischem Kali oder mit Natriumamalgam (FOSSEK, *M.* 5, 120). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 81—82°.

B. Alkohole $C_nH_{2n-8}O_2$.

Oxyketone $C_6H_5.CO.CH_2.OH$ s. Ketone $C_nH_{2n-8}O$.

C. Alkohole $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. **Alkohole** $C_{14}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5$.

1. **Hydrobenzoïn.** *Bildung.* Beim Behandeln von Bittermandelöl mit alkoholischer Salzsäure und Zink (ZININ, *A.* 123, 125); entsteht, neben Benzylalkohol und Isohydrobenzoïn, beim Behandeln von Bittermandelöl mit Natriumamalgam (FITTIG, AMMANN, *A.* 168, 67). Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Acetylchlorid entsteht nur Hydrobenzoïnacetat (PAAL, *B.* 16, 636). Wendet man Benzoylchlorid, statt Acetylchlorid, an, so erhält man wesentlich Isohydrobenzoïnbenzoat, neben Hydrobenzoïnbenzoat (PAAL, *B.* 17, 909). Beim Behandeln von Benzoïn $C_6H_5.CH(OH).CO.C_6H_5$ mit alkoholischem Kali (ZININ, *Z.* 1866, 343) oder mit Natriumamalgam (GRIMAUX, *B.* 2, 281). Aus Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ und Natriumamalgam (FORST, ZINCKE). Stilbenbromid giebt, beim Behandeln mit Silberacetat, Essigester von Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 254; vgl. LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 145, 345; 160, 177). — *Darstellung.* Je 10 g Benzoïn werden mit 100—120 g Alkohol (von 40—50%) gelinde erwärmt und mit kleinen Stücken 4 procentigen Natriumamalgams versetzt, bis alles Benzoïn gelöst ist. Das freiwerdende Natron wird von Zeit zu Zeit nahezu mit H_2SO_4 abgestumpft. Dann verdunstet man den

meisten Alkohol und fällt die Flüssigkeit mit Wasser. Hierdurch wird Hydrobenzoïn gefällt, während alle Benzoësäure in Lösung bleibt. Das rohe Hydrobenzoïn nimmt man in Alkohol auf, filtrirt vom ungelösten Benzoïnpinakon $C_{28}H_{26}O_4$ ab und fällt das Filtrat mit Wasser. Das gefällte Hydrobenzoïn wird aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt; in den Mutterlaugen bleibt eine kleine Menge Isohydrobenzoïn (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 151). — Atlasglänzende Blättchen (aus Essigsäure oder wässerigem Alkohol); monokline Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 134° (FORST, ZINCKE); 138° (PAAL, *B.* 16, 637). Siedet oberhalb 300°. Löslich in 400 Thln. Wasser bei 15° und in 80 Thln. siedenden Wassers (FITTIG, AMMANN). Leicht löslich in heifsem Alkohol. Geht bei der Oxydation mit Salpetersäure erst in Benzoïn und dann in Benzil über; mit Chromsäuregemisch entsteht Benzaldehyd (ZINCKE, *A.* 198, 121). Liefert, bei der Behandlung mit PCl_5, zwei (α- und β-) Stilbenchloride $C_{14}H_{12}Cl_2$, mit PCl_3 aber nur α-Chlorid und mit PBr_5 nur ein Bromid $C_{14}H_{12}Br_2$. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Wasser, das Anhydrid $C_{14}H_{12}O$ und Diphenylaldehyd $(C_6H_5)_2CH.COH$.

Anhydrid $C_{14}H_{12}O = \begin{matrix} C_6H_5.CH \\ C_6H_5.CH \end{matrix}\!\!>O$. *Darstellung.* Man kocht je 10 g Hydrobenzoïn mit 200 g 20procentiger Schwefelsäure ½ Stunde lang am Kühler, giebt dann Wasser hinzu und destillirt den Diphenylaldehyd ab. Den Rückstand zieht man mit Aether aus, entwässert die ätherische Lösung durch $CaCl_2$ und destillirt dann den Aether ab. Der Rückstand wird aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt (BREUER, ZINCKE; vgl. LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 160, 186). — Grofse, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 131—132°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, Eisessig und in heifsem Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen auf 250—270° in Bittermandelöl und Stilben. $2C_{14}H_{12}O = 2C_7H_6O + C_{14}H_{12}$. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure die Körper $(C_{15}H_{13}O_2)_x$, $C_{28}H_{22}O_3$ und Benzoësäure. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor auf 200° zu Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ und einem flüchtigen Oel reducirt, das von Chromsäuregemisch zu Benzophenon oxydirt wird. Schwefelsäure (von 20%) wirkt erst bei 200—210° auf Hydrobenzoïnanhydrid ein und bildet Diphenylaldehyd $(C_6H_5)_2CH.CHO$. Leichter wirkt Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) ein und erzeugt, bei 160—170°, Diphenylaldehyd, α-Stilbenchlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$ und harzige Nebenprodukte. Beim Kochen des Anhydrids mit Benzoylchlorid entsteht α-Stilbenchlorid; ebenso wirkt PCl_5. Mit Essigsäure vereinigt sich das Anhydrid schon bei 160—170° zu Hydrobenzoïndiacetat, während Essigsäureanhydrid erst bei 230—240° einwirkt und dann, neben Hydrobenzoïndiacetat, noch Stilben und Bittermandelöl liefert.

Chlorid $C_{13}H_{12}.Cl_2$ (Stilbenchlorid), — **Bromid** $C_{14}H_{12}Br_2$ (Stilbenbromid) — siehe Dibenzyl $C_{14}H_{14}$ S. 169.

Monacetat $C_{16}H_{16}O_3 = OH.C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrobenzoïn mit Essigsäure auf 180° (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 160, 190). — Lange Nadeln (aus wässeriger Essigsäure). Schmelzp.: 84° (FORST, ZINCKE). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig.

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Stilbenbromid mit Silberacetat; beim Erhitzen von Hydrobenzoïn mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (FITTIG, AMMANN; FORST, ZINCKE; vgl. SCHWANERT, LIMPRICHT). Beim Behandeln eines Gemenges von Bittermandelöl und Acetylchlorid mit Zinkstaub (PAAL, *B.* 15, 1818; 16, 636). — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 134°. Nicht leicht löslich in kaltem Alkohol; löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Liefert mit PCl_5 α-Stilbenchlorid.

Dinitrohydrobenzoïndiacetat $C_{18}H_{16}N_2O_8 = C_6H_4(NO_2).CH(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2).C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus p-Dinitrostilbenbromid $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.C_6H_4(NO_2)$ und alkoholischem Kaliumacetat bei 160° (ELBS, BAUER, *J. pr.* [2] 34, 345). — Kleine, undeutliche Krystalle. Bräunt sich bei 210° und schmilzt gegen 340°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther.

Carbonat $C_{15}H_{12}O_3 = CO_3.C_{14}H_{12}$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen der Natriumverbindung des Hydrobenzoïns (dargestellt durch längeres Erwärmen einer Benzollösung von Hydrobenzoïn mit Natriumamalgam) mit Chlorameisensäureäthylester (M. WALLACH, *A.* 226, 81). — Lange, spiefsige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch alkoholisches Kali leicht verseift.

Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Körper $(C_{15}H_{13}O_2)_x$ und Benzoësäure, beim Eintragen von CrO_3 in eine kochende Lösung von 1 g Hydrobenzoïnanhydrid in 20—30 ccm Eisessig (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 169). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Hierbei scheidet sich zunächst der Körper $C_{28}H_{22}O_3$ aus. — Feine Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:

154,5—155°. Sehr schwer löslich in Ligroïn, schwer in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert, bei längerem Kochen mit CrO_3 und Essigsäure, einen bei 97—98° schmelzenden Körper, der aus Alkohol in grofsen Tafeln krystallisirt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° werden Dibenzyl und der Körper $C_{15}H_{13}O_2$ gebildet.

Verbindung $(C_{15}H_{13}O_2)_x$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Hydrobenzoïnanhydrid mit CrO_3 und Essigsäure; beim Erhitzen des Körpers $C_{28}H_{20}O_3$ mit HJ und Phosphor auf 200° (BREUER, ZINCKE). — Breite Blättchen (aus wasserhaltigem Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, weniger leicht in Ligroïn. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Benzophenon $(C_6H_5)_2.CO$.

2. **Isohydrobenzoïn** $C_{14}H_{12}(OH)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrobenzoïn, bei der Behandlung von Bittermandelöl mit Natriumamalgam, in gröfserer Menge namentlich dann, wenn das Amalgam auf ein (am Kühler) erhitztes Gemisch von Bittermandelöl und Wasser einwirkt. Bei gewöhnlicher Temperatur und in Gegenwart von Alkohol entsteht mehr Hydrobenzoïn als Isohydrobenzoïn, und zwar um so mehr, je stärker der Alkohol ist (FITTIG, AMMANN, *A.* 168, 70). Isohydrobenzoïndibenzoat entsteht, neben weniger Hydrobenzoïndibenzoat, beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und Benzoylchlorid mit Zinkstaub (PAAL, *B.* 17, 909). Stilbenbromid und Silberacetat liefern das Monacetat des Isohydrobenzoïns und die Diacetate von Hydrobenzoïn und Isohydrobenzoïn; aus Stilbenbromid, Kaliumacetat und Eisessig erhält man Isohydrobenzoïndiacetat, neben Stilben und einer sehr kleinen Menge Hydrobenzoïndiacetat (Stilbenbromid, Alkohol und Kaliumacetat liefern nur Stilben und Bromstilben $C_{14}H_{11}Br$) (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 262). — *Darstellung.* Stilbenbromid, gelöst in der dreifachen Menge Eisessig, wird mit (dem $1\frac{1}{2}$ fachen der theoretischen Menge) Kaliumacetat 10—12 Stunden lang am Kühler gekocht. Nach dem Erkalten filtrirt man ab (auf dem Filter bleiben KBr, Stilben und Stilbenbromid), wäscht den Niederschlag mit Eisessig und destillirt aus den Filtraten die meiste Essigsäure ab. Den Rest sättigt man mit Alkali, zieht durch Aether das gebildete Isohydrobenzoïndiacetat aus und zerlegt es durch Kochen mit alkoholischem Kali. Das freie Isohydrobenzoïn krystallisirt man aus Wasser um (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 154). — Krystallisirt wasserfrei aus Alkohol, Aether oder verdünnter Essigsäure; aus Aether werden monokline Prismen erhalten. Aus heifsem Wasser werden kleine, wasserhaltige Krystalle erhalten, die bei 95—96° schmelzen, jedoch sehr rasch das Wasser verlieren und dann undurchsichtig werden. Die wasserfreien Krystalle schmelzen bei 119,5°; man erhält sie stets bei anhaltendem Kochen der wässerigen Lösung oder bei starkem Eindampfen derselben. 1 Thl. löst sich in 526 Thln. Wasser bei 15° und in 820 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; in Alkohol leichter als Hydrobenzoïn. Auch in Essigsäure (von 30—50%) ist Isohydrobenzoïn leichter löslich als Hydrobenzoïn (F., Z.). Verhält sich bei der Oxydation (mit CrO_3 oder HNO_3) wie Hydrobenzoïn. Giebt mit PCl_3 oder PCl_5 nur α-Stilbenchlorid $C_{14}H_{12}Cl_2$; mit PBr_5 entsteht Stilbenbromid. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Wasser, das Anhydrid $C_{14}H_{12}O$ und Diphenylaldehyd $(C_6H_5)_2CH.CHO$; es wird aber mehr Anhydrid und weniger Aldehyd erhalten, als aus Hydrobenzoïn. Beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid werden Isohydrobenzoïn-, Mono- und Dibenzoat gebildet und daneben Hydrobenzoïndibenzoat. Es kann also Isohydrobenzoïn zum Theil in Hydrobenzoïn umgewandelt werden. (FORST, ZINCKE).

Anhydrid $C_{14}H_{12}O$. Gypsähnliche, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 101—102,5°. In Alkohol leichter löslich als Hydrobenzoïnanhydrid. Verhält sich bei starkem Erhitzen, gegen HCl, Benzoylchlorid, Jodwasserstoffsäure und Phosphor, sowie gegen CrO_3 und Essigsäure ganz wie Hydrobenzoïnanhydrid. Mit PCl_5 entsteht aber, aufser α-Stilbenchlorid, viel eines chlorhaltigen Körpers $C_{28}H_{23}ClO$. Verbindet sich nicht mit Essigsäureanhydrid bei 160—170° und fast gar nicht mit Essigsäure bei 250°; dafür wirken Benzoësäure und Benzoësäureanhydrid auf Isohydrobenzoïnanhydrid ganz wie auf Hydrobenzoïnanhydrid (BREUER, ZINCKE).

Monacetat $C_{16}H_{16}O_3 = OH.C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Entsteht in grofser Menge bei der Einwirkung von Kaliumacetat oder Silberacetat auf Stilbenbromid (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 282). — Gleicht der isomeren Hydrobenzoïnverbindung, krystallisirt aber in dickeren, kürzeren Nadeln und schmilzt bei 87—88°.

Diacetat $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Isohydrobenzoïn mit Acetylchlorid (FITTIG, AMMANN); aus dem Monoacetat mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid (FORST, ZINCKE). — Blättchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Löst man die Blättchen in kaltem Alkohol und lässt die Lösung langsam verdunsten, so krystallisiren rhombische Prismen, welche das erste Mal bei 117—118°,

dann aber bei 105—106° schmelzen (F., Z.). Beide Formen sind leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Acetochlorid $C_{14}H_{12}(C_2H_3O_2)Cl$(?). *Bildung.* Beim Behandeln von Isohydrobenzoïn mit Acetylchlorid (FORST, ZINCKE). — LIMPRICHT und SCHWANERT (*A.* 162, 182) geben diesem Körper die Formel $C_{14}H_{11}(C_2H_3O_2)_2$.

Carbonat $C_{15}H_{12}O_3 = CO_3.C_{14}H_{12}$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und Chlorameisensäureester mit Natriumamalgam (W. WALLACH, *J. pr.* [2] 25, 263). $2C_7H_6O + 2Na + 2ClO_2.C_2H_5 = \frac{C_6H_5.CH.O.CO_2.C_2H_5}{C_6H_5.CH.O.CO_2.C_2H_5} + 2NaCl = CO_2 + (C_2H_5)_2O + CO_3.C_{14}H_{12} + 2NaCl$. Entsteht auch beim Uebergiefsen der Natriumverbindung des Isohydrobenzoïns mit Chlorameisensäureäthylester (WALLACH, *A.* 226, 80). — Monokline Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether oder CS_2, leicht löslich in heifsem Alkohol oder Aether und in kaltem Benzol. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wird von alkoholischem Kali in CO_2 und Isohydrobenzoïn zerlegt. Wird von Essigsäureanhydrid nicht verändert. Beim Erwärmen mit PCl_3 entsteht α-Stilbenchlorid.

Verbindung $C_{28}H_{23}ClO$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben α-Stilbenchlorid, bei der Einwirkung von PCl_5 auf Isohydrobenzoïn (BREUER, ZINCKE, *A.* 198, 167). — Harzig; wandelt sich nur sehr langsam in Warzen um. Schmelzp.: 149—150°.

Stilbensulfid $C_{14}H_{12}S$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Destillation von Benzylsulfid $(C_7H_7)_2S$ (BARBIER, *J.* 1876, 421). — Nadeln. Schmelzp.: 168—169°. Verbindet sich mit Pikrinsäure zu unbeständigen rothen Nadeln und mit Dinitroanthrachinon (von FRITZSCHE) zu hellgelben, rhombischen Lamellen.

3. **Isomeres Isohydrobenzoïn.** Scheidet sich aus beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Isohydrobenzoïn mit Natriumamalgam (M. WALLACH, *A.* 226, 80). — Grofse, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt das erste Mal bei 145° und nach dem Umkrystallisiren konstant bei 124—125°. Verhält sich gegen Essigsäureanhydrid wie Isohydrobenzoïn. Wandelt sich bei längerem Kochen mit Wasser in Isohydrobenzoïn um.

4. **Diphenyläthylenglykol** $(C_6H_5)_2.C(OH).CH_2.OH$. **Nitrit** $(C_6H_5)_2.C(OH).CH_2.ONO$ s. Diphenyläthan Bd. II, S. 167.

2. Acetophenonpinakon $C_{16}H_{18}O_2 = \frac{C_6H_5.C(OH).CH_3}{C_6H_5.C(OH).CH_3}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$ in verdünntem Weingeist mit Natriumamalgam (EMMERLING, ENGLER, *B.* 4, 147; 6, 1005; BUCHKA, *B.* 10, 1714). — Lange Spiefse oder kurze Prismen. Schmelzp.: 120°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Kochen, vollständig beim Erhitzen im Rohr auf 280—300°, in Acetophenon und Methylphenylcarbinol (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 13, 641). $[C_6H_5.C(OH).CH_3]_2 = C_6H_5.CO.CH_3 + CH_3.CH(C_6H_5).OH$. Wird beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° in Wasser und das Pinakolin $(C_6H_5)_2.C(CH_3).CO.CH_3$ zerlegt. Mit Acetylchlorid entsteht ein öliger, chlorhaltiger Körper; mit Essigsäureanhydrid (bei 180—200°) der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{14}$.

3. Alkohole $C_{20}H_{26}O_2$.

1. **Propylphenonpinakon** $\frac{C_6H_5.C(OH).C_3H_7}{C_6H_5.C(OH).C_3H_7}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Normalpropylphenylketon (gelöst in wässerigem Alkohol) mit Natriumamalgam (SCHMIDT, FIEBERG, *B.* 6, 499). — Spiefsige Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 64°.

2. **Hydrocuminoïn** $C_3H_7.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.C_3H_7$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cuminaldehyd $C_{10}H_{12}O$ mit Natriumamalgam (in ätherischer Lösung) (CLAUS, *A.* 137, 104) oder mit Zink und alkoholischer Salzsäure (RAAB, *B.* 10, 54). Aus Cuminoïn $C_9H_{11}.CH(OH).CO.C_9H_{11}$ mit Natriumamalgam (BOESLER, *B.* 14, 324). Beim Erhitzen von 25 g Cuminol mit 25 g Natriumacetat und 38 g Essigsäureanhydrid auf 150—160° entstehen Cumenylakrylsäure und Hydrocuminoïndiacetat (WIDMANN, *B.* 19, 256). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 135°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von koncentrirter Salpetersäure in Cuminoïn $C_{20}H_{24}O_2$ übergeführt. Mit PCl_5 entsteht das

Chlorid $C_{20}H_{24}Cl_2 = C_9H_{11}.CHCl.CHCl.C_9H_{11}$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 184—185° (RAAB).

Diacetat $C_{24}H_{30}O_4 = C_{20}H_{24}(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Hydrocuminoïn und Acetylchlorid (RAAB). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 143—144°.

D. Alkohole $C_nH_{2n-18}O_2$.

Alkohole $C_{14}H_{10}O_2$.

1. **β-Oxyanthranol** $C_6H_4\langle{C(OH) \atop \dot{C}(OH)}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Man trägt allmählich 5,6 g PbO_2 in die kochende Lösung von 2 g reinem Anthracen in 50 ccm Eisessig ein, destillirt 35—40 ccm Essigsäure ab, wäscht den Rückstand wiederholt mit ausgekochtem Wasser und übergiefst ihn dann mit 70 ccm kochender Natronlauge (von 3%). Die erhaltene Lösung wird in Salzsäure (von spec. Gew. = 1,12) filtrirt, der gebildete Niederschlag abgesogen und mit ausgekochtem Wasser gewaschen (K. Schulze, *B.* 18, 3037). — Grüngelbliche Nadeln (aus Alkohol). Die Lösung in Alkohol fluorescirt gelbgrün. Oxydirt sich äufserst leicht an der Luft, namentlich in alkalischer Lösung, zu Anthrachinon. Scheidet aus einer Lösung von CuO in Natron sofort Cu_2O ab, unter Schwarzfärbung. Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung Silber ab.

Dimethyläther $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_8(OCH_3)_2$. Schwefelgelbe, durchsichtige, quadratische Tafeln. Schmelzp.: 196° (Schulze, *B.* 18, 3038).

Diäthyläther $C_{18}H_{18}O_2 = C_{14}H_8(OC_2H_5)_2$. Gelbe Krystalle (aus Ligroïn) (Sch.).

Dibenzyläther $C_{28}H_{22}O_2 = C_{14}H_8(OC_7H_7)_2$. Glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 220° (Schulze, *B.* 18, 3038).

2. **Hydrophenanthrenchinon** ${C_6H_4.C.OH \atop C_6H_4.C.OH}$. *Bildung.* Beim Einleiten von SO_2 in eine warme, alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon $C_{14}H_8O_2$ (Graebe, *A.* 167, 146). Eine Lösung von Phenanthrenchinon in wasserhaltigem Aether scheidet, beim Stehen an der Sonne, bald Hydrophenanthrenchinon ab (Klinger, *B.* 19, 1870). $2C_{14}H_8O_2 + (C_2H_5)_2O + H_2O = 2C_{14}H_{10}O_2 + 2CH_3.CHO$. — Lange, farblose Nadeln. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Ist im trockenen Zustande ziemlich beständig, oxydirt sich aber in Lösungen, an der Luft, ziemlich rasch, indem zuerst braunschwarzes, krystallinisches Chinhydron und dann Phenanthrenchinon entsteht.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Hydrophenanthrenchinon mit Essigsäureanhydrid. — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 202° (Graebe). Sublimirt schwer. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Benzol. Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen, liefert aber mit CrO_3 und Essigsäure Phenanthrenchinon. Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) ist ohne Wirkung, nur eine stärkere Lauge bewirkt Verseifung.

p-Amidohydrophenanthrenchinon $C_{14}H_{11}NO_2 = NH_2.C_{14}H_7(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrophenanthrenchinon mit Sn und HCl (Anschütz, P. Meyer, *B.* 18, 1943).

p_2-Diamidohydrophenanthrenchinon $C_{14}H_{12}N_2O_2 = (NH_2)_2.C_{14}H_6(OH_2)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von p_2-Dinitrophenanthrenchinon mit Sn und HCl (Anschütz, Meyer, *B.* 18, 1944; Kleemann, Wense, *B.* 18, 2168). — Oxydirt sich sehr leicht zu Diamidophenanthrenchinon. — $C_{14}H_{12}N_2O_2.2HCl + 3H_2O$. Glänzende, lange Nadeln (K., W.).

Tetracetylderivat $C_{22}H_{20}N_2O_6 = (NH.C_2H_3O)_2.C_{14}H_6(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen des salzsauren Salzes $C_{14}H_{12}N_2O_2.2HCl$ mit (1 Thl.) Natriumacetat und (6 Thln.) Essigsäureanhydrid (Kleemann, Wense). — Feine Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

E. Alkohol $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. **Alkohol** $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_4[CH(C_6H_5).OH]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von α-Dibenzoylbenzol $C_6H_4.(CO.C_6H_5)_2$ mit Natriumamalgam (Wehnen, *B.* 9, 310). — Atlasglänzende Nadeln (aus heifsem, wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 171°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Natron, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von CrO_3 sehr leicht zu Dibenzoylbenzol oxydirt. Verbindet sich leicht mit Essigsäure, giebt aber mit Acetylchlorid kein Acetat.

Acetat $C_{22}H_{20}O_3 = OH.C_{20}H_{16}.C_2H_3O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des Alkohols mit Eisessig. — Warzen. Schmelzp.: 94—97° (W.).

Diacetat $C_{24}H_{22}O_4 = C_{20}H_{16}(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid auf 160°. — Quadratische Täfelchen. Schmelzp.: 133—144° (W.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in kaltem, in Aether und Eisessig.

F. Alkohole $C_nH_{2n-30}O_2$.

1. Dinaphtylenglykol $C_{22}H_{14}O_2 = \begin{matrix} C_{10}H_6.C(OH) \\ C_{10}H_6.C(OH) \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln eines Gemenges von β-Naphtol und $CHCl_3$ mit Natronlauge (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] 28, 151). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemenge von 300 g β-Naphtol, 200 g NaOH und 1 l H_2O im Wasserbade auf 60° und giefst dazu allmählich 200 g $CHCl_3$. Wenn die Lösung gelb geworden ist (nach etwa 1 Stunde), werden 100 g $CHCl_3$ und 150 g NaOH, gelöst (in wenig Wasser, allmählich eingetragen. Man erhitzt noch 1 Stunde lang und destillirt dann das Chloroform ab. Der im Rückstande befindliche Niederschlag wird abfiltrirt, rasch mit heifsem Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgekocht und endlich mit Aether oder Benzol behandelt. In den Alkohol geht der gleichzeitig entstandene Aether $C_{22}H_{12}O$ über. — Kleine Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr wenig löslich in Alkohol, Essigsäure, CS_2, $CHCl_3$, Benzol, etwas löslicher in Aether und Ligroïn. Liefert mit Chromsäuregemisch CO_2 und eine sehr kleine Menge eines Körpers $C_{21}H_{12}O = (C_{10}H_6)_2.CO$ (?), der aus Benzol in glänzenden, bei 188° schmelzenden Nadeln krystallisirt und sich leicht verflüchtigt. Salpetersäure verbindet sich direkt mit Dinaphtylenglykol; bei 160—170° erzeugt konc. HNO_3 sehr wenig eines gelben Körpers. Liefert beim Glühen mit Natronkalk Isodinaphtyl $(C_{10}H_7)_2$ (Schmelzp.: 187°). Brom erzeugt die Verbindung $C_{22}H_{13}Br_3O$. Mit HCl oder HBr erhält man die Verbindungen $OH.C_{22}H_{12}.Cl.HCl + 3H_2O$, resp. $OH.C_{22}H_{12}.Br.HBr + 3H_2O$. Mit HJ entsteht $OH.C_{22}H_{12}J_3$. Alle diese Verbindungen scheiden, beim Kochen mit Alkohol, den Aether $C_{22}H_{10}O$ ab, der auch beim Behandeln von Dinaphtylenglykol mit PCl_5 oder mit Haloïdsäuren in höherer Temperatur entsteht.

Aether $C_{22}H_{12}O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinaphtylenglykol mit PCl_5 oder beim Erhitzen desselben mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und etwas Phosphor auf 160°. Aus dem Chlorhydrin $C_{22}H_{13}ClO$ (s. u.) durch Kochen mit Alkohol oder durch Behandeln mit Essigsäure und wenig Zink (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] 28, 179). — *Darstellung.* Man erhitzt das Bromhydrin $C_{22}H_{13}BrO.HBr$ erst auf 70° und kocht es dann einige Minuten lang mit einem grofsen Ueberschuss an Alkohol. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden aus Benzol umkrystallisirt. — Amberfarbene Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 198,5°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in heifsem, leicht löslich in kochendem Benzol. Verbindet sich mit HBr bei 150° zu dem Bromhydrin $C_{22}H_{13}BrO$. Liefert, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und etwas Phosphor auf 180°, die Verbindung $C_{22}H_{13}J_3O$. Wird durch Reduktionsmittel schwer in den Alkohol $C_{22}H_{14}O$ übergeführt.

Chlorhydrin $C_{22}H_{13}ClO = OH.C_{22}H_{12}.Cl$. **Verbindung** $C_{22}H_{13}ClO.HCl + 3H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt Dinaphtylenglykol mit 15—20 Thln. rauchender Salzsäure auf 150—160° (ROUSSEAU). — Chromrothe Nadeln (aus verdünnter HCl). Zersetzt sich langsam an der Luft. Verliert etwas oberhalb 100° das Krystallwasser und 1 Mol. HCl. Löst sich in Essigsäure; aus der Lösung krystallisirt die Verbindung $C_{22}H_{13}ClO.C_2H_4O_2$. Verhält sich im Allgemeinen wie das Bromhydrin.

Bromhydrin $C_{22}H_{13}BrO = OH.C_{22}H_{12}Br$. **Verbindung** $C_{22}H_{13}BrO.HBr + 3H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt Dinaphtylenglykol mit stark überschüssiger, rauchender Bromwasserstoffsäure 1 Stunde lang auf 100° (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] 28, 161). — Metallgrüne Blättchen. Verliert schon unterhalb 100° das Krystallwasser und 1 Mol. HBr. Liefert, beim Kochen mit Alkohol, den Aether $C_{22}H_{12}O$. Wird von Zink und Essigsäure in den Alkohol $C_{22}H_{14}O$ übergeführt. Giebt an alkoholisches Kali alles Brom ab. Mit NH_3 entsteht, in der Kälte, die Base $OH.C_{22}H_{12}.NH_2$. Löst sich leicht in heifsem Eisessig; beim Erkalten scheidet sich die **Verbindung** $C_{22}H_{13}BrO.C_2H_4O_2$ in bronzegrünen Tafeln ab. Diese Verbindung fängt bei 100° an, Essigsäure zu verlieren; beim Kochen mit Alkohol liefert sie den Aether $C_{22}H_{12}O$.

Dibromid $C_{22}H_{13}OBr_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Dinaphtylenglykol in CS_2. Aus dem Bromhydrin $C_{22}H_{13}OBr$ und Brom; durch Behandeln des Alkohols $C_{22}H_{14}O$ mit Brom (R.). — Orangerothe, glänzende Blättchen. Zersetzt sich gegen 280°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr wenig löslich in CS_2, wenig löslich in heifser Essigsäure. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Alkohol unter Abscheidung des Aethers $C_{22}H_{12}O$.

Jodhydrin $C_{22}H_{13}JO$. **Verbindung** $OH.C_{22}H_{12}J.J_2$. *Bildung.* Bei 1stündigem Kochen von 1 Thl. Dinaphtylenglykol mit 12 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7). Entsteht auch beim Erhitzen des Aethers $C_{22}H_{12}O$ mit Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor auf 180° (ROUSSEAU). — Krystalle. Wenig löslich in Aether, Benzol

und Essigsäure, etwas löslicher in Alkohol und CS_2. Zersetzt sich erst oberhalb 200°. Bleibt beim Kochen mit Alkohol unverändert. Giebt an alkoholisches Kali alles Jod ab.

Mononitrat $OH.C_{22}H_{12}.NO_3$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von Dinaphtylenglykol mit kleinen Mengen Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (R.). Aus der Lösung des Mononitrates in Essigsäure scheidet sich die **Verbindung** $OH.C_{22}H_{12}.NO_3 + C_2H_4O_2$ als eine rothe, krystallinische Masse aus.

Dinitrat $C_{22}H_{12}N_2O_6 = C_{22}H_{12}(NO_3)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Dinaphtylenglykol mit Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,2 (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] 28, 175). — Rothe, seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190° Krystallisirt unzersetzt aus Essigsäure. Liefert, beim Kochen mit Alkohol, den Aether $C_{22}H_{12}O$.

Sulfat $OH.C_{22}H_{12}.SO_4H + H_2SO_4 + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Dinaphtylenglykol mit 5 Thl. H_2SO_4 1 Stunde lang auf 100°, lässt erkalten und krystallisirt den Niederschlag aus Schwefelsäure (von 50%) um (ROUSSEAU). — Goldglänzende, rothe Nadeln. Liefert beim Umkrystallisiren aus Essigsäure eine **Verbindung** $OH.C_{22}H_{12}.SO_4H + C_2H_4O_2$. Geht, beim Kochen mit Alkohol, in den Aether $C_{22}H_{12}O$ über.

Diacetat $C_{26}H_{18}O_4 = C_{22}H_{12}(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. Dinaphtylenglykol aus 8–10 Thln. Essigsäureanhydrid (ROUSSEAU). Man fällt mit Wasser, wäscht den entstandenen Niederschlag mit wenig Wasser und krystallisirt ihn aus Benzol um. Acetylchlorid wirkt, selbst bei Siedehitze, nicht auf Dinaphtylenglykol ein. — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 192,5°. Wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol. Wird von wässerigen Alkalien nicht verseift.

Base $C_{22}H_{15}NO = OH.C_{22}H_{12}.NH_2$. *Bildung.* Bei einstündigem Stehen des Bromhydrins $C_{22}H_{13}BrO$ mit alkoholischem Ammoniak (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] 28, 184). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Glänzende Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Benzol. Schwache Base; reagirt nicht alkalisch. Erwärmt man das salzsaure Salz mit wenig Alkohol, so färbt sich die Lösung roth; kocht man mit mehr Alkohol, so entsteht der Aether $C_{22}H_{12}O$, ohne dass NH_3 abgeschieden wird. — $C_{22}H_{15}NO.2HCl$. Wenig beständige Blättchen. — $(C_{22}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_{22}H_{15}NO.2HBr$. (bei 100°). Goldgrüne Nadeln. Ziemlich beständig.

2. Benzpinakon $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2.C(OH).C(OH)(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$ mit Zink und Schwefelsäure (LINNEMANN, *A.* 133, 26; ZINCKE, THÖRNER, *B.* 10, 1473). — *Darstellung.* Man kocht 1/4 Stunde lang, unter heftigem Schütteln, ein Gemenge von 1 Thl. Benzophenon, 2 Thln. Zinkstreifen und 10 Thln. Essigsäure (5 Thle. Eisessig, 1 Thl. H_2O), giefst die Lösung ab, kühlt ab, filtrirt, kocht das Filtrat wieder 1/4 Stunde lang mit den Zinkstreifen und wiederholt dies noch einige Male, unter Zusatz neuer Zinkmengen. Alles auskrystallisirte Benzpinakon wird mit Essigsäure (5 Thle. Eisessig, 1 Thl. H_2O) gewaschen und aus (dem 13–14fachen Gewicht) kochendem Eisessig umkrystallisirt (ZAGUMENNY, *Ж.* 12, 426). — Prismen. Schmelzp.: 168° (Z.). Zerfällt beim Schmelzen vollständig in Benzophenon und Diphenylcarbinol. $C_{26}H_{22}O_2 = (C_6H_5)_2CO + (C_6H_5)_2.CH(OH)$. Löslich in 39 Thln. kochendem Alkohol (von 95%), in 26 Thln. kochendem Benzol, in 11,5 Thln. kochendem Eisessig (Z.); löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$. Verändert sich (geht in Benzpinakolin über?) beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol und namentlich aus verdünnter Essigsäure. Verbindet sich nicht mit Säuren: Acetylchlorid und Benzoylchlorid bewirken nur Spaltung in Wasser und Benzpinakolin $C_{26}H_{20}O$. Ebenso wirken PCl_5, Eisessig (bei 180—200°), koncentrirte Jodwasserstoffsäure (bei 170—180°), koncentrirte Salzsäure (bei 200°), verdünnte Schwefelsäure (bei 180—200°). Essigsäureanhydrid bewirkt bei 180—200° Spaltung in Benzhydrol und Benzophenon, und die gleiche Spaltung erfolgt beim Kochen mit alkoholischem Kali. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° tritt Reduktion zu Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$ ein.

Dithiobenzpinakon $C_{26}H_{22}S_2 = (C_6H_5)_2.C(SH).C(SH).(C_6H_5)_2$ [oder eher: $(C_6H_5)_2CH.S.S.CH(C_6H_5)_2$?]. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Benzophenonchlorid $(C_6H_5)_2CCl_2$ (BEHR, *B.* 5, 970) oder von Benzhydrolchlorid $(C_6H_5)_2CHCl$ (ENGLER, *B.* 11, 925) auf alkoholisches Kaliumsulfhydrat. Bei längerer Einwirkung von alkoholischem Schwefelammonium (ENGLER) oder P_2S_5 (JAPP, RASCHEN, *Soc.* 49, 479) auf Benzophenon. $2(C_6H_5)_2CO + 3H_2S = C_{26}H_{22}S + 2H_2O + S_2$. Beim Behandeln von Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH(OH)$ mit P_2S_5 (ENGLER) — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (ENGLER). Wenig löslich in Alkohol, leicht in CS_2. Liefert bei der Destillation eine kleine Menge Tetraphenyläthylen $C_{26}H_{20}$ (B.). Geht, beim Kochen mit Alkohol und Kupferpulver, sehr leicht in Tetraphenyläthan $C_{26}H_{22}$ über (E.). Wird von CrO_3 zu Benzophenon oxydirt. Verbindet sich nicht mit Metalloxyden.

Verbindung $C_{26}H_{20}S_5P_2 = S[P\langle{}^{S}_{S}\rangle C(C_6H_5)_2]_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzophenon mit 2 Thln. P_2S_5 auf 150° (JAPP, RASCHEN, *Soc.* 49, 480). Man kocht das Produkt erst mit Wasser und dann mit Alkohol aus, löst es in kochendem Benzol und fällt die Lösung mit Ligroïn. — Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 226—227°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in heifsem Benzol. Liefert bei der, Oxydation mit CrO_3 (und Eisessig), Benzophenon.

3. Alkohole $C_{28}H_{26}O_2$.

1. **Phenyltolylpinakon** $\frac{C_6H_5}{CH_3.C_6H_4}\rangle C(OH).C(OH)\langle\frac{C_6H_5}{C_6H_4.CH_3}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenyltolylketon mit Zink und Schwefelsäure (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 10, 1476). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Benzol, CS_2, $CHCl_3$, weniger in Aether, schwer in kaltem Alkohol, kaum in Ligroïn. Zersetzt sich beim Schmelzen und ebenso beim Kochen mit alkoholischem Kali in Phenyltolylketon und Phenyltolylcarbinol. Wird von Chromsäure leicht in Phenyltolylketon übergeführt. Verbindet sich nicht mit Säuren. Zerfällt bei der Einwirkung von Benzoylchlorid, Acetylchlorid, koncentrirter Salzsäure oder koncentrirter Essigsäure (bei 180—200°) und von verdünnter Schwefelsäure (bei 150—160°) in Wasser und β-Phenyltolylpinakolin $C_{28}H_{24}O$. Bleibt eine alkoholische, mit etwas HCl versetzte, Lösung des Pinakons bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so bildet sich α-Phenyltolylpinakolin.

2. **Desoxybenzoïnpinakon** $\frac{C_6H_5.CH(OH).CH.C_6H_5}{C_6H_5.CH(OH).CH.C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Desoxybenzoïn $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$, in alkoholischer Lösung, mit Zink und Salzsäure oder mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 60). Beim Behandeln von Benzoïn mit alkoholischer Salzsäure und Zink (ZAGUMENNY, *Ж.* 7, 46; vgl. GOLDENBERG, *A.* 174, 332). — *Darstellung.* In die Lösung von 1 Thl. KOH in 7 Thln. Alkohol trägt man 2 Thle. Zinkstaub und 1 Thl. Desoxybenzoïn ein und erwärmt gelinde. Die Reaktion ist beendet, sobald die braune Farbe der Lösung in Hellgelb übergegangen ist. Man filtrirt dann den Niederschlag ab und krystallisirt ihn wiederholt aus Alkohol um (ZAGUMENNY, *Ж.* 4, 353). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 213° (Z.). 1 Thl. löst sich in 30 Thln. kochendem und in 150 Thln. kaltem Alkohol (von 90%); 1 Thl. löst sich in 25 Thln. kochendem Eisessig. Zerfällt bei der Destillation zum gröfsten Theile in Desoxybenzoïn und Toluylenhydrat. $C_{28}H_{26}O_2 = C_{14}H_{12}O + C_{14}H_{13}(OH)$.

3. **Isodesoxybenzoïnpinakon** (?). *Bildung.* Entsteht, neben Aethylbenzoïn und Hydrobenzoïn, beim Erhitzen von je 4 g Benzoïn mit der Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm Weingeist (von 92%) auf 150° (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 98). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 61°. In jedem Verhältniss in Aether und starkem Weingeist löslich. Liefert, bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure, einen flüchtigen **Körper** $C_{28}H_{24}O$, der sich leicht in heifsem Weingeist löst und daraus in, bei 108° schmelzenden, Krystallen abscheidet.

G. Alkohol $C_nH_{2n-34}O_2$.

Anthrapinakon $C_{28}H_{22}O_2 = CH_2\langle\frac{C_6H_4}{C_6H_4}\rangle C(OH).C(OH)\langle\frac{C_6H_4}{C_6H_4}\rangle CH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dihydroanthranol, beim Behandeln von Anthrachinon mit Zinkstaub und Ammoniak (K. SCHULZE, *B.* 18, 3034). Man kocht den Zinkstaub, nach beendeter Reduktion, erst mit Ligroïn und dann mit Xylol aus. Die Xylollösung wird verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht und dann aus Benzol umkrystallisirt. — Feine Nadeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 182°. Liefert mit Acetylchlorid Dianthranyl $C_{28}H_{18}$.

H. Alkohol $C_nH_{2n-42}O_2$.

Phenylnaphtylpinakon $C_{34}H_{26}O_2$ (?) $= \frac{C_6H_5.C(OH).C_{10}H_7}{C_6H_5.C(OH).C_{10}H_7}$. *Bildung.* Entsteht, neben Phenylnaphtylcarbinol, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von α-Phenylnaphtylketon (LEHNE, *B.* 13, 1360). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 61°.

XIV. Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

A. Alkohole $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. **Benzenylalkohol** $C_7H_8O_3 = C_6H_5.C(OH)_3$.

Triäthyläther $C_{13}H_{20}O_3 = C_6H_5.C(OC_2H_5)_3$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit Natriumalkoholat auf 100° (LIMPRICHT, *A.* 135, 87). — Flüssig. Siedep.: 220—225°.

Triacetat $C_{13}H_{14}O_6 = C_6H_5.C(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Aus Benzotrichlorid und Silberacetat (LIMPRICHT). — Zerfällt sehr leicht in Essigsäureanhydrid und Essigbenzoësäureanhydrid.

2. **Alkohole** $C_9H_{12}O_3$.

1. **Stycerin** $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Styronbromid $C_6H_5.C_2H_2Br_2.CH_2(OH)$ mit 30 Thln. Wasser und etwas Silberacetat auf 150—165° (GRIMAUX, *J.* 1873, 404). — Hellgelbe, gummiartige Masse. Nicht destillirbar. Schmeckt bitter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast nicht in Aether.

2. **Mesicerin** $C_6H_3(CH_2.OH)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von ω_3-Tribrommesitylen $C_6H_3(CH_2Br)_3$ mit 40 Thln. Wasser und $PbCO_3$ (COLSON, *A. ch.* [6] 6, 95). — Syrup, der im Exsiccator allmählich krystallinisch erstarrt. Löslich in Alkohol, unlöslich in $CHCl_3$ und in Aether.

XV. Alkohol mit vier Atomen Sauerstoff.

Phtalylpinakon $C_{16}H_{18}O_4 = C_{16}H_{14}(HO)_4$ s. Säuren $C_8H_8O_3$.

XVI. Phenolalkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

Als Phenolalkohole bezeichnen wir diejenigen (mehrwerthigen) alkoholartigen Verbindungen, welche Hydroxylgruppen sowohl im Kern, wie in der Seitenkette enthalten. Phenolalkohole mit zwei Atomen Sauerstoff sind also zweiatomige Verbindungen, die sich mit zwei Molekülen einer einbasischen (organischen) Säure verbinden. Von Mineralsäuren werden die Phenolalkohole leicht zersetzt, unter Bildung harziger Anhydride.

Ist der Wasserstoff im Hydroxyl des Kernes durch Alkyle vertreten und in der Seitenkette nur eine Hydroxylgruppe vorhanden, wie z. B. im Anisalkohol $CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$, so nimmt der Körper durchaus den Charakter eines einatomigen, aromatischen Alkohols an. Der Anisalkohol zeigt in seinem Verhalten die gröfste Aehnlichkeit mit dem Benzylalkohol. Die Phenolalkohole werden durch Reduktion der Aldehyde $C_nH_{2n-6}O_2 = OH.C_nH_{2n-8}.COH$ mit Natriumamalgam dargestellt.

A. Phenolalkohole $C_nH_{2n-6}O_2$.

1. **Phenolalkohole** $C_7H_8O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.OH$.

1. o-**Oxybenzylalkohol** (Saligenin). *Bildung.* Bei der Einwirkung von verdünnten Säuren oder von Emulsin auf Salicin (PIRIA, *A.* 56, 37). $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_7H_8O_2 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). Beim Behandeln von Salicylaldehyd mit Natriumamalgam (BEILSTEIN, REINEKE, *A.* 128, 179). Beim Erhitzen von (37 Thln.) Phenol mit (3 Thln.) Methylenchlorid, (4 Thln.) NaOH und (5 Thln.) H_2O auf 100° (GREENE, *Am.* 2, 19). $C_6H_5(OH) + CH_2Cl_2 + H_2O = C_7H_8O_2 + 2HCl$. — *Darstellung.* Man übergiefst 50 Thle. Salicin mit 200 Thln. Wasser und fügt 3 Thle. Emulsin hinzu. (Das Emulsin gewinnt man durch 2—3stündiges Maceriren von 1 Thl. gepressten Mandeln mit 2—3 Thln. Wasser und Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol.) Nach 10—12stündigem Stehen zieht man das gebildete Saligenin durch Schütteln mit Aether aus und krystallisirt es aus Benzol (BEILSTEIN, SEELHEIM, *A.* 117, 84) um (PIRIA). — Rhombische Tafeln oder kleine Rhomboëder. Schmelzp.: 82°. Sublimirt zum Theil schon bei 100°. Spec. Gew. = 1,1613

bei 25°. Lösungs- und Neutralisationswärme (durch NaOH): WERNER, *Ж.* 17, 409; BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 171. Löslich in 15 Thln. Wasser von 22°, fast in jedem Verhältniss in siedendem (PIRIA); löslich in 52,5 Thln. Benzol bei 18°, viel leichter in siedendem (B., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Wird von Oxydationsmitteln zunächst in Salicylaldehyd übergeführt. Geht beim Behandeln mit Mineralsäuren, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, mit PCl_3 u. s. w. in Saliretin über. Beim Einleiten von Chlorgas in eine wässerige Saligeninlösung entsteht Trichlorphenol.

Methyläther $C_8H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Saligenin, Kali und Methyljodid (CANNIZZARO, KÖRNER, *B.* 5, 436). — Flüssig. Siedep.: 247,5° bei 765 mm; spec. Gew. = 1,1200 bei 23°; = 1,0532 bei 100°.

Aethyläther $C_9H_{12}O_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CH_2(OH)$. *Bildung.* Aus Saligenin, C_2H_5J und KOH (BÖTSCH, *M.* 1, 621). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 265°. Erstarrt bei 0°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färkung. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Salicyläthyläthersäure.

Saliretin $C_{14}H_{14}O_3 = (OH)C_6H_4.CH_2.OC_6H_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Bei der Einwirkung verdünnter Säuren u. s. w. auf Saligenin (PIRIA). — *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Salicin mit 10 Thln. rauchender Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) auf 80°, fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in mäſsig verdünntem Weingeist und fällt die Lösung mit Salzwasser (KRAUT, *A.* 156, 124). — Gelbliches Pulver, löslich in Alkohol und in Alkalien. Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren und durch Salzwasser gefällt. Giebt beim Behandeln mit Chromsäure oder mit Kaliumpermanganat weder Salicylaldehyd, noch Salicylsäure.

Das von GERHARDT (*A. ch.* [3] 7, 215), durch Behandeln von Saligenin mit Schwefelsäure, dargestellte **Saliretin** entspricht der Formel $C_{28}H_{26}O_5 = 4C_7H_8O_2 - 3H_2O$. — BEILSTEIN und SEELHEIM erhielten beim Erhitzen von Saligenin mit Essigsäureanhydrid oder mit Aethyljodid ein Saliretin $C_{56}H_{50}O_9 = 8C_7H_8O_2 - 7H_2O$.

Salireton $C_{14}H_{12}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Saligenin mit Mannit, Glycerin, Methylal u. s. w. auf 100° (GIACOSA, *J. pr.* [2] 21, 221). $2C_7H_8O_2 = C_{14}H_{12}O_3 + H_2O + H_2$. — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Gewichtstheile Saligenin und Glycerin 8 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade. (In den Röhren ist kein Druck vorhanden.) Der Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt und das gefällte Harz wiederholt mit Wasser ausgekocht. Ausbeute: $2^1/_2$ % vom Saligenin. — Blätter oder Nadeln. Schmelzp.: 121,5°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Färbt sich beim Uebergieſsen mit koncentrirter Schwefelsäure roth. Leicht löslich in fixen Alkalien, schwer in Ammoniak und aus diesen Lösungen durch Säuren fällbar. Wandelt sich beim Erhitzen oberhalb 140° oder bei längerem Kochen mit Wasser in ein Harz C_7H_6O (Saliretin?) um, das sich in Aether und in Alkalien löst.

Chlorsaligenin $C_7H_7ClO_2 = OH.CH_2.C_6H_3Cl.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chlorsalicin mit Emulsin (PIRIA, *A.* 56, 60). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird von Eisenchlorid gebläut. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe. Wird von Säuren verharzt.

Kaffeol $C_8H_{10}O_2 = OH.C_6H_4.CH_2.OCH_3$ (?). *Bildung.* Die grünen Kaffebohnen liefern beim Rösten 0,05 % Kaffeol; 0,18 % Kaffeïn; 0,48 % Fettsäuren (wesentlich Palmitinsäure), CO_2, Essigsäure und kleine Mengen Pyrrol, Methylamin und Hydrochinon (wahrscheinlich von der Chinasäure in den Bohnen herrührend) (BERNHEIMER, *M.* 1, 456). — Angenehm nach Kaffee riechendes Oel. Siedep.: 195—197°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Etwas löslich in heiſsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Löst sich äuſserst schwer in koncentrirter Kalilauge. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure. Verharzt bei der Einwirkung von HJ oder Chromsäuregemisch.

2. **m-Oxybenzylalkohol.** *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässerige, durch HCl stets sauer gehaltene, Lösung von m-Oxybenzoësäure (VELDEN, *J. pr.* [2] 15, 165). Nach 10—12 Stunden wird der gebildete Alkohol mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit $CaCO_3$ erwärmt. Hierdurch entfernt man eine beigemengte ölige Säure, und der Aether nimmt nun fast reinen m-Oxybenzylalkohol auf. Derselbe scheidet sich flüssig ab, erstarrt aber nach einigem Stehen im Vakuum. — Erstarrt zu derben Spieſsen. Schmelzp.: 67°. Siedet gegen 300° unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heiſsem Wasser, schwer in Chloroform. Die wässerige Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung. Wird von koncentrirter Salzsäure in ein zähflüssiges Harz ver-

wandelt. Mit Chromsäuregemisch und Kaliumpermanganat entsteht keine m-Oxybenzoësäure, wohl aber beim Schmelzen mit Aetzkali.

Monoacetat $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CH_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Beim Eintragen von m-Oxybenzylalkohol in ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure (VELDEN). — Krystallinisch. Schmelzp.: 55°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 295—302°. Sehr wenig löslich in Wasser, die Lösung giebt mit Eisenchlorid eine veilchenblaue Färbung.

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH_2(C_2H_3O_2)$. *Bildung.* Aus Oxybenzylalkohol und Essigsäureanhydrid bei 160°. (VELDNE). — Flüssig. Erstarrt nicht bei — 18°. Destillirt bei 290°. Fast unlöslich in Wasser, die Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird schon durch sehr verdünnte Kalilauge, in der Kälte, völlig verseift.

3. **p-Oxybenzylalkohol.** *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd in 10 Thln. Wasser und 5 Thln. Alkohol wird durch verdünnte H_2SO_4 angesäuert und allmählich, unter Abkühlen, mit 40 Thln. dreiprocentigen Natriumamalgams versetzt. Die Lösung ist stets schwach sauer zu halten, wird dann stark angesäuert und nach 12stündigem Stehen filtrirt. Das Filtrat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung durch $NaHSO_3$ vom p-Oxybenzaldehyd befreit und dann verdunstet. Den Rückstand wäscht man mit wenig Wasser, löst ihn dann wiederholt in heifsem $CHCl_3$ und fällt mit Ligroïn (J. BIEDERMANN, *B.* 19, 2374). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser, schwer in Benzol und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroïn. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe.

Methyläther (Anisalkohol) $C_8H_{10}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Vermischen einer Lösung von 1 Vol. Anisaldehyd in 1 Vol. Alkohol mit 3 Vol. alkoholischer Kalilösung (von 7° B.). Nach 10—12 Stunden wird der Alkohol abdestillirt und aus dem Rückstande, durch Aether, der Anisalkohol ausgezogen (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* 98, 189). Aus p-Oxybenzylalkohol, CH_3J, KOH und Holzgeist bei 100° (BIEDERMANN, *B.* 19, 2376). — Nadeln. Schmelzp.: 25°; Siedep.: 258,8°; spec. Gew. = 1,1093 bei 26°, = 1,0507 bei 100° (CANNIZZARO, KÖRNER, *B.* 5, 436). Schmelzp.: 45° (BIEDERMANN). Wird von Oxydationsmitteln (verdünnte Salpetersäure u. s. w.) erst in Anisaldehyd und dann in Anissäure verwandelt. Koncentrirte Schwefelsäure oder P_2O_5 bewirken die Ausscheidung eines röthlichen Harzes.

Methylätherchlorid (ω-Chlor-p-Kresolmethyläther) $C_8H_9ClO = CH_3O.C_6H_4.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Sättigen von Anisalkohol mit Salzsäuregas (C., B.). — Flüssig. Geht leicht doppelte Zersetzungen ein.

Dimethyläther $C_9H_{12}O_2 = CH_3O.C_6H_4.CH_2O.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $CH_3O.C_6H_4.CH_2Cl$ und Natriummethylat (CANNIZZARO, *A.* 137, 246). — Flüssig. Siedep.: 225,5° bei 758 mm.

Monoacetat $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CH_2.OC_2H_3O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Oxybenzylalkohol mit Eisessig und Schwefelsäure (BIEDERMANN, *B.* 19, 2375). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Vitriolöl nicht gefärbt.

Diacetat $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH_2.OC_2H_3O$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzylalkohol und Essigsäureanhydrid bei 160° (BIEDERMANN). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 75°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Vitriolöl nicht gefärbt.

Anisamine. 1. **Primäres Amin** (ω-Amido-p-Kresolmethyläther) $C_8H_{11}NO = CH_3O.C_6H_4.CH_2.NH_2$. *Darstellung.* Anisalkoholchlorid $CH_3O.C_6H_4.CH_2Cl$ bleibt 24 Stunden lang mit koncentrirtem alkoholischem Ammoniak stehen, wobei sich Salmiak ausscheidet. Das Filtrat verdunstet man, wäscht den Rückstand mit Aether und löst ihn dann in siedendem Wasser. Das weniger lösliche salzsaure Salz des sekundären Amins scheidet sich zuerst aus (CANNIZZARO, *A.* 117, 240). — Kleine Nadeln. Schmilzt über 100°. Starke Base. Löslich in Alkohol und Aether. In Wasser leichter löslich als das sekundäre Amin. — $(C_8H_9O.NH_2.HCl)_2PtCl_4$. Kleine, goldgelbe Blätter.

2. **Sekundäres Amin** $C_{16}H_{19}NO_2 = (CH_3O.C_6H_4.CH_2)_2NH$. Blätter. Schmelzp.: 32 bis 33° (CANNIZZARO). — $(C_{16}H_{19}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Kleine gelbe Nadeln.

2. p-Homosaligenin $C_8H_{10}O_2 = OH.C_6H_3(CH_3)CH_2.OH$ ($CH_3 : CH_2.OH : OH = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Homosalicylaldehyd mit Natriumamalgam, in wässeriger Lösung. Die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt und der gebildete Alkohol, durch Aether, ausgeschüttelt (SCHOTTEN, *B.* 11, 784). — Rhomboïdische oder sechsseitige Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Löslich in 15 Thln. kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, fast in

jedem Verhältniss in siedendem Wasser. Giebt mit koncentrirter Schwefelsäure eine braunrothe, mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

Verdünnte Säuren scheiden aus dem Alkohol ein Zersetzungsprodukt ab (Homosaliretin), das in Wasser unlöslich ist und sich schwer in Aether löst. Es schmilzt bei 200—205° und geht dabei ganz oder theilweise in Homosalicylaldehyd über.

3. **p-Thymotinalkohol** $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH).CH_2.OH$ ($CH_2 : CH_3 : OH : C_3H_7$ = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln von Thymotinaldehyd $CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(OH).CHO$ mit Natriumamalgam (KOTEK, *B.* 16, 2098). — Hellgraues, amorphes Pulver. Schmilzt allmählich zwischen 120—130°. Unlöslich in Wasser und Sodalösung, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

B. Phenolalkohol $C_nH_{2n-14}O_2$.

Benzhydrylphenol $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von (3 g) Benzoylphenol $C_6H_5.CO.C_6H_4(OH)$ mit (200 ccm) Wasser und dreiprocentigem Natriumamalgam (DOEBNER, *A.* 210, 253). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 161°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Löslich in Alkalien. Die wässerige (oder alkoholische) Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

C. Phenolalkohol $C_nH_{2n-16}O_2$.

o-**Oxyhydroanthranol** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CH(OH)}\rangle C_6H_3.OH$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von Chinizarin $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_2(OH)_2$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,8) und überschüssigem Phosphor (LIEBERMANN, GIESEL, *A.* 212, 15). Man verdünnt mit Wasser, zieht den Niederschlag mit Alkohol aus und verdunstet die alkoholische Lösung fast ganz. Der Rückstand wird mit starkem, wässerigem Kali übergossen, der Niederschlag abgesogen, in verdünnter Kalilauge gelöst und durch nicht zu schwache Säure gefällt. Die freie Säure wird wieder mit koncentrirter Kalilauge u. s. w. behandelt und schliefslich aus Alkohol umkrystallisirt. — Weifsgelbe, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 99°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Die Lösungen haben eine starke, grüngelbe Fluorescenz. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Geht beim Kochen mit Essigsäure, Braunstein und etwas Schwefelsäure, in o-Oxyanthrachinon über. Verbindet sich nicht mit NH_3, wohl aber mit Aethylamin. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Die alkalische Lösung geht an der Luft nicht in Chinizarin über. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen. — $K.C_{14}H_{11}O_2$. Krystallisirt nur bei Ueberschuss von Kali in gelben Nadeln. Wird durch Wasser, Alkohol und CO_2 in seine Komponenten zerlegt. — $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2$ (bei 100°). Niederschlag, aus mikroskopischen, gelben Nadeln bestehend. — $Pb.C_{14}H_{10}O_2$. Wird durch Fällen einer schwach ammoniakalisch-alkoholischen Lösung von Oxyhydranthranol mit Bleiacetat in citronengelben, mikroskopischen Nadeln erhalten.

Acetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_2H_3O.C_{14}H_{11}O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Oxyhydroanthranol mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid auf 150° (L., G.). — Hellgelbe, mikroskopische Krystallwarzen. Schmelzp.: 136—138°.

Aethylamid $C_{16}H_{17}NO = C_{14}H_{10}(OH)(NH.C_2H_5)$. *Darstellung.* Beim Erwärmen von Oxyhydroanthranol mit koncentrirter Aethylaminlösung (LIEBERMANN, GIESEL). — Citronengelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Alkohol; die Lösung fluorescirt. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Entwickelt, beim Kochen mit Alkalien, Aethylamin. — Schwache Base; die Salze werden durch viel Wasser zersetzt.

D. Phenolalkohol $C_nH_{2n-18}O_2$.

α-**Oxyanthranol** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{CH}\rangle C_6H_3.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Oxyanthrachinon mit (2 Thln.) Zinkstaub, (8 Thln.) Ammoniak und 5 Thln.

Wasser, im Wasserbade (LIEBERMANN, SIMON, *A.* 212, 28). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt bei 202—206°; destillirt fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in NH_3 und daraus durch Säuren fällbar.

Diacetat $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 155° (L., S.).

E. Phenolalkohol $C_nH_{2n-26}O_2$.

Monoxyphenylanthranol $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}C.OH \\ | \\ C \\ C_6H_4.OH\end{matrix}\!\!>\!C_6H_4$. *Bildung.* Durch Zusammenreiben von 1 Thl. Monoxydiphenylmethancarbonsäure $OH.C_6H_4.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$ mit 3 Thln. Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (PECHMANN, *B.* 13, 1617). — Gelbe, amorphe Masse. Löst sich in Aether; die Lösung besitzt eine grüne Fluorescenz. Oxydirt sich schon an der Luft zu Monoxyphenyloxanthranol $C_{20}H_{14}O_3 = CO<\begin{matrix}C_6H_4 \\ C_6H_4\end{matrix}>C(OH).C_6H_4(OH)$.

XVII. Phenolalkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

A. Phenolalkohol $C_nH_{2n-6}O_3$.

Phenolalkohole $C_7H_8O_3 = (OH)_2.C_6H_3.CH_2.OH$.

1. **Phenolalkohol** ($CH_2.OH:OH:OH = 1:3:4$). **Methyläther** (Vanillylalkohol) $C_8H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH_2.OH[CH_2.OH:OCH_3:OH = 1:3:4]$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrovanilloïn, bei längerem Behandeln von Vanillin $C_6H_3(OH)(OCH_3).CHO$ mit Natriumamalgam, in Gegenwart von wässerigem Alkohol (TIEMANN, *B.* 8, 1125; 9, 415). Das Reaktionsprodukt wird mit H_2SO_4 neutralisirt, das gefällte Hydrovanillin abfiltrirt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Glykovanillylalkohol zerfällt, beim Behandeln mit Emulsin, in Glykose und Vanillylalkohol (TIEMANN, *B.* 18, 1599). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 115°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in warmem Wasser. Wird durch verdünnte Mineralsäuren verharzt. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Geht bei der Oxydation in Vanillin über.

Methylenäther (Piperonylalkohol) $C_8H_8O_3 = CH_2<\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}>C_6H_3.CH_2.OH$. *Bildung.* Entsteht, neben zwei isomeren Hydropiperoïnen $C_{16}H_{14}O_6$, beim Behandeln von Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ mit Natriumamalgam in Gegenwart von siedendem Wasser (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 138). Der Piperonylalkohol bleibt in der alkalischen Flüssigkeit gelöst. Man filtrirt die Hydropiperoïne ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. — Lange Krystalle. Schmelzp.: 51°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Piperonal. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Giebt mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid dickflüssige Ester.

2. **Oxysaligenin** ($CH_2.OH:OH:OH = 1:2:5$). **Aethyläther** $C_9H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(OH).CH_2.OH[CH_2.OH:OH:OC_2H_5 = 1:2:5]$. *Bildung.* Beim Behandeln von Oxysalicyläthylätheraldehyd $C_6H_3(OH)(OC_2H_5).CHO$ mit Natriumamalgam, in der Kälte (HANTSZCH, *J. pr.* [2] 22, 473). — Lange, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 83,5°. Nicht mit Wasserdämpfen und auch nicht für sich flüchtig. Leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether. Geht bei längerem Erwärmen, durch verdünnte Säuren schon in der Kälte, in einen braunen, amorphen Körper über. Schmeckt intensiv bitter.

B. Phenolalkohol $C_nH_{2n-8}O_3$.

Alkohol $C_9H_{10}O_3 = (OH)_2.C_6H_3.C_3H_4.OH$.

Methyläther (Coniferylalkohol) $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_4.OH.[C_3H_4.OH:OH:OCH_3 = 1:4:3]$. *Bildung.* Coniferin $C_{16}H_{22}O_8$ zerfällt, bei der Einwirkung von Emulsin, in Glykose und Coniferylalkohol (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 7, 611). — *Darstellung.* 50 Thle. Coniferin, in 500 Thln. H_2O gelöst, bleiben mit 0,2—0,3 g

trockenen Emulsins 6—8 Tage bei 25—36° stehen. Der gebildete Coniferylalkohol wird durch Aether ausgeschüttelt. — Prismen. Schmelzp.: 73—74°. Leicht löslich in Aether, etwas weniger in Alkohol, schwer in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem, löslich in Alkalien. Wird durch verdünnte Säuren sofort in ein amorphes, isomeres Produkt übergeführt, das sich durch seine geringe Löslichkeit in Aether und Alkohol vom krystallisirten Coniferylalkohol unterscheidet. Es erweicht bei 150—160°. — Coniferylalkohol liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Vanillin, Acetaldehyd und Essigsäure, und beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150—160° entstehen CH_3J, C_2H_5J und ein jodhaltiges Harz (vgl. TIEMANN, *B.* 11, 672). Coniferylalkohol wird von Natriumamalgam zu Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$ reducirt. Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid wirken nicht ein. Coniferylalkohol bildet mit den Alkalien krystallisirte Verbindungen; aus einer alkoholischen Lösung wird durch Bleizucker und NH_3 das Bleisalz in amorphen Flocken gefällt (TIEMANN, *B.* 8, 1132).

C. Phenolalkohol $C_nH_{2n-14}O_3$.

op-**Dioxybenzhydrol** (Dioxydiphenylcarbinol) $C_{13}H_{12}O_3 = OH.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Salicylphenol $OH.C_6H_4.CO.C_6H_4.OH$ mit Natriumamalgam (MICHAEL, *Am.* 5, 88). Die Lösung wird mit CO_2 gefällt. Amorphes Pulver Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wird durch Erwärmen mit verdünnter HCl tief violettblau gefärbt.

D. Phenolalkohol $C_nH_{2n-16}O_3$.

Hydrochinizarol $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_4\left\langle{CH(OH) \atop CH_2}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$ — siehe Chinizarin(p-Dioxyanthrachinon).

E. Phenolalkohol $C_nH_{2n-18}O_3$.

Desoxyalizarin $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_4\left\langle{C(OH) \atop CH}\right\rangle C_6H_2(OH)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Alizarin mit Zinkstaub (RÖMER, *B.* 14, 1260). — *Darstellung.* Man kocht 10 Minuten lang ein Gemenge von 50 g (11procentiger) Alizarinpaste, 800 g (2½ procentigem) Ammoniak und 50 g Zinkstaub und filtrirt die grüngelbe Lösung in verdünnte Salzsäure (500 g rohe Säure, 1500 g H_2O). Der Niederschlag wird in verdünntem, kaltem Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. — Blättchen oder lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 208°. Nicht sublimirbar. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol. Wandelt sich, beim Kochen der Lösungen oder bei längerem Stehen der Lösungen an der Luft, in Alizarin zurück. Die Lösungen fluoresciren nicht. Die Lösung in Vitriolöl ist goldgelb und zeigt nach kurzer Zeit einen scharfen und charakteristischen Absorptionsstreifen bei D, der nach langem Stehen verschwindet. Löst sich leicht in Alkalien mit grüngelber Farbe; unlöslich in koncentrirter Sodalösung. Die Lösungen in Alkalien und Baryt halten sehr bald Alizarin.

Triacetat $C_{20}H_{16}O_6 = C_{14}H_7(C_2H_3O_2)_3$. Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188° (RÖMER). Die Lösungen in Aether und Essigsäure fluoresciren blau.

F. Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. **Phenyldiphenolcarbinol** (Dioxytriphenylcarbinol, Benzaurin) $C_{19}H_{16}O_3 = (OH.C_6H_4)_2.C(C_6H_5).OH$ (C : OH : OH = 1 : 4 : 4'). *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Mol. Benzotrichlorid mit 2 Mol. Phenol: I. $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_6O = C_6H_5.CCl(C_6H_4.OH)_2 + 2HCl$; II. $C_6H_5.CCl(C_6H_4.OH)_2 + H_2O = HCl + C_{19}H_{16}O_3$ (DÖBNER, *A.* 217, 227). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht, dann in erwärmter Alkalidisulfitlösung gelöst und aus der Lösung, durch Erwärmen mit HCl, gefällt. Beim Erwärmen von Benzoylameisensäure mit Phenol und Vitriolöl auf 120° (HOMOLKA, *B.* 18, 988). — Ziegelrothes Krystall-

pulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelber Farbe, schwerer in heifsem Benzol. Löslich in Alkalien mit violettrother Farbe. Schmilzt wenig oberhalb unter 100°. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in Dioxytriphenylmethan $(OH.C_6H_4)_2.CH(C_6H_5)$ über. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in p-Dioxybenzophenon, Phenol, p-Oxybenzoësäure und Benzol. I. $C_{19}H_{16}O_3 = (C_6H_4.OH)_2.CO + C_6H_6$ und II. $C_{19}H_{16}O_3 + H_2O = C_7H_6O_3 + C_6H_5(OH) + C_6H_6$.

Diacetat $C_{23}H_{20}O_5 = C_6H_5.C(OH)(C_6H_4.OC_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Benzaurin mit Essigsäureanhydrid (DÖBNER). — Grofse Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 119°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol. Wird von wässerigen Alkalien langsam verseift, rascher durch alkoholisches Kali, sofort durch Vitriolöl. Wird von Zinkstaub und Salzsäure zu Dioxytriphenylmethan $C_6H_5.CH(C_6H_4.OH)_2$ reducirt.

Diamidophenyldiphenolcarbinol-Dimethyläther (Rosanisidin) $C_{21}H_{22}N_2O_3 = [NH_2.C_6H_3(OCH_3)]_2.C(OH).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Leukanisidin auf 130° entsteht salzsaures Rosanisidin, das sich in Wasser und Alkohol mit rothvioletter Farbe löst. Die Lösung fluorescirt ziemlich stark bläulich.

2. **Phenolphtalol** $C_{20}H_{18}O_3 = (OH.C_6H_4)_2.CH.C_6H_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Kochen einer essigsauren Lösung von Phenolphtalin $(OH.C_6H_4)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam, so dass die Lösung stets sauer bleibt (BAEYER, *A.* 202, 87). — Ziemlich grofse Prismen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Aceton, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Färbt sich, mit Vitriolöl in Berührung, roth. Wird von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz zu Phenolphtaleïn $(OH.C_6H_4)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$ oxydirt. Kali wirkt erst bei sehr hoher Temperatur ein. Starke Säuren wirken kondensirend.

Triacetat $C_{26}H_{24}O_6 = (C_2H_3O_2)_3.C_{20}H_{15}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Phenolphtalol mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Glasige Masse. Schmelzp.: 40°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

G. Phenolalkohol $C_nH_{2n-26}O_3$.

Phenolphtalidin (Dioxyphenylanthranol) $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_4\langle{}^{C(C_6H_4.OH)}_{C(OH)}\rangle C_6H_3.OH$. *Bildung.* Durch Auflösen von 1 Thl. Phenolphtalin in 2 Thln. Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (BAEYER, *A.* 202, 91). $(CO_2H.C_6H_4).CH(C_6H_4.OH)_2 = C_{20}H_{14}O_3 + H_2O$. — Schmierige Masse. Löslich in Aether mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz. Löslich in Alkalien; die Lösung oxydirt sich an der Luft und hält dann Phenolphtalideïn $C_{20}H_{14}O_4$. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Wasser, auf 170° in Phenolphtalin um. Liefert, bei längerer Berührung mit Vitriolöl, eine Sulfonsäure. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Dioxybenzophenon. Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge oder beim Behandeln (in alkoholischer Lösung) mit Zn und HCl entsteht farbloses, schmieriges Hydrophenolphtalidin $C_6H_4\langle{}^{CH(C_6H_4.OH)}_{CH(OH)}\rangle C_6H_3.OH$ (?), das von $KMnO_4$ xu Phenolphtalideïn oxydirt wird und mit Brom Tetrabromphenolphtalideïn liefert. Trägt man in die kochende, eisessigsaure Lösung von Phenolphtalidin Natriumamalgam ein, so wird Phenolphtalol $(C_6H_4OH)_2.CH.C_6H_4.CH_2OH$ gebildet.

Tetrabromphenolphtalidin $C_{20}H_{10}Br_4O_3$. *Darstellung.* Durch Fällen der Lösung von 1 Thl. Tetrabromphtalin $C_{20}H_{12}Br_4O_4$ in 12 Thln. Vitriolöl mit Wasser (BAEYER). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), die am Lichte sehr schnell grün werden. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig, leichter in Aceton; die Lösungen haben eine starke grüne Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe; das Kaliumsalz bildet grüne Krystalle. Wird von Oxydationsmitteln, und auch beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Tetrabromphtalideïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ übergeführt.

Diacetyltetrabromphenolphtalidin $C_{20}H_8(C_2H_3O)_2Br_4O_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetrabromphenolphtalidin mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Lange, gelbe, haarförmig verschlungene Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 256°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol mit grüner Fluorescenz.

XVIII. Phenolalkohole mit vier Atomen Sauerstoff.

A. Phenolalkohole $C_nH_{2n-14}O_4$.

Phenolalkohole $C_{14}H_{14}O_4$.

1. **Di-o-Oxyhydrobenzoïn** $OH.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.OH$. Existirt nicht im freien Zustande. Das **Anhydrid** $C_{14}H_{10}O_2$ entsteht beim Behandeln von Salicylaldehyd mit Zinkstaub und Essigsäure (TIEMANN, *B.* 19, 357). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 82°; Siedep.: 215—220° bei 30—40 mm. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Unlöslich in Alkalien. Wird durch Vitriolöl roth gefärbt. Sehr beständig gegen Mineralsäuren.

2. **Di-p-Oxyhydrobenzoïn** $OH_{[1]}.C_6H_4.CH(OH)_{[4]}.CH(OH)_{[1]}.C_6H_4.OH_{[4]}$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht, beim Behandeln von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd, gemischt mit mehr als 10 Thln. Wasser, mit Natriumamalgam (bei Anwendung von 10 Thln. Wasser entsteht das isomere Di-p-Oxyisohydrobenzoïn) (HERZFELD, *B.* 10, 1268). Man zerlegt das Natriumsalz durch HCl. — Krystalle. Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwerer in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und gar nicht in Aether.

3. **Di-p-Oxyisohydrobenzoïn** $OH_{[4]}.C_6H_4.CH(OH)_{[1]}.CH(OH)_{[1]}.C_6H_4.OH_{[4]}$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 40 Thln. Natriumamalgam (von 3 %) in die Lösung von 1 Thl. p-Oxybenzaldehyd in 10 Thln. H_2O (HERZFELD, *B.* 10, 1268). Das Diacetat entsteht beim Kochen von p-Oxybenzaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig (TIEMANN, *B.* 19, 357). — Krystalle. Schmelzp.: 197,5°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid eine vorübergehende Blaufärbung. Wird durch Vitriolöl braun gefärbt.

Diacetat $C_{18}H_{18}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.C_2H_3O_2$. Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 192° (TIEMANN, *B.* 19, 356). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn und in kalter Kalilauge. Nicht destillirbar. Wird von Vitriolöl rothbraun gefärbt. Alkoholhaltige Kalilauge bewirkt, in der Wärme, Spaltung in Essigsäure und Dioxyisohydrobenzoïn.

Dimethyläther $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.OCH_3$ — siehe Hydr- und Isohydranisoïn (s. Anisaldehyd).

B. Phenolalkohol (?) $C_nH_{2n-18}O_4$.

Chinizarinhydrür $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4\langle \begin{matrix} C(OH) \\ \dot{C}(OH) \end{matrix} \rangle C_6H_2(OH)_2$ — siehe Chinizarin (p-Dioxyanthrachinon).

C. Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. **Triphenolcarbinol** $C_{19}H_{16}O_4 = (OH.C_6H_4)_3.C.OH$. Nicht im freien Zustande bekannt, da es sofort in Wasser und das Anhydrid $C_{19}H_{14}O_3$ zerfällt.

Anhydrid (Aurin) $C_{19}H_{14}O_3 = (OH.C_6H_4)_2.C\langle \begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{O} \end{matrix}$ $(C:OH:OH:O = 1:4:4':4'')$.

Bildung. Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Oxalsäure mit Schwefelsäure (KOLBE, SCHMITT, *A.* 119, 169). $3C_6H_6O + C_2H_2O_4 = C_{19}H_{14}O_3 + CH_2O_2$ (Ameisensäure) $+ 2H_2O$ (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 79). Weil bei der Darstellung von Aurin ein Gasgemenge entweicht, das stets aus gleichen Volumen CO und CO_2 besteht, so hält ZULKOWSKY (*A.* 202, 184) folgende Gleichung für wahrscheinlicher: $9C_6H_6O + 2C_2H_2O_4 = 2C_{19}H_{14}O_3 + 7H_2O + C_{20}H_{16}O_4$ (Corallinphtalin). Beim Erhitzen eines Gemenges von 30 g Phenol und 10 g Ameisensäure mit 40 g $ZnCl_2$ auf 120° (NENCKI, SCHMID, *J. pr.* [2] 23, 549; 25, 273). Entsteht, selbst bei 250°, nicht durch Vereinigung freier Kohlensäure mit Phenol, sondern nur durch nascirende (CLERMONT, FROMMEL, *Bl.* 31, 340). Entsteht nicht bei der Einwirkung von Ameisensäure (oder Blutlaugensalz) und Schwefelsäure auf Phenol (GUKASSIANZ, *B.* 11, 1179; vgl. FRESENIUS, *J. pr.* [2] 5, 193). Beim Behandeln von p-Rosanilin $(NH_2.C_6H_4)_3.C(OH)$ mit salpetriger Säure (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 268). Durch Behandeln von p-Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$ mit PCl_3 und Erhitzen des gebildeten Chlorides mit Phenol und etwas Schwefelsäure auf 140° (CARO, GRAEBE,

B. 11, 1350). Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von $AlCl_3$ auf ein Gemenge von Phenol und $C(NO_2)Cl_3$ mit Wasser (ELBS, *B.* 16, 1275). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 1 Thl. Phenol, $^1/_2$ Thl. Vitriolöl (von 66° B.) und 0,6—0,7 Thln. entwässerter Oxalsäure so lange (24 Stunden) auf 120—130°, bis der Kolbeninhalt in eine beim Erkalten zähe Masse übergeht, und die Gasentwickelung schwächer wird. Dann wird die Masse in Wasser gegossen und der Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht (im wässerigen Filtrat bleibt viel Phenolsulfonsäure gelöst, die, mit Oxalsäure erhitzt, neue Mengen Aurin liefert). Den Niederschlag löst man in Natron, übersättigt die Lösung mit SO_2 und setzt dann Wasser hinzu, so lange noch ein Niederschlag (Gemenge von Corallinphtalin und einem Harz) entsteht. Nach 4—5tägigem Stehen giefst man die Lösung vom Niederschlage ab, erhitzt dieselbe auf 70—80° und fügt koncentrirte Salzsäure hinzu. Es werden hierdurch Sulfite gefällt, die man abfiltrirt, mit Wasser wäscht und dann auf 120—130° erhitzt. Man löst 1 Thl. dieser getrockneten Sulfite in $6^1/_2$ Thln. kochendem Alkohol (von 60 %) und lässt die filtrirte Lösung krystallisiren. Es scheidet sich zunächst Methylaurin $C_{20}H_{16}O_3$, neben Aurinsulfat ab. In das Filtrat von diesen Krystallen leitet man SO_2 und erhält dadurch einen Niederschlag von Aurin mit etwas Aurinsulfat. Das Filtrat hiervon verdunstet man, löst den Rückstand in Natron und fällt aus der Lösung, durch SO_2, Leukorosolsäuren. Man filtrirt, zerlegt das Filtrat mit HCl und erhitzt den gefällten Niederschlag auf 120—130°. Er wird dann in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Ammoniakgas gesättigt. Nach einigen Tagen scheiden sich stahlblaue Nadeln von Methylaurinammoniak ab (ZULKOWSKY, *A.* 194, 119; 202, 184). — Man löst käufliches Aurin in Alkohol, leitet NH_3 ein und kocht den gebildeten Niederschlag mit HCl oder Essigsäure. — Oder: man wäscht das käufliche Aurin mit kaltem Alkohol und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus Alkohol um (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 77). — Dunkelrothe, rhombische Krystalle (aus Alkohol + Eisessig); undeutliche, mattrothe Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol) (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 281). Schmilzt nicht bei 220°. Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* 51, 167. Löst sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe. Verbindet sich mit Ammoniak, Säuren und mit Alkalisulfiten. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in Leukaurin (Triphenolmethan) $C_{19}H_{16}O_3$ übergeführt. Liefert beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak, auf 120°, p-Rosanilin und mit alkoholischem Ammoniak bei 150° p-Leukanilin. Absorbirt, in alkalischer Lösung, rasch Sauerstoff (ZULKOWSKY, *M.* 1, 783; DALE, SCHORLEMMER, *B.* 10, 1016 und 1123; E. und O. FISCHER, *B.* 11, 473). Beim Erhitzen mit Anilin wird Triphenyl-p-Rosanilin gebildet. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250°, in Phenol und p-Dioxybenzophenon (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1348). $C_{19}H_{14}O_3 + H_2O = C_6H_5.CH + CO(C_6H_4.OH)_2$. Liefert beim Behandeln mit Brom, in eisessigsaurer Lösung, einen bronzefarbigen Körper $C_{19}H_{10}Br_4O_3.2HBr$ (?), der (an Alkohol u. s. w.) sehr leicht HBr abgiebt und in $C_{19}H_{10}Br_4O_3.HBr + H_2O$ übergeht, und einen farblosen Körper $C_{21}H_{14}Br_6O_6$, der in Schuppen krystallisirt, sich in Alkohol, aber nicht in Wasser, löst (ZULKOWSKY, *M.* 3, 466).

Verbindungen des Aurins: DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 80. — $(NH_3)_2.C_{19}H_{14}O_3$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HH_3 in eine koncentrirte, alkoholische Aurinlösung. — Dunkelrothe Nadeln mit stahlblauem Glanz. Verliert an der Luft rasch das Ammoniak. — $HCl.C_{19}H_{14}O_3$. Leitet man in eine heifs gesättigte, alkoholische Aurinlösung Salzsäuregas, so scheiden sich kleine, glänzende, rothe Krystalle $2(HCl.C_{19}H_{14}O_3).3C_2H_6O$ aus, die bei 100° mattroth werden und allen Alkohol verlieren. Ebenso scheiden sich, beim Einleiten von HCl in eine heifse, essigsaure Aurinlösung, glänzende, hellrothe Nadeln $(HCl.C_{19}H_{14}O_3).C_2H_4O_2$ ab, die bei 110° blos Essigsäure verlieren. Es hinterbleibt salzsaures Aurin, das an Wasser langsam alle Salzsäure abgiebt. — $H_2SO_3.(C_{19}H_{14}O_3)_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Einleiten von SO_2 in eine heifse, gesättigte Lösung von Aurin (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 284; ZULKOWSKY, *A.* 202, 200). — Mennigrothe Würfel und Kubooktaëder mit grünem Metallglanze. Verliert bei 100° alles Wasser und SO_2. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol; löst sich in kochendem Alkohol unter Verlust von SO_2. — $(NH_4.H)SO_3.C_{19}H_{14}O_3 = (OH.C_6H_4)_3.C.SO_3.NH_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer heifsen, alkoholischen Aurinlösung mit $(NH_4.H)SO_3$ bis zur Entfärbung (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 285). — Gleicht der Kaliumverbindung. — $NaHSO_3.C_{19}H_{14}O_3$. — $KHSO_3.C_{19}H_{14}O_3$. Farblose, mikroskopische Tafeln. In Wasser leichter löslich als in Alkohol. Wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt. — $H_2SO_4.C_{19}H_{14}O_3$. — $H_2SO_4.(C_{19}H_{14}O_3)_2$. Blauviolette Nadeln. Löslich in Alkohol mit tiefbraungelber Farbe. Sehr leicht löslich in kochendem Weingeist von 50 % (ZULKOWSKY, *A.* 194, 136; 202, 192). Giebt an heifses Wasser alle Säure ab (ZULKOWSKY, *M.* 1, 779; 3, 479). Liefert, beim Kochen mit Eisessig, mennigrothe Prismen eines Doppelsalzes, das, beim Stehen über Kalk, Essigsäure verliert und ein rosenrothes Salz hinterlässt.

Aurin und Essigsäureanhydrid $(C_2H_3O)_2O.C_{19}H_{14}O_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen beider Komponenten zusammen auf 100° (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1122). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 84). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkohol oder Essigsäure, sofort aber bei der Einwirkung von Alkalien oder Mineralsäuren.

Triacetylhydrocyanaurin. *Darstellung.* Wie bei der homologen Rosolsäureverbindung (CARO, GRAEBE, *B.* 11, 1117). — Säulen. Schmelzp.: 193—194°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in heifsem.

Tetrabromaurin $C_{19}H_{10}Br_4O_3$. *Bildung.* Zu einem Gemisch von Eisessig und überschüssigem Brom giefst man eine heifs gesättigte Lösung von Aurin in Eisessig (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 81). — Bräunlichgelbe, bronzeglänzende Kryställchen. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe. — $Ag_2.C_{19}H_8Br_4O_3$. Dunkelvioletter Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Aether und Benzol (ACKERMANN, *B.* 17, 1626).

Diäthyläther $C_{23}H_{18}Br_4O_3 = C_{19}H_8Br_4O_3(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (ACKERMANN, *B.* 17, 1627). — Röthliche, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 110—115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; unlöslich in Soda.

Tetranitroaurin $C_{19}H_{10}N_4O_{11} = C_{19}H_8(NO_2)_4O(OH)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Aurin in 4 Thln. kaltgehaltene Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) (ACKERMANN, *B.* 17, 1625). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Bräunlichgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 140°. Fast unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in Alkohol. — $Ba.C_{19}H_8N_4O_{11}$ (bei 130°). Braunrother Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Schwarzbrauner Niederschlag.

Diäthyläther $C_{23}H_{18}N_4O_{11} = C_{19}H_8N_4O_{11}(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (ACKERMANN, *B.* 17, 1626). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Soda.

Nebenprodukte der Darstellung von Aurin. **Methylaurin** $C_{20}H_{16}O_3 + H_2O$. *Bildung.* Siehe Darstellung von Aurin (ZULKOWSKY, *A.* 194, 131). Wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist von 60 % gereinigt. — Ziegelrothe Krystalle mit grünem Metallglanz. Löst sich in Alkohol mit gelbrother Farbe, die auf Zusatz von Alkalien carminroth wird. Verliert das Krystallwasser bei 100°; schmilzt nicht bei 200°. Eine heifs gesättigte Lösung in Alkohol (von 60 %) scheidet, auf Zusatz von (10 Volumproc.) koncentrirter Salzsäure, hellrothe Krystalle $C_{23}H_{25}ClO_4$, mit himmelblauem Flächenschimmer, ab. Die Krystalle geben an heifses Wasser Salzsäure ab. Bei der Einwirkung von $KMnO_4$ auf eine alkalische Methylaurinlösung wurden einmal blutrothe Pyramiden $C_{16}H_{14}O_3$ erhalten. Methylaurin liefert mit SO_2 amorphe, sehr unbeständige Verbindungen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid scheint Methylaurindiacetat $C_{20}H_{14}(C_2H_3O)_2O_3$ zu entstehen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 250°, in p-Kresol und Dioxybenzophenon. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, p-Oxybenzoësäure (Z., *M.* 3, 474). Methylaurin geht, beim Behandeln mit Essigsäure und Zinkstaub, in Methylleukaurin $C_{20}H_{18}O_3$ über, welches in langen, farblosen, rhombischen Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert es einen aus Alkohol in grofsen Spiefsen krystallisirenden Körper $C_{22}H_{20}O_6$ (?) (ZULKOWSKY, *A.* 202, 210). — $(C_{20}H_{16}O_3)_2.H_2SO_4$. Hochrothe Krystalle mit blauem Flächenschimmer (ZULKOWSKY, *M.* 3, 484).

Tetrabrommethylaurin $C_{20}H_{12}Br_4O_3$. *Bildung.* Beim Vermischen einer kaltgesättigten, eisessigsauren Lösung von Methylaurin mit einer essigsauren Bromlösung scheiden sich, beim Stehen, messingglänzende Krystalle $C_{20}H_{12}Br_4O_3.HBr + 2H_2O$ ab, die sich nicht in kaltem Wasser und nur sehr schwer in Alkohol lösen. Durch heifses Wasser werden die Krystalle zersetzt, und es hinterbleibt freies Tetrabrommethylaurin, das sich in Alkohol mit violetter und in Aetzkali mit fuchsinrother Farbe löst. Beim Uebergiefsen des Salzes $C_{20}H_{12}Br_4O_3.HBr$ mit alkoholischem Kali entsteht ein Kaliumsalz, das metallglänzende Krystalle bildet und sich in Wasser mit violetter Farbe löst (ZULKOWSKY, *M.* 3, 471).

Phenolcorallin $C_{20}H_{16}O_4$. *Bildung.* Bildet, neben einem anderen amorphen Körper, das Hauptprodukt der Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure auf Phenol (ZULKOWSKY, *B.* 11, 1427; vgl. *A.* 194, 140). — Geht bei der Oxydation in amorphes Corallinphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$ über, das sich ganz wie das isomere Phenolphtaleïn verhält. Es liefert mit Brom ziegelrothes amorphes Tetrabromcorallinphtaleïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4$ und mit Salpetersäure Tetranitrocorallinphtaleïn $C_{20}H_{10}(NO_2)_4O_4$. Beim Schmelzen von Corallinphtaleïn mit Kali entsteht etwas p-Oxybenzoësäure, neben viel Harz (ZULKOWSKY, *M.* 3, 477). — Beim Kochen von Corallinphtalin mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Diacetylderivat, sondern ein farbloser, amorpher Körper $C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_2O_3$.

2. Diphenolkresolcarbinol $C_{20}H_{18}O_4 = CH_3.C_6H_3.(OH).CH(C_6H_4.OH)_2.OH$. Nicht im freien Zustande bekannt; es existirt nur das Anhydrid $C_{20}H_{16}O_3$.

Anhydrid (Rosolsäure) $C_{20}H_{16}O_3 = \begin{matrix}OH.C_6H_4\\OH.C_6H_3.(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\O\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Rosanilin mit salpetriger Säure (CARO, WANKLYN, *J. pr.* 100, 49). $(CH_3.C_6H_3.NH_2).C(OH)(C_6H_4.NH_2)_2 + 2H_2O = C_{20}H_{16}O_3 + 3NH_3$. Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Kresol mit Arsensäure und Vitriolöl auf 120°(?) (ZULKOWSKY, *B.* 10, 1201). — *Darstellung.* Man löst 500 g Rosanilin oder eine entsprechende Menge Rosanilinsalz in 1500 ccm koncentrirter Salzsäure und 1500 ccm Wasser, verdünnt die filtrirte Lösung mit 150 l Wasser und giebt so lange eine verdünnte Lösung von $NaNO_2$ oder KNO_2 hinzu, bis das Rosanilin nahezu verschwunden ist. Dann erhitzt man zum Kochen und filtrirt. Den Niederschlag löst man in Natron, übersättigt die Lösung mit SO_2 und fällt sie, nach dem Filtriren, durch HCl. Die ausgeschiedene Rosolsäure wird aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (CARO, GRAEBE, *A.* 179, 192). — Rubinrothe Krystalle oder metallgrün glänzende Blättchen. Schmilzt nicht bei 270°. Entwickelt bei stärkerem Erhitzen Phenol. Unlöslich in Benzol und CS_2, kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether und Essigsäure, sehr leicht in heifsem Alkohol. Löslich in Alkalien mit rother Farbe. Wird von Oxydationsmitteln (CrO_3, $FeCl_3$, $KMnO_4$) leicht angegriffen und liefert einen mennigrothen Körper $C_{20}H_{14}O_5$ (?), der sich in Alkalien mit rother Farbe löst. Reduktionsmittel (Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge) bewirken Reduktion zu Leukorosolsäure $(C_7H_6.OH).CH(C_6H_4.OH)_2$. Löst sich in Alkalidisulfiten zu farblosen Lösungen auf und wird daraus durch Säuren gefällt. SO_2 wirkt bei 200° nicht ein. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250°, in Phenol und Dioxyphenyltolylketon $(C_6H_4.OH).CO[C_6H_3(OH).CH_3]$ (GRAEBE, CARO). Bildet mit Säuren schön krystallisirte Salze (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 196, 91). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—200° tritt Zersetzung, unter Bildung von Triacetylleukorosolsäure und anderer Körper, ein.

Verbindungen der Rosolsäure: GRAEBE, CARO. — Das Ammoniaksalz bildet stahlblaue Nadeln, die sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol lösen.

Hydrocyanrosolsäure $C_{21}H_{17}NO_3 = (OH.C_6H_4)_2.C(C_7H_6.OH).CN$. *Darstellung.* Man erwärmt die wässerige Lösung eines rosolsauren Alkalis mit KCN, fällt die entfärbte Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 199). — Scheidet sich aus den Lösungen in Oeltropfen aus, die nur langsam krystallinisch erstarren. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich farblos in Alkalien. Löst sich in Vitriolöl, bei gelindem Erwärmen, mit blauvioletter Farbe.

Triacetylhydrocyanrosolsäure $C_{27}H_{23}NO_6 = C_{21}H_{14}(C_2H_3O)_3NO_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Hydrocyanrosolsäure mit Essigsäureanhydrid auf 140—150°. — Kleine Säulen. Schmelzp.: 142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

Tetrabromrosolsäure $C_{20}H_{12}Br_4O_3$. *Darstellung.* Durch Eingiefsen von Brom in eine warme, eisessigsaure Lösung von Rosolsäure (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 201). — Glänzende, grüne Blättchen (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe und in Alkalidisulfiten zu farblosen Lösungen. Wird durch Reduktionsmittel in Tetrabromleukorosolsäure übergeführt. Mit KCN entsteht Hydrocyantetrabromrosolsäure. — $Ag_2.C_{20}H_{10}Br_4O_3$. Dunkelvioletter Niederschlag (ACKERMANN, *B.* 17, 1627).

Diäthyläther $C_{24}H_{20}Br_4O_3 = C_{20}H_{10}Br_4O_3(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (ACKERMANN, *B.* 17, 1627). — Schmelzp.: 110—115°. Unlöslich in Wasser und Soda.

Hydrocyantetrabromrosolsäure $C_{21}H_{13}Br_4NO_3$. *Bildung.* Aus Tetrabromrosolsäure und KCN (GRAEBE, CARO, *A.* 179, 203). — Farblose Tafeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. Trikresolcarbinol $C_{22}H_{22}O_4$.

Kresolaurin $C_{22}H_{20}O_3 = CH_3.C_6H_3(OH).C\!<\!\begin{matrix}C_6H_3.CH_3\\O\end{matrix}$. *Bildung.* Durch 1stündiges Erhitzen eines Gemenges von 20 Thln. p-Kresol, 10 Thln. Ameisensäure und 25 Thln. $ZnCl_2$ auf 105—110° (NENCKI, *J. pr.* [2] 25, 275). Die Reinigung erfolgt wie beim Aurin. — Rothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht und mit gelber Farbe löslich in Eisessig, weniger in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe.

XIX. Phenolalkohol mit fünf Atomen Sauerstoff.

Phenolalkohol $C_nH_{2n-22}O_5$.

Phenolalkohol $C_{19}H_{16}O_5 = [(OH)_2.C_6H_3]_2.C(C_6H_5).OH$. Nicht im freien Zustande bekannt. Das **Anhydrid** $C_{38}H_{30}O_9$ entsteht beim Erhitzen von (1 Mol.) Benzotrichlorid mit (2 Mol.) Resorcin auf 180—190° (DOEBNER, *A.* 217, 234). $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_4(OH)_2 = C_6H_5.CCl[C_6H_3(OH)_2]_2 + 2HCl$ und $2C_6H_5.CCl[C_6H_3(OH)_2]_2 + H_2O = C_{38}H_{30}O_9 + 2HCl$. Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht, in Natron gelöst, die Lösung mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag aus Eisessig + Alkohol umkrystallisirt.

Anhydrid (Resorcinbenzeïn) $C_{38}H_{30}O_9 = O[C_6H_3(OH).C(C_6H_5)(OH)(C_6H_3(OH)_2]_2$. Grofse, violettrothe, im durchfallenden Lichte gelbe Prismen. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol. Löst sich, frisch gefällt, reichlich in heifsem Alkohol; die Krystalle sind aber darin äufserst schwer löslich. Die verdünnte alkalische Lösung fluorescirt gelbgrün. Wandelt sich bei 130° um in $C_{38}H_{26}O_7$. Wird von Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, zu Tetraoxytriphenylmethan $[(OH)_2.C_6H_2]_2.CH.C_6H_5$ reducirt. Wird von Alkalidisulfiten nicht aufgenommen. Die Darstellung eines Acetylderivates gelang nicht.

Bromderivat $C_{38}H_{22}Br_8O_9$ (?). *Darstellung.* Durch Eingiefsen einer eisessigsauren Bromlösung in die alkoholisch-essigsaure Lösung von Resorcinbenzeïn (DÖBNER). — Roth, amorph. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Die Alkalisalze sind sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit granatrother Farbe (D.).

XX. Phenolalkohol mit sechs Atomen Sauerstoff.

Phenolalkohol $C_{14}H_{14}O_6 = (OH)_2.C_6H_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_2(OH)_3$.

Dimethyläther (Hydrovanilloïn) $\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}\!>C_6H_3.CH(OH).CH(OH).C_6H_3<\!\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}$ — s. Aldehyde $C_7H_6O_3$.

XXI. Phenolalkohole mit sieben Atomen Sauerstoff.

Phenolalkohole $C_nH_{2n-22}O_7$.

1. Phenolalkohol $C_{19}H_{16}O_7$.

Resaurin $C_{19}H_{14}O_6 = [C_6H_3(OH)_2]_2.C<\!\begin{matrix}O\\C_6H_3.OH\end{matrix}$. *Bildung.* Bei 1 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Ameisensäure mit 2 Thln. Resorcin und 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 140—145° (NENCKI, SCHMID, *J. pr.* [2] 23, 547). Man bringt die Schmelze in Wasser und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus Alkohol (von 50 %) um. Siehe Resorcin und Oxalsäure S. 601. — Hellziegelrothes, stark hygroskopisches, amorphes Pulver. Wenig löslich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, kaum löslich in Aether, leicht in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit gelbrother Farbe; die Lösung fluorescirt nicht. Die Darstellung eines Acetyl- oder Benzoylderivates gelingt nicht (NENCKI, *J. pr.* [2] 25, 279).

2. Phenolalkohol $C_{20}H_{18}O_7$.

Anhydrid (Gallol) $C_{20}H_{16}O_6 = O[C_6H_2(OH)_2]_2.CH.C_6H_4.CH_2.OH$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Galleïn $C_{20}H_{10}O_7$ (s. Säure $C_{20}H_{12}O_8$) mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure (BAEYER, *B.* 4, 556; BUCHKA, *A.* 209, 264). — Grofse, glänzende Krystalle (aus Aether), die an der Luft rasch zu einem röthlichen Pulver zerfallen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol. Sehr leicht löslich in einer heifsen, wässerigen Pyrogallollösung; krystallisirt daraus, beim Erkalten, in glänzenden Rhomboëdern und Prismen.

Pentacetat $C_{30}H_{26}O_{11} = (C_2H_3O_2)_5.C_{20}H_{11}O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Gallol mit Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 230°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aceton.

3. Phenolalkohol $C_{22}H_{22}O_7$.

Orcinaurin $C_{22}H_{18}O_5 = O\langle{}^{C_6H_2(CH_3)(OH)}_{C_6H_2(CH_3)(OH)}\rangle C\langle{}^{C_6H_2(CH_3)(OH)}_{O}$ (?). *Bildung.* Bei 2stündigem Erwärmen eines Gemisches von 1 Thl. Ameisensäure, 1 Thl. wasserfreiem Orcin und 2 Thln. $ZnCl_2$ auf 100° (NENCKI, *J. pr.* [2] 25, 277). Das Produkt wird in Wasser gegossen und das Ungelöste wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. — Braunrothe Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser; leicht löslich mit braungelber Farbe in Alkohol, Aether und Eisessig. Löslich in Alkalien.

Acetat $C_{24}H_{20}O_6 = C_2H_3O.C_{22}H_{17}O_5$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Orcinaurin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (N.). — Blassrothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

XXII. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ gehen hervor durch Substitution eines Wasserstoffatomes in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} durch CO_2H. Je nachdem diese Substitution im Kern oder in den Seitenketten erfolgt, sind verschiedene Isomerien möglich. Für eine Säure $C_9H_{10}O_2$ hat man z. B.:

1. $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$. 2. $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$. 3. $C_6H_5.CH(CO_2H)CH_3$.

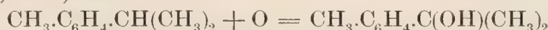
Säure 1 ist ein Biderivat des Benzols und existirt daher in drei Modifikationen (o-, m-, p-Säure).

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen: 1. durch Oxydation der Homologen des Benzols. Alle Homologen mit nur einer Seitenkette gehen hierbei schliefslich in Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ über. Von den Homologen des Benzols mit zwei oder mehr Seitenketten wird zunächst nur eine Seitenkette in CO_2H umgewandelt:



$$CH_3.C_6H_4.C_3H_7 \text{ liefert } CH_3.C_6H_4.CO_2H.$$

Wie in diesem Beispiel, so auch in einigen anderen, wird die längere Seitenkette zunächst oxydirt. Eine Umwandlung der endständigen Methylgruppe einer Seitenkette in Carboxyl gelingt nicht. Oxydirt man z. B. Aethyltoluol $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_3$, so entsteht nicht etwa $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_3$ oder $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$, sondern die Säure $CH_3.C_6H_4.CO_2H$. Es ist dies offenbar auf den Umstand zurückzuführen, dass der Wasserstoff in einer Gruppe $R.CH_2.R_1$ leichter oxydirt wird, als der Wasserstoff im Methyl und der tertiäre Wasserstoff (in der Gruppe $R.CHR_1R_{11}$) wiederum leichter als der Wasserstoff in $R.CH_2R_1$. Im Aethyltoluol wird daher zunächst der Wasserstoff in der Aethylgruppe oxydirt: $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_3 + O = CH_3.C_6H_4.CH(OH).CH_3$; der entstandene Alkohol wird natürlich sofort weiter oxydirt: $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CH_3 + O = CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + H_2O$ und endlich $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + O_3 = CH_3.C_6H_4.CO_2H + CH_2O_2$. Das Verhalten der Cuminsäure bestätigt diese Anschauung in schlagender Weise (s. Bd. I, S. 124). Bei vorsichtig geleiteter Oxydation entsteht aus dieser Säure zunächst eine Oxysäure (R. MEYER, *B.* 11, 1283):



$$CH_3.C_6H_4.CH(CH_3)_2 + O = CH_3.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$$

und dann wird durch weitere Oxydation gebildet:



$$CH_3.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2 + O_6 = CH_3.C_6H_4.CO_2H + 2CH_2O_2 + H_2O.$$

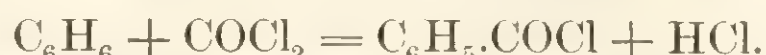
Enthält ein Kohlenwasserstoff in den Seitenketten zwei isomere Alkyle, so wird das sekundäre Alkyl zunächst oxydirt. Aus Propylisopropylbenzol $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ z. B. entsteht, bei der Oxydation, Propylbenzoësäure $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$.

Enthält ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} mehrere Seitenketten in unsymmetrischer Lagerung, so können, bei der Oxydation, isomere Säuren auftreten. Aus Pseudocumol $C_6H_3(CH_3)_3$ ($CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:3:4$) können daher drei isomere Säuren $C_9H_{10}O_2$ entstehen: a. $CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1:3:4$; b. $CH_3 : CO_2H : CH_3 = 1:3:4$ und c. $CH_3 : CH_3 : CO_2H = 1:3:4$. Zwei von diesen Säuren (1 und 3) treten auch wirklich auf bei der Oxydation von Pseudocumol mit verdünnter Salpetersäure.

Zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} benutzt man fast ausschliefslich verdünnte Salpetersäure (1 Vol. rohe Säure, 3—4 Vol. Wasser) (s. Bd. I, S. 111), weil in diesem Falle die Oxydation sich hauptsächlich nur auf eine Seitenkette erstreckt und

auch Körper der o-Reihe oxydirt werden, was z. B. mit Chromsäure nicht gelingt. Es ist dabei aber nicht zu vermeiden, dass die gleichzeitig frei werdenden salpetrigen Dämpfe eine theilweise Nitrirung der gebildeten Säure bewirken. Die erhaltene Säure muss daher gereinigt werden, und zwar zunächst durch Destillation mit Wasserdämpfen, weil sich dann die Nitrosäuren nur wenig verflüchtigen, etwa entstandene mehrbasische Säuren aber völlig zurückbleiben. Den letzten Rest an beigemengter Nitrosäure entfernt man durch Kochen mit Zinn und starker Salzsäure. Die Nitrosäure geht dann, als leicht lösliche Amidosäure, in die Salzsäure über (Beilstein, *A.* 137, 303).

2. Die Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ lassen sich ferner aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} darstellen durch Behandeln derselben mit CO_2 oder $COCl_2$, in Gegenwart von Chloraluminium (Friedel, Crafts):

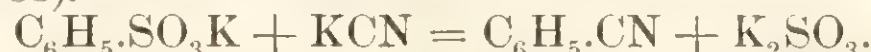

$C_6H_6 + CO_2 = C_6H_5.CO_2H.$

$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl.$

Chlorkohlenoxyd erzeugt zunächst ein Säurechlorid, das aber durch Wasser leicht in HCl und die Säure zerlegt werden kann. Verwendet man Diphenylcarbaminsäurechlorid $N(C_6H_5)_2.COCl$, anstatt des Chlorkohlenoxyds, so erhält man Diphenylamide der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, welche durch Erhitzen mit HCl, im Rohr, zerlegt werden können (Lellmann, Bonhöffer, *B.* 19, 3231). $C_6H_6 + N(C_6H_5)_2.COCl = C_6H_5.CO.N(C_6H_5)_2 + HCl$ und $C_6H_5.CO.N(C_6H_5)_2 + HCl + H_2O = C_6H_5.CO_2H + NH(C_6H_5)_2.HCl$.

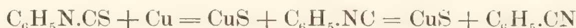
3. Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen durch Glühen der Sulfonsäuresalze $C_nH_{2n-7}.SO_3K$ mit Natriumformiat (V. Meyer, *A.* 156, 273).


$$C_6H_5.SO_3K + HCO_2Na = C_6H_5.CO_2Na + KHSO_3.$$

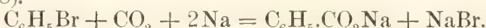
4. Erhitzt man dieselben Sulfonsäuresalze mit Cyankalium, so erhält man Säurenitrile (Merz, *Z.* 1868, 33).


$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + K_2SO_3.$$

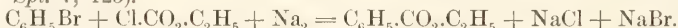
Säurenitrile werden ebenfalls gebildet bei anhaltendem Erhitzen von Senfölen mit Kupferpulver (Weith, *B.* 6, 212), wobei das zunächst gebildete Isonitril sich in ein Nitril umwandelt:


$$C_6H_5N.CS + Cu = CuS + C_6H_5.NC = CuS + C_6H_5.CN$$

und beim Behandeln der Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit KCN. Diese Reaktion erfolgt aber nur leicht, sobald das Haloïd sich in der Seitenkette befindet. $C_6H_5.CH_2Cl + KCN = C_6H_5.CH_2.CN + KCl$. Befindet sich das Haloïd im Kerne, so lässt man (z. B. auf das Bromderivat) gleichzeitig Kohlensäure und Natrium einwirken (Kekulé, *A.* 137, 178).


$$C_6H_5Br + CO_2 + 2Na = C_6H_5.CO_2Na + NaBr.$$

Oder man erhitzt das Bromderivat mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam (Würtz, *A. Spl.* 7, 125).


$$C_6H_5Br + Cl.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = C_6H_5.CO_2.C_2H_5 + NaCl + NaBr.$$

Die Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen, im allgemeinen, ganz wie jene der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Sie entstehen ferner: 1. durch Erhitzen der Phosphorsäureester der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ mit KCN (Heim, *B.* 16, 1771). $(C_6H_5)_3PO_4 + 3KCN = 3C_6H_5.CN + K_3PO_4$; — 2. durch Erhitzen der Formylderivate des Anilins und seiner Homologen (Hofmann, *A.* 142, 125). $C_6H_5.NH.CHO = C_6H_5.NC + H_2O = C_6H_5.CN + H_2O$. Die Ausbeute an Nitril ist aber nur eine geringe. Sie steigt, wenn man das Formanilid im Wasserstoffstrome, über eine kurze Schicht mäſsig erhitzten Zinkstaubes leitet (Merz, Gasiorowski, *B.* 17, 73; 18, 1001). Das Anilin und seine Homologen können direkt in Säurenitrile umgewandelt, d. h. also die Amidogruppe gegen Cyan ausgetauscht werden, wenn man das Anilin u. s. w. in Diazosalze umwandelt und diese dann in eine Lösung von Kupfercyanürcyankalium gieſst (Sandmeyer, *B.* 17, 2653) (vgl. Diazoverbindungen). — Ueber die Bildung der Säurenitrile sehe man auch beim Benzonitril.

Beim Auflösen von Carbanilsäureester in rauchender Schwefelsäure entsteht Amidosulfobenzoësäureester (Hentschel, *B.* 18, 979). $NH(C_6H_5).CO_2.CH_3 + SO_3 = NH_2.C_6H_3(SO_3H).CO_2.CH_3$.

Durch Alkohol und Natrium werden die Nitrile theils in Basen umgewandelt, theils in Kohlenwasserstoffe und Blausäure zerlegt. I. $C_6H_5.CN + H_4 = C_6H_5.CH_2.NH_2$. — II. $C_6H_5.CN + H_2 = C_6H_6 + CNH$. Sind die erhaltenen Produkte einer weiteren Reduktion fähig, so erhält man natürlich Wasserstoffadditionsprodukte. α-$C_{10}H_7.CN + H_8 = C_{10}H_{11}.CH_2.NH_2$ und α-$C_{10}H_7.CN + H_4 = C_{10}H_{10} + CNH$.

Amide der aromatischen Säuren entstehen beim Versetzen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} mit Carbaminsäurechlorid, in Gegenwart von $AlCl_3$ (Gattermann, Schmidt, *B.* 20, 859). $NH_2.CO.Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CO.NH_2 + KCl$. In den Kohlenwasserstoffen mit einer Seitenkette geht der Rest $NH_2.CO$ an die p-Stelle. Bei einem Kohlenwasserstoff mit zwei Seitenketten geht der Rest $NH_2.CO$ in o-Stellung zu der einen Seiten-

kette. Die Reaktion gelingt auch mit anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit Aethern von Phenolen. Amidoderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen beim Erwärmen der Hydroxylaminderivate der Ketone $(C_nH_{n-7})_2CO$ mit Vitriolöl (BECKMANN, *B.* 20, 1507). $(C_6H_5)_2.C:N.OH + H_2SO_4 = C_6H_5.C(HSO_4).N.C_6H_5 + H_2O = C_6H_5.CO.NH.C_6H_5 + H_2SO_4$.

Dass entsprechend den einbasischen Säuren der Fettreihe die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ auch durch Oxydation der entsprechenden primären Alkohole und Aldehyde, sowie durch Anlagerung von Wasserstoff an wasserstoffärmere Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ u. a., gebildet werden können, versteht sich von selbst. Dasselbe gilt für die Bildung der Homologen der Benzoësäure aus solchen alkylirten Derivaten des Acetessigesters oder der Malonsäure, welche aromatischen Alkoholen entsprechen. Aus Natriumacetessigester und Benzylchlorid entsteht Benzylessigester $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5)CO_2.C_2H_5$, der beim Verseifen in Essigsäure und Benzylessigsäure zerfällt. Benzylmalonsäure $CH(C_7H_7)(CO_2H)_2$ zerfällt, beim Erhitzen, in CO_2 und Benzylessigsäure $CH_2(C_7H_7).CO_2H$.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen bei der Einwirkung von Natrium auf die Verbindungen der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ mit den aromatischen Alkoholen $C_nH_{2n-6}O$ (vgl. S. 662). Es tritt hierbei eine Wanderung des Alkyls an die α-Stelle des Säureradikals ein (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 200). $4CH_3.CH_2.CO_2.CH_2.C_6H_5 + Na_2 = 2CH_3.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.CH_2.C_6H_5 + 2CH_3.CH_2.CO_2.Na + H_2$.

In ihrem allgemeinen Verhalten entsprechen die aromatischen Säuren durchaus den gesättigten Fettsäuren, nur ist bei ihnen keine solche stufenweise Aenderung in den physikalischen Eigenschaften bemerkbar wie bei den Fettsäuren. Die Anfangsglieder der Fettsäurereihe sind flüssig, in jedem Verhältnisse mit Wasser mischbar; die niedrigen Homologen sind flüssig, die höheren fest. Die Dichtigkeit nimmt ab, ebenso die Löslichkeit in Wasser; der Siedepunkt wächst stetig. Die aromatischen Säuren zeigen keine dieser Regelmäfsigkeiten. Sie sind alle fest, wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und namentlich in Aether. Sie verflüchtigen sich mit den Wasserdämpfen. Ihre Siedepunkte liegen ziemlich hoch; Regelmässigkeiten sind bei denselben noch nicht allgemein festgestellt.

Von den Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ leiten sich alle Derivate ab, die von einbasischen Säuren der Fettreihe bekannt sind. Es existiren also auch hier Chloride, Anhydride, Amide, Nitrile, Isonitrile u. s. w. Eine besondere Erwähnung verdienen nur die Substitutionsprodukte. Es kann der Wasserstoff im Alkyl der Säure durch Fl, Cl, Br, J, CN, NO_2, NH_2, OH, SO_3H vertreten werden, und zwar kann der eintretende Stoff den Wasserstoff im Kern oder in der Seitenkette ersetzen. Substitutionsprodukte der ersteren Art zeichnen sich durch einen hohen Grad von Beständigkeit aus; Substitutionsprodukte, welche den substituirenden Stoff (namentlich wenn dieser saurer Natur ist) in der Seitenkette enthalten, sind meist sehr unbeständig und verlieren leicht die substituirenden Stoffe. Bei direkter Einwirkung von Chlor, Salpetersäure u. s. w. erfolgt fast stets Substitution von Wasserstoff im aromatischen Kern. Bei höherer Temperatur gelingt es zwar, den Wasserstoff in den Seitenketten durch Chlor und Brom zu ersetzen, immerhin erfolgt aber diese Substitution sehr schwierig. Eine Nitrirung der Seitenketten ist bei den Säuren ebenso schwierig, wie bei den übrigen aromatischen Verbindungen. Die substituirten Säuren entstehen aufserdem durch Oxydation der Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe. $C_6H_4(NO_2).CH_3 + O_3 = C_6H_4(NO_2).CO_2H + H_2O$. Weil diese Derivate schwerer oxydirt werden als die Kohlenwasserstoffe selbst (namentlich wenn im Alkyl der Säure Wasserstoff durch NO_2 oder SO_3H vertreten ist), so wendet man in diesem Falle nicht Salpetersäure, sondern das Bd. I, S. 117 beschriebene Chromsäuregemisch an. Der Verlauf der Oxydation scheint davon abzuhängen, ob sich neben der zu oxydirenden Seitenkette negative Gruppen finden oder nicht. Im ersten Falle wird die Oxydation meist erschwert und findet oft gar nicht statt. So werden z. B. o-Nitroderivate von Kohlenwasserstoffen durch Chromsäuregemisch nicht in Säuren übergeführt. Offenbar übt die negative Nitrogruppe auf die neben ihr befindliche Seitenkette einen schützenden Einfluſs aus. Für die Substitutionsprodukte, Nitro- und Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ gilt im Allgemeinen das bei den analogen Derivaten der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} Gesagte.

Haloïdsubstituirte Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ entstehen aus den entsprechenden Nitrosubstitutionsprodukten nach denselben Methoden wie z. B. Chlorbenzol aus Nitrobenzol, resp. Anilin. Sie entstehen aus den Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ (durch Behandeln mit PCl_5 u. s. w.) wie Chlorbenzol aus Phenol, Chloressigsäure aus Glykolsäure u. s. w. — Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit Haloïden in der Seitenkette entstehen durch direkte Addition von Haloïden an ungesättigte Säuren. So liefert Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ sehr leicht Phenyldibrompropionsäure $C_9H_8Br_2O_2$. — Von den nitrirten Säuren leiten sich alle dieselben Reduktionsprodukte ab, welche auch durch Reduktion von nitrirten Kohlenwasserstoffen erhalten werden. Man kennt demnach Azoxy-, Azo-, Amidosäuren u. s. w.

Die Reduktion von p-Nitrosäuren gelingt, scheint es, wenn keine andere negative Gruppe vorhanden ist. Behandelt man z. B. o-Brom-p-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure, so erhält man nicht o-Brom-p-Amidobenzoësäure, sondern nur deren Spaltungsprodukte CO_2 und m-Bromanilin. Ebenso zerfällt op-Dinitrobenzoësäure, bei der Reduktion, in CO_2 und m-Phenylendiamin. a-Nitrophtalsäure ($CO_2H : CO_2H : NO_2 = 1 : 2 : 4$) zerfällt ebenso in CO_2 und m-Amidobenzoësäure. Es trennt sich also jedesmal diejenige Carboxylgruppe los, welche zur Amidogruppe in der p-Stellung sich befindet.

Die Amidosäuren entstehen durch Reduktion der Nitrosäuren. Sie verhalten sich ganz wie die Amidosäuren der Fettreihe und zeigen aufserdem dasselbe Verhalten gegen salpetrige Säure wie Amidobenzol und die Amidoderivate der aromatischen Reihe überhaupt. Die Diamidobenzoësäuren verbinden sich noch, wie die Monoamidobenzoësäuren, mit Basen und Säuren. Die Triamidobenzoësäuren verbinden sich aber nur noch mit Säuren.

Die Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, z. B. die Sulfobenzoësäuren $SO_3H.C_6H_4.CO_2H$, entstehen, wie die entsprechenden Derivate der Fettreihe, durch Behandeln der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit SO_3. Man erhält sie aber auch durch Oxydation der Sulfonsäuren der Homologen des Benzols mit CrO_3. $CH_3.C_6H_4.SO_3H + O_3 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H + H_2O$. Sie entstehen ferner durch Behandeln der Diazoderivate der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit einer alkoholischen Lösung von schwefliger Säure. $ClN_2.C_6H_4.CO_2H + SO_2 + H_2O = SO_3H.C_6H_4.CO_2H + N_2 + HCl$. Diese Sulfonsäuren verhalten sich, beim Schmelzen mit Kali, Erhitzen ihrer Salze mit KCN oder Formiaten ganz wie die Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6}.

Beim Glühlen mit Kalk zerfallen die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ in CO_2 und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6}. $C_nH_{2n-8}O_2 = CO_2 + C_{n-1}H_{2n-8}(C_{n-1}H_{2n-8} + CH_2 = C_nH_{2n-6})$. Eine gleiche glatte Spaltung gelingt bei den Substitutionsprodukten — die Amidosäuren ausgenommen — meistens nicht, da Nebenreaktionen eintreten. Durch Glühen der Calciumsalze für sich resultiren Ketone.

Die Homologen der Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ sind einer weiteren Oxydation fähig. Enthalten dieselben nur eine Seitenkette, so entsteht bei der Oxydation (mit Chromsäuregemisch) Benzoësäure, aus den Säuren mit zwei und mehr Seitenketten zwei- und mehrbasische Säuren. Aus α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ entsteht $C_6H_5.CO_2H$. Aus p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.CH_3$ entsteht $CO_2H.C_6H_4.CO_2H$.

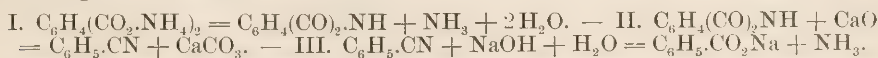
Die Säuren $C_nH_{2n-7}.CO_2H$ können direkt in die Base $C_nH_{2n-7}.NH_2$ übergeführt werden (s. Dibenzhydroxamsäure).

Salzer (*A.* 223, 21) findet, dass Salze von Säuren oder Nitrophenolen, in welchen zwei Gruppen wie CO_2H, SO_3H, OH und NO_2 in der o-Stellung zu einander sich befinden, nicht so viel Krystallwasser binden, als die isomeren Salze der p-Säuren.

Aetherifikation der aromatischen Säuren s. Bd. I, S. 374.

1. Benzoësäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Benzoëharz, im Drachenblute, Perubalsam, Tolubalsam, im Bibergeil (s. Castorin). Nach älteren (bisher nicht kontrollirten) Angaben soll Benzoësäure auch in verschiedenen Pflanzen vorkommen. In den Preifselbeeren ist sie von Löw (*J. pr.* [2] 19, 312) nachgewiesen worden. — *Bildung.* Bei der Oxydation von Toluol C_7H_8, Benzylalkohol, Bittermandelöl, Zimmtsäure u. s. w. (s. oben). Entsteht, neben Phtalsäure $C_8H_6O_4$, beim Behandeln von Benzol mit Braunstein und starker Schwefelsäure, in der Kälte. Giebt man dem Gemenge etwas Ameisensäure hinzu, so wird mehr Benzoësäure gebildet (Carius, *A.* 148, 51 u. 59). Beim Einleiten von CO_2 in, mit Chloraluminium versetztes, Benzol (Friedel, Crafts, *J.* 1878, 739). Beim Erhitzen von Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ mit Wasser im Rohr. $C_6H_5.CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + 3HCl$. Beim Kochen von Hippursäure mit Salzsäure: $(C_7H_5O)NH.CH_2.CO_2H + H_2O = C_7H_6O_2 + NH_2.CH_2.CO_2H$. Beim Glühen von phtalsaurem Calcium mit Aetzkalk (Depouilly, *A. Spl.* 4, 128). $2C_6H_4(CO_2)_2Ca + Ca(OH)_2 = (C_6H_5.CO_2)_2Ca + 2CaCO_3$. Bildung der Benzoësäure aus Brombenzol, Benzolsulfonsäure und Anilin s. oben. Bildung von Benzoësäure aus Benzanilid s. Benzanilid. — *Darstellung.* Aus Benzoëharz. Die officinelle Benzoësäure darf nur durch Sublimation aus Benzoëharz dargestellt werden (Apparat dazu von Hager: siehe dessen *Commentar zur Pharmacop. German.* 1, 43). Man verwendet am besten Siambenzoë, weil dieselbe sicher zimmtsäurefrei ist. Durch Sublimation lässt sich nicht alle Benzoësäure aus dem Harze gewinnen. Dies gelingt nur durch anhaltendes Digeriren des fein gepulverten Harzes mit Kalk oder Soda (auf 100 Thle. Harz 20—24 Thle. krystallisirte Soda oder 25 Thle. CaO) und Wasser. Bei Anwendung von Kalk fällt die Benzoësäure reiner aus, dafür ist aber der Rückstand weiter nicht verwerthbar. Mit Soda wird eine stärker gefärbte Säure erhalten, der Harzrückstand kann aber auf Räucherkerzen u. dgl. verarbeitet werden. Man digerirt das Harz mit 3—4 Thln. Essigsäure und giefst die Lösung in 4 Thle. siedendes Wasser.

Hierbei fällt das Harz aus, und die filtrirte Flüssigkeit liefert beim Erkalten reine Benzoësäure (WAGNER, *J.* 1880, 1289). — Aus Harn. Der Harn von Pferden, Kühen u. s. w. wird auf $^1/_2$ oder $^1/_3$ Volumen abgedampft, filtrirt, mit Salzsäure versetzt und die, nach einigen Stehen in der Kälte, abgeschiedene Hippursäure abfiltrirt. Man kocht sie $^1/_4$ Stunde lang mit roher Salzsäure. — Aus Phtalsäure. Man erhitzt phtalsauren Kalk mit Kalkhydrat auf 330—350°. Zweckmässiger ist es, nach LAURENT (*J.* 1868, 549) aus phtalsaurem Ammoniak, durch Erhitzen, Phtalimid darzustellen und dieses mit gelöschtem Kalk zu destilliren. Man erhält dann Benzonitril, welches man, durch Kochen mit Natronlauge, in Benzoësäure überführt.



I. $C_6H_4(CO_2.NH_4)_2 = C_6H_4(CO)_2.NH + NH_3 + 2H_2O$. — II. $C_6H_4(CO)_2NH + CaO = C_6H_5.CN + CaCO_3$. — III. $C_6H_5.CN + NaOH + H_2O = C_6H_5.CO_2Na + NH_3$.

Aus Toluol. Man erhitzt Benzotrichlorid mit Wasser in geschlossenen Gefäfsen. Der Säure hängt leicht die kaum zu entfernende Chlorbenzoësäure an (RAD, *D.* 231, 538). Darstellung von Benzoësäure aus Benzotrichlorid: E. JACOBSEN, *J.* 1881, 1272. — Man kocht Benzylchlorid C_7H_7Cl mit verdünnter Salpetersäure (GRIMAUX, LAUTH, *Bl.* 7, 100); am besten wendet man 100 Thle. C_7H_7Cl, 300 Thle. Salpetersäure (von 35° B.) und 200 Thle. Wasser an (LUNGE, *B.* 10, 1275).

Zur Reinigung wird die Benzoësäure aus (25 Thln.) siedendem Wasser umkrystallisirt. Man entfärbt sie durch Thierkohle oder durch Kochen (und Umkrystallisiren) aus verdünnter Salpetersäure.

Glänzende, monokline (BODEWIG, *J.* 1879, 675) Nadeln oder Blätter. Schmelzp.: 121,4°; Siedep.: 249,2° (kor.) (KOPP, *A.* 94, 303). Durch geringe Beimengungen wird der Schmelzpunkt stark herabgedrückt, und auch die Löslichkeit im Wasser nimmt dann zu (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 318). Spec. Gew. = 1,201 bei 21° (MENDELEJEW, *J.* 1858, 274); = 1,0838 bei 121,4° (im flüssigen Zustande, gegen Wasser von 0° KOPP); im flüssigen Zustande bei $t^0 = 1{,}0800 - 0{,}000\,328\,(t - 121{,}4) - 0{,}000\,111\,(t - 121{,}4)^2$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 264); = 1,337 (bei gewöhnlicher Temperatur; sublimirte Säure) (RÜDORFF, *B.* 12, 250); = 1,292 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Molekularbrechungsvermögen = 58,04 (ber. = 49,0) (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 349). Verbrennungswärme für 1 g = 6,281 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 303); für 1 Mol. 770,467 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 2). Lösungs- und Neutralisationswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [4] 29, 329, 346. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 343. 1 Thl. Benzoësäure löst sich bei 0° in 640 Thln. Wasser (OST, *J. pr.* [2] 17, 232). 1000 Thle. Wasser lösen bei 4,5° 1,823 Thle.; bei 10° 2,068 Thle., bei 17,5° 2,684 Thle.; bei 31° 4,247 Thle.; bei 40° 5,551 Thle.; bei 60,5° 12,132 Thle.; bei 70° 17,81 Thle.; bei 75° 21,931 Thle. (BOURGOIN, *A. ch.* [5] 15, 168). 60 Thle. einer Lösung in absolutem Aether bei 15° halten 23,86 Thle; 100 Thle. einer Lösung in Alkohol (90 %) halten bei 15° 29,39 Thle.; 100 Thle. der Lösung in absolutem Alkohol bei 15° halten 31,84 Thle. Benzoësäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 245). — Benzoësäure sublimirt schon bei 100°. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk (MITSCHERLICH) oder beim Schmelzen mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1256), in CO_2 und Benzol. Dieselbe Zerlegung erleidet die Benzoësäure beim Durchleiten durch eine glühende Röhre, nur wird dabei das Benzol gröfstentheils in Diphenyl umgewandelt (G. SCHULTZ, *A.* 174, 202). Beim Schmelzen von Benzoësäure mit (6 Thln.) Kali entstehen: m- und p-Diphenylcarbonsäure $C_{13}H_{10}O_2$, a-Oxyisophtalsäure, viel p-Oxybenzoësäure, wenig m-Oxybenzoësäure, aber nur Spuren von Salicylsäure (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 799).

Beim Erwärmen von Benzoësäure mit Braunstein und starker Schwefelsäure (3 Thle. H_2SO_4, 1 Thl. Wasser) auf 100° entstehen Ameisensäure, CO_2 und Phtalsäure (CARIUS, *A.* 148, 72). Kocht man Benzoësäure mit PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure, so wird etwas Bernsteinsäure gebildet (SHEPARD, MEISSNER, *J.* 1866, 398). In den Organismus eingeführte Benzoësäure geht in den Harn zumeist als Hippursäure über (WÖHLER), gleichzeitig wandelt sich aber ein Theil in Bernsteinsäure um (SHEPARD, MEISSNER). Beim Kochen einer wässerigen Lösung von Benzoësäure mit Natriumamalgam werden Benzylalkohol, ein krystallisirter Körper $C_{14}H_{14}O_2$ (Isohydrobenzoïn?) und Benzoleïnsäure $C_7H_{10}O_2$ gebildet (HERRMANN, *A.* 132, 75). Benzoësäure, über glühenden Zinkstaub geleitet, wird zu Bittermandelöl reducirt (BAEYER, *A.* 140, 296). Von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) wird Benzoësäure bei 275—280° zunächst zu Toluol C_7H_8 und dann zu C_7H_{14} und C_6H_{12} reducirt (BERTHELOT, *J.* 1867, 346). Beim Schmelzen von Calciumbenzoat mit Calciumformiat entsteht Bittermandelöl. Beim Schmelzen von Kaliumbenzoat mit ameisensaurem Natrium werden Terephtalsäure und Isophtalsäure gebildet (RICHTER, *B.* 6, 876). Dieselben Säuren entstehen auch beim Erhitzen des Natriumbenzoats für sich (CONRAD, *B.* 6, 1395). Bei der Destillation von Calciumbenzoat erhält

man Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$, wenig Benzol, Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ und Tetraphenylmethan $C_{25}H_{20}$ (FRANCHIMONT, KEKULÉ, *B.* 5, 909). Derselbe Kohlenwasserstoff wird bei der Destillation von Baryumbenzoat erhalten (BEHR, *B.* 5, 971). Bei der Destillation von Baryumbenzoat mit Schwefel werden Benzol, Benzoësäure, Benzophenon, Diphenyl u. a. gebildet (RADZISZEWSKI, SOKOLOWSKI, *B.* 7, 143; vgl. PFANKUCH, *J. pr.* [2] 6, 110). — Bei der Destillation von Kupferbenzoat treten Benzol, Benzoësäure, Phenyläther $(C_6H_5)_2O$, Phenylbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_5$ und Phenol auf (LIST, LIMPRICHT, *A.* 90, 190). Wird nur auf 275° erhitzt, so bleibt im Rückstande salicylsaures Kupfer (ETTLING, *A.* 53, 88 u. 91). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Acetylchlorid bis zu 200° entstehen: Benzoylchlorid, Benzoësäureanhydrid, Essigsäure und Essigsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 7). Essigsäureanhydrid wirkt selbst bei 220° nur schwer auf Benzoësäure unter Bildung von Essigbenzoësäureanhydrid (ANSCHÜTZ). Beim Behandeln des wasserfreien Natriumbenzoates mit Chlorschwefel bildet sich Benzoylchlorid $C_7H_5O.Cl$ (HEINTZ, *J.* 1856, 464; CARIUS, *A.* 106, 299). Bei der Destillation mit Chlorjod treten Jodbenzol und CO_2 auf (SCHÜTZENBERGER, *A.* 120, 119). $C_6H_5.CO_2Na + ClJ = C_6H_5J + NaCl + CO_2$. Das Kaliumsalz liefert mit Bromcyan Benzonitril (CAHOURS, *A.* 108, 319). $C_7H_5O_2.K + BrCN = C_6H_5.CN + KBr + CO_2$. Silberbenzoat und flüssiges $COCl_2$ wirken nach der Gleichung: $Ag.C_7H_5O_2 + COCl_2 = C_7H_5O.Cl + CO_2 + AgCl$ (V. MEYER, *A.* 156, 271). Silberbenzoat und Brom setzen sich um in AgBr und m-Brombenzoësäure. Jod wirkt auf trockenes Silberbenzoat bei 150° stürmisch ein und erzeugt m-Jodbenzoësäure, neben AgJ.

Benzoësaure Salze: SESTINI, *Bl.* 13, 488. — $NH_4.C_7H_5O_2$. Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1857, 332). Spec. Gew. = 1,262 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Beim Verdunsten der Lösung entsteht ein saures Salz (BERZELIUS); — $NH_4.C_7H_5O_2.C_7H_6O_2$ s. S. 747. — Das Lithiumsalz bildet Blättchen, die sich in $3^1/_2$ Thln. Wasser von 15°, in $2^1/_2$ Thln. Wasser von 100° und in 10 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,838) lösen (SHUTTLEWORTH, *J.* 1875, 556). — $Na.\bar{A} + H_2O$. 1 Thl. des trockenen Salzes löst sich in 13 Thln. Weingeist (von 90%) (HAGER, *Fr.* 22, 109). — $K.\bar{A} + 3H_2O$. — $K.C_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$. Blätter (aus Alkohol), wenig löslich in kaltem Wasser (GERHARDT, *J.* 1852, 450). — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. 1 g wasserfreies Sals löst sich in 22 ccm Wasser von 25°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische (?) (SCHABUS, *J.* 1854, 409) Nadeln (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 191; BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 151). 1 Thl. löst sich in 37,7 Thln. Wasser von 5° (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 320). Spec. Gew. = 1,435—1,457 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Blättchen (KOLBE, LAUTEMANN). Spec. Gew. = 1,800 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). — $Zn.\bar{A}_2$. Tafeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heiſsem. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 106, 325). — $Hg_2(C_7H_5O_2)_2$. Krystallinischer Niederschlag (HARFF). — $Hg(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. Voluminöser Niederschlag, ziemlich löslich in heiſsem Wasser, löslich in 370 Thln. Alkohol (HARFF). — $Ce(C_7H_5O_2)_3 + 3H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 190). — $Al_2(C_7H_5O_2)_3(OH)_3 + H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $La(C_7H_5O_2)_3 + 3H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J*, 1860, 129). — $Sn(C_7H_5O_2)_2 + H_2O$. Röthlichweiſser Niederschlag. — $C_7H_6O_2.9Sn(OH)_4 + 9H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol (BERZELIUS). — $Pb(C_7H_5O_2)_2.2PbO$ (BERZELIUS). — $Pb(C_7H_5O_2)(C_2H_3O_2).3PbO$ (?) (VARRENTRAPP, *A.* 35, 79). — $Cr(C_7H_5O_2)_2$ (bei 100°) (MOBERG, *J. pr.* 44, 330). — $Cr(C_7H_5O_2)_3 + xH_2O$. Hellblauer Niederschlag. Geht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol über in $Cr_2(C_7H_5O_2)_4(OH)_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 124, 169). — $Mn(C_7H_5O_2)_2 + 4H_2O$. Groſse Säulen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 16° 6,556 Thle. wasserhaltigen Salzes (SEUBERT, *B.* 20, 791). — $Fe(C_7H_5O_2)_2$ (?). Krystalle (BERZELIUS). — $Fe_2(C_7H_5O_2)_3(OH)_3 + 6H_2O$. Fleischfarbener Niederschlag (HISINGER, THOMSON). — $Co(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. — $Ni(C_7H_5O_2)_2 + 3H_2O$. — $Cu(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. Hellblauer Niederschlag, krystallisirt aus heiſsem Wasser in Tafeln. — $Ag.C_7H_5O_2$. Dicker, weiſser Niederschlag, krystallisirt aus viel siedendem Wasser in langen Blättchen (WÖHLER, LIEBIG). Löslich in 1,96 Thln. absolutem Alkohol bei 20° (MITSCHERLICH). Das trockene Salz absorbirt 2 Mol. NH_3 (REYCHLER, *B.* 17, 2264).

Benzoësaurer Harnstoff $(CH_4N_2O)_2.C_7H_6O_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Harnstoff und Benzoësäure in absolutem Alkohol (DESSAIGNES, *J.* 1857, 545). — Blätterige Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt.

Verbindungen der Benzoësäure mit Alkoholen. **Methylester** $C_8H_8O_2 = C_7H_5O_2.CH_3$. *Darstellung.* Man sättigt eine Lösung von Benzoësäure in überschüssigem Holzgeist mit Salzsäuregas, digerirt einige Stunden im Wasserbade und fällt dann mit Wasser (CARIUS, *A.* 110, 210) (Darstellung von reinem Holzgeist). — Flüssig. Siedep.: 199,2° (kor.) bei 746,4 mm; spec. Gew. = 1,1026 bei 0°, = 1,0876 bei 16,3° (KOPP, *A.* 94, 307), = 1,0921 bei 12,3° (MENDELEJEW, *J.* 1860, 7). Siedep.: 195,5° bei 768 mm; spez. Gew. = 1,103 bei 15°; Verbrennungswärme = 943,976 (Cal.) (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 4). Mittlere spec. Wärme zwischen t^0 und $t_1{}^0 = 0,3630 + 0,000375 (t + t_1)$ (R. SCHIFF, *A.* 234, 316).

Aethylester $C_9H_{10}O_2 = C_7H_5O_2.C_2H_5$. Siedep.: 212,9° bei 745,5 mm; spec. Gew. = 1,0657 bei 0°, = 1,0556 bei 10,5° (KOPP), = 1,0517 bei 14,1° (MENDELEJEW). Siedep.: 211,2° (kor.); spec. Gew. = 1,0502 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 160, 208). Mittlere spec. Wärme zwischen t° und t_1° = 0,374 + 0,000375 ($t + t_1$) (R. SCHIFF, *A.* 234, 316). Verbrennungswärme = 1099,307 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG). Zerfällt, beim Erhitzen mit Baryt BaO auf 150—180°, in Baryumbenzoat und Baryumalkoholat (BERTHELOT, FLEURIEU, *A. Spl.* 1, 271). Natriumalkoholat erzeugt wesentlich Natriumbenzoat und Aethyläther $(C_2H_5)_2O$ (GEUTHER, *J.* 1868, 513), daneben entstehen Ameisensäure, ein Oel $C_{26}H_{36}O_3$ (?) (Siedep.: 217°) und eine über 360° siedende, zähe Masse $C_{37}H_{36}O$ (SCHIELE, *J. pr.* [2] 4, 445). Beim Erhitzen mit Brom auf 170—270° wird freie Benzoësäure gebildet und gebromtes Aethylbromid $C_2H_4Br_2$ (NAUMANN, *A.* 133, 200). $C_7H_5O_2.C_2H_5 + 2Br = C_7H_6O_2 + C_2H_4Br_2$. PCl_5 wirkt nicht auf Benzoësäureäthylester (CAHOURS, *J.* 1847/48, 533).

Verbindungen von Benzoëester. Mit Titanchlorid: DEMARÇAY, *Bl.* 20, 229. Diese Verbindungen sind fest, krystallinisch; sie zersetzen sich beim Schmelzen. $C_2H_5.C_7H_5O_2 + 2TiCl_4$. Liefert bei oft wiederholter Destillation einen Körper $C_7H_5O_2.C_2H_5 + TiCl_4 + 2C_7H_5O.Cl$. — $C_7H_5O_2.C_2H_5 + TiCl_4$. — $2(C_2H_5.C_7H_5O_2).TiCl_4$. — $C_7H_5O_2.C_2H_5 + TiCl_3(OC_2H_5)$. Entsteht aus $TiCl_3(OC_2H_5)$ und Benzoëester. — Mit Aluminiumchlorid. $C_7H_5O_2.C_2H_5 + AlCl_3$. Krystalle (aus Benzol). Fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn; leicht löslich in Benzol. Wird von Wasser zersetzt unter Abscheidung von Benzoëester (GUSTAVSON, *Ж.* 16, 241).

Chloräthylester (Benzoësalzsäureäthylenester) $C_9H_9ClO_2 = C_7H_5O_2.CH_2.CH_2Cl$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein, auf 100° erhitztes, Gemenge von Glykol und Benzoësäure (SIMPSON, *A.* 113, 121). — Flüssig. Siedep.: 260—270°.

Propylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.C_3H_7$. Siedep.: 229,5° (kor.); spec. Gew. = 1,0316 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 161, 28). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 695. Mittlere spec. Wärme zwischen t° und t_1° = 0,383 + 0,000375 ($t + t_1$°) (R. SCHIFF, *A.* 234, 316). Spec. Gew. = 1,0248 bei 15°; Verbrennungswärme = 1255,010 Cal. (STOHMANN, RODATZ, *J. pr.* [2] 36,5).

Teträthyldiamidopropylester $C_{18}H_{30}N_2O_2 = C_7H_5O_2.CH_2.CH[N(C_2H_5)_2]_2.CH_2.N(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Teträthyldiamidopropylalkohol und Benzoylchlorid (BEREND, *B.* 17, 511). — $C_{18}H_{30}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Orangerothe Nädelchen.

Isopropylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.C_3H_7$. Flüssig. Zerfällt bei der Destillation völlig in Benzoësäure und Propylen. (Charakteristisch; Reaktion auf Isopropylalkohol) (LINNEMANN, *A.* 161, 51). Nach SILVA (*Bl.* 12, 225) siedet der Ester bei 218°; spec. Gew. = 1,023 bei 0°, = 1,013 bei 25°.

Chlorisopropylester $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_7H_5O_2.CH(CH_3).CH_2Cl$. *Bildung.* Aus Chlorisopropylalkohol und Benzoylchlorid (MORLEY, GREEN, *B.* 17, 3015). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,172 bei 19°; 1,149 bei 45°. Wird durch Alkalien sehr leicht verseift, unter Bildung von Propylenoxyd. Liefert mit Zinkäthyl Propylenäthylphenylketat $C_6H_5.C(C_2H_5).O_2.C_3H_6$ (s. Aethylphenylketon).

Tetramethyldiamidoisopropylester $C_{14}H_{22}N_2O_2 = C_7H_5O_2.CH[CH_2.N(CH_3)_2]_2$. *Bildung.* Beim Vermischen einer ätherischen Lösung von Tetramethyldiamidoisopropylalkohol mit Benzoylchorid (BEREND, *B.* 17, 510). — $C_{14}H_{22}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Orangerothe, flache Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

Teträthyldiamidoisopropylester $C_{18}H_{30}N_2O_2 = C_7H_5O_2.CH[CH_2.N(C_2H_5)_2]_2$. — $C_{18}H_{30}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Feines, orangegelbes Pulver (BEREND).

Butylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_7H_5O_2.C_4H_9$. 1. Normalbutylester. Dickflüssig. Siedep.: 247,3° (kor.); spec. Gew. = 1,0000 bei 20°. Erstarrt nicht bei —20° (LINNEMANN, *A.* 161, 192).

2. Isobutylester. Siedep.: 106,4° bei 8,4 mm; 115,8° bei 13,74 mm; 118,2° bei 15,08 mm; 138,5° bei 36,78 mm; 151,8° bei 65,1 mm; 237° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 90). Siedep.: 234° bei 755 mm; spec. = 1,0018 bei 15°; Verbrennungswärme = 1411,972 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 6).

Isoamylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 260,7° bei 745,6 mm; spec. Gew. = 1,0039 bei 0°, = 0,9925 bei 19,4° (KOPP, *A.* 94, 311). Siedep.: 125,0° bei 10,14 mm; 136° bei 17,82 mm; 163,9° bei 47,18 mm; 172,1° bei 65,5 mm; 262° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 91). Verbrennungswärme = 1570,048 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG). Entsteht auch beim Erhitzen von benzoësaurem Aethylester mit Isoamylalkohol auf 217—240°. Erhitzt man benzoësaures Aethyl mit essigsaurem Isoamyl auf 300°, so entstehen essigsaures Aethyl und benzoësaures Isoamyl (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 133, 207).

Normalhexylester $C_{13}H_{18}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_{13}$. Nach Aepfeln riechende Flüssigkeit. Siedep.: 272°; spec. Gew. = 0,9985 bei 17° (FRENTZEL, *B.* 16, 745).

Oktylester $C_{15}H_{22}O_2 = C_7H_5O_2.C_8H_{17}$. Flüssig. Siedep.: 305—306° (ZINCKE, *A.* 152, 7).

Isocaprinester $C_{17}H_{26}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{21}$. Siedet weit über 280° (BORODIN, *J.* 1864, 338).

Cetylester $C_{23}H_{38}O_2 = C_7H_5O_2.C_{16}H_{33}$. Schuppen. Schmelzp.: 30°. Leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol (BECKER, *A.* 102, 221; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [3] 56, 71).

Allylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_7H_5O_2.C_3H_5$. Flüssig. Siedep.: 242° (ZININ, *A.* 96, 362); 230° (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 360); 228° (CAHOURS, HOMFANN, *A.* 102, 297).

Hexenylester $C_{13}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_{11}$. *Darstellung.* Aus Hexenyljodid $C_6H_{11}J$ und Silberbenzoat (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 69). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 105°. Siedep.: 275—280°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetylcarbinolester $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3.CO.CH_2O.C_7H_5O$. *Darstellung.* Aus Chloraceton und alkoholischem Kaliumbenzoat (ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 639). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 23,5—24°; Siedep.: 263—264° (Z., B.). Schmelzp.: 25°; Siedep.: 245° bei 380 mm (ROMBURGH, *R.* 1, 54). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Leicht löslich in Alkohol und Aether u. s. w.; scheidet sich aus diesen Lösungen zunächst ölig aus.

Aethylenester $C_{16}H_{14}O_4 = C_2H_4(C_7H_5O_2)_2$. Gerade, rhombische Prismen (aus Aether) (BODEWIG, *J.* 1879, 676). Schmelzp.: 67°. Siedet unzersetzt oberhalb 360° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 436).

Benzoyläthylenbenzolsulfinsäureester (Phenylsulfonäthylbenzoat) $C_{15}H_{14}SO_4 = C_7H_5O_2.C_2H_4.SO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus dem Benzolsulfinsäureäthoxylester $C_6H_5.SO_2.C_2H_4.OH$ und Benzoylchlorid (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 191). — Seideglänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in siedendem Weingeist und $CHCl_3$, schwerer in Aether.

Benzoyläthylen-p-Toluolsulfinsäureester (Tolylsulfonäthylbenzoat) $C_{16}H_{16}SO_4 = C_7H_5O_2.C_2H_4.SO_2.C_7H_7$. *Bildung.* Aus p-Toluolsulfinsäureäthoxylester $C_7H_7.SO_2.C_2H_4.OH$ und Benzoylchlorid (R. OTTO, *J. pr.* [2] 30, 357). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 175—176°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, reichlicher in siedendem Benzol.

Propylenester $C_{17}H_{16}O_4 = C_3H_6(C_7H_5O_2)_2$. a. Normalpropylenester $CH_2(CH_2.C_7H_5O_2)_2$. Orthorhombische Krystalle. Schmelzp.: 53° (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 500).

b. Gewöhnlicher Isopropylenester $CH_3.CH(C_7H_5O_2).CH_2(C_7H_5O_2)$. Zähe Flüssigkeit; Siedep.: 240° bei 12—14 mm (FRIEDEL, CRAFTS, *Z.* 1871, 490; vgl. MAYER, *A.* 133, 255).

Dimethylamidopropylendibenzoësäureester $C_{19}H_{21}NO_4 = N(CH_3)_2.CH_2.CH(O.C_7H_5O).CH_2.O.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Dimethylamidopropylenglykol und Benzoylchlorid (ROTH, *B.* 17, 1153). — Oelig. Liefert mit Pikrinsäure ein aus heifsem Wasser in gelben, seideglänzenden Blättchen krystallisirendes Salz $N(CH_3)_2.C_3H_5(C_7H_5O_2)_2 + C_6H_3(NO_2)_3O$, das bei 100° schmilzt und sich sehr schwer in kaltem Wasser löst.

Diäthylamidopropylenmonobenzoësäureester $C_{14}H_{21}NO_3 = N(C_2H_5)_2.CH_2.CH(OH).CH_2.O.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Diäthylamidopropylenglykol und Benzoylchlorid (ROTH, *B.* 15, 1152). — Dickflüssig. Verbindet sich mit Pikrinsäure zu einem in glänzenden, gelben Blättchen krystallisirenden Salze $C_{14}H_{21}NO_3.C_6H_3(NO_2)_3O$, das in Wasser sehr schwer löslich ist.

c. Acetonäther $(CH_3)_2.C(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus $(CH_3)_2CClJ$ (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 360), oder $(CH_3)_2CBr_2$ (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 195) und Silberbenzoat. — Grofse, monokline Oktaëder (aus Aether). Schmelzp.: 69—71°. Siedet unzersetzt bei 230—240° bei 10 mm (OPPENHEIM). Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien, in Benzoësäure und Aceton.

Amylenester $C_{19}H_{20}O_4 = C_5H_{10}(C_7H_5O_2)_2$. Blätter. Schmelzp.: 123° (MAYER, *A.* 133, 256).

Cocceryldibenzoat $C_{44}H_{70}O_4 = C_{30}H_{60}(C_7H_5O_2)_2$. Schmelzp.: 60—62° (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 962). Löst sich sehr leicht in Aether und wird daraus durch Aceton gefällt.

Benzoësaures Glycerin. Monobenzoïn $C_{10}H_{12}O_4 = C_3H_5(OH)_2.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Durch 15—20stündiges Erhitzen von Benzoësäure mit Glycerin auf 275° (BERTHELOT, *Chim. org. fondée s. l. synth.* 2, 108). — Zähes Oel. Spec. Gew. = 1,228 bei 16,5°. Aeufserst löslich in Aether und Alkohol. Zersetzt sich bei der Destillation.

Dibenzoïn $C_{17}H_{16}O_5 = OH.C_3H_5(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Durch Schütteln von Glycerin mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge (BAUMANN, *B.* 20, 3221). — Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 70°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Tribenzoïn $C_{24}H_{20}O_6 = C_3H_5(C_7H_5O_2)_3$. *Darstellung.* 1 Thl. Monobenzoïn wird mit 10—15 Thln. Benzoësäure 4 Stunden lang auf 250° erhitzt (BERTHELOT). Beim Er-

hitzen von Epichlorhydrin mit Benzoësäureanhydrid (ROMBURGH, *R.* 1, 46). Aus Tribromhydrin und Kaliumbenzoat bei 200° (ROMBURGH, *R.* 1, 143). — Nadeln. Schmelzp.: 74° (R.). Destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,228 bei 12°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton, $CHCl_3$ und kochendem Alkohol, viel schwerer in kaltem Alkohol und Ligroïn.

Benzochlorhydrin $C_{10}H_{11}ClO_3 = (OH)C_3H_5(C_7H_5O_2)Cl$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemenge von Benzoësäure und Glycerin (BERTHELOT, *Chim. org. synth.* 2, 146). — Flüssig. Erstarrt bei —40°.

Benzodichlorhydrin $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_3H_5(C_7H_5O_2)Cl_2$. *Bildung.* Aus Epichlorhydrin C_3H_5ClO und Benzoylchlorid bei 180° (TRUCHOT, *A.* 138, 298). — Oelig. Siedep.: 222° bei 40—50 mm; spec. Gew. = 1,441 bei 8°.

Benzosuccinin $C_{14}H_{14}O_6 = (C_7H_5O_2)C_3H_5(C_4H_4O_4)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Benzoësäure und Bernsteinsäure auf 200° (BERTHELOT, *J.* 1856, 603). — Zähe, schwarzbraune Masse.

Benzoësaurer Erythrit. Monobenzoat $C_{11}H_{14}O_5 = (C_7H_5O_2)C_4H_6(OH)_3$. *Bildung.* Aus Erythrit und Benzoësäure bei 250° (BERTHELOT, *Chim. org. synth.* 2, 224). — Harzig, wird mit der Zeit krystallinisch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Tetrabenzoat $C_{32}H_{26}O_8 = C_4H_6(C_7H_5O_2)_4$. *Bildung.* Aus dem Monobenzoat und 10—15 Thln. Benzoësäure bei 200° (BERTHELOT). — Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Pinittetrabenzoat (Pentabenzoat?). *Bildung.* Aus Benzoësäure und Pinit bei 200—250° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 76). — Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

Benzoësaurer Mannit. Mannitandibenzoat $C_{20}H_{20}O_7 = (OH)_2C_6H_8(C_7H_5O_2)_2O$. *Bildung.* Aus Mannit und Benzoësäure bei 200° (BERTHELOT, *Chim. org. synth.* 2, 193). — Weiches Harz. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hexabenzoat $C_{48}H_{38}O_{12} = C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$. *Bildung.* Aus Mannitandibenzoat und Benzoësäure bei 200—250° (BERTHELOT). — Festes Harz.

Benzoësaurer Dulcit. Hexabenzoat $C_{48}H_{38}O_{12} = C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$. *Bildung.* Aus Dulcit und 8 Mol. Benzoylchlorid bei 150° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 163). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 147°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. Sublimirt bei 220° unter geringer Zersetzung. Verdünnte, wässerige Alkalien wirken sehr langsam ein. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht das Hexanitrobenzoat $C_6H_8(C_7H_4.NO_2.O_2)_6$.

Dulcitandibenzoat $C_{20}H_{20}O_7 = (OH)_2C_6H_8(C_7H_5O_2)_2O$. *Darstellung.* Wie Mannitandibenzoat (BERTHELOT). — Terpentinartiges Harz. Sehr löslich in Aether.

Dulcitantetrabenzoat $C_{34}H_{38}O_9 = C_6H_8(C_7H_5O_2)_4O$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dulcithexabenzoat und bleibt beim Umkrystallisiren des Rohproduktes aus starkem Alkohol in der Mutterlauge (BOUCHARDAT). — Harzig. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, wenig in heifsem, leicht in Aether. Verdünnte Alkalien zerlegen den Ester, selbst bei 140—150°, nur langsam (in über 8 Stunden) in Benzoësäure und Dulcitan.

Glykosedibenzoat $C_{20}H_{18}O_7 = C_6H_8(C_7H_5O)_2O_5$. *Bildung.* Aus Glykose und Benzoësäure bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 100). — Dickflüssig. Etwas löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt, beim Verseifen mit alkoholischer Salzsäure, Glykose.

Benzylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.CH_2.C_6H_5$. *Vorkommen.* Im Perubalsam (KRAUT, *A.* 152, 130). — *Bildung.* Aus Benzylalkohol und Benzoylchlorid (CANNIZZARO, *Gm.* 6, 40). Durch mehrtägiges Erwärmen auf dem Wasserbade von 200 g Benzaldehyd mit der Lösung von 1,5 g Natrium in genügend Benzylalkohol kann fast aller Benzaldehyd in das isomere Benzylbenzoat umgewandelt werden (CLAISEN, *B.* 20, 649). Man säuert die Lösung mit 10 ccm Eisessig an und fällt durch Wasser $2C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH_2.ONa = C_6H_5.C(O.C_7H_7)_2.ONa = C_6H_5.CO_2.C_7H_7 + C_6H_5.CH_2.ONa$. — Blätter, unter 20° schmelzend; Siedep.: 345° (C.). Flüssig; Siedep.: 323—324° (i. D.) (kor.) (CLAISEN, *B.* 20, 647). Spec. Gew. = 1,114 bei 18,5° (K.). Giebt mit Natriumethylat denselben Niederschlag von $C_6H_5.C(CH_3,ONa).O.CH_2.C_6H_5$, der auch aus Benzaldehyd und CH_3ONa, sowie aus Methylbenzoat und Natriumbenzylat $C_6H_5.CH_2.ONa$ entsteht (s. Benzaldehyd).

Chlorbenzylester $C_7H_5O_2.CHCl.C_6H_5$ und **Brombenzylester** $C_7H_5O_2.CHBr.C_6H_5$ s. Benzaldehyd.

Sycocerylester $C_{25}H_{34}O_2 = C_7H_5O_2.C_{18}H_{29}$. Prismen (aus $CHCl_3$). Spurenweise löslich in absolutem Alkohol, in jedem Verhältniss in $CHCl_3$ und Benzol (WARREN DE LA RUE, MÜLLER, *J.* 1861, 641).

Cholesterylbenzoat $C_{33}H_{48}O_2 = C_7H_5O_2.C_{26}H_{43}$. *Bildung.* Aus Cholesterin und Benzoësäure bei 200° (BERTHELOT). — Kleine Tafeln oder Blättchen (aus Aether). Schmelzp.:

150—151° (SCHULZE, *J. pr.* [2] 7, 171). Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, ziemlich löslich in Aether.

Isocholesterinbenzoat $C_7H_5O_2.C_{26}H_{43}$. Krystallpulver, aus sehr feinen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 190—191° (E. SCHULZE, *J. pr.* [2] 7, 173). Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in heifsem Aceton, noch leichter in Aether.

Paracholesterinbenzoat $C_7H_5O_2.C_{26}H_{43}$. Dünne, glänzende, rechteckige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 127—128° (REINKE, RODEWALD, *A.* 207, 234). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$.

Diphenylcarbinolbenzoat $C_{20}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_{13}H_{11}$. Kleine rhombische (HANDEL, *A.* 133, 21) Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 87,5—89° (LINNEMANN, *A.* 133, 20). Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in kaltem Alkohol. Nicht unzersetzt flüchtig.

Phenylmethylcarbinolester $C_{23}H_{22}O_2 = C_7H_5O_2.C_{16}H_{17}$. Krystalle. Schmelzp.: 94° (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 217). Löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Phenylisodurylcarbinolbenzoat $C_{24}H_{24}O_2 = C_7H_5O_2.C_{17}H_{19}$. Krystalle. Schmelzp.: 75° (ESSNER, GOSSELIN, *Bl.* 42, 173).

Styrolendibenzoat $C_{22}H_{18}O_4 = C_6H_5.C_2H_3(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Styrolbromid mit Silberbenzoat und Toluol; aus Styrolenalkohol und Benzoësäureanhydrid (ZINCKE, *A.* 216, 295). — Feine, glänzende Nädelchen (aus Alkohol oder Toluol). Schmelzp.: 96—97°. Sublimirt unzersetzt.

p-Tolylenbenzoat $C_{15}H_{14}O_3 = OH.CH_2.C_6H_4.CH_2.O.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus ω_2-Dichlor-p-Xylol, Natriumbenzoat und Alkohol bei 100° (GRIMAUX, *A.* 155, 341). — Lange, dünne Nadeln. Sehr löslich in Alkohol und Aether.

Dichlornaphthydrendibenzoat $C_{10}H_8Cl_2(C_7H_5O_2)_2$ s. S. 138.

Hydrobenzoïnmonobenzoat $C_{21}H_{18}O_3 = C_7H_5O_2.C_{14}H_{12}.OH$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dibenzoat, beim Erhitzen von 1 Thl. Hydrobenzoïn mit 3 Thln. Benzoësäureanhydrid auf 160° (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 277). Man befreit das Rohprodukt durch Soda von der Benzoësäure, hierauf durch kochendes Wasser vom freien Hydrobenzoïn und behandelt es endlich mit Aether. Dadurch wird nur Monobenzoat ausgezogen, während das Dibenzoat ungelöst bleibt. — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160 bis 161°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrobenzoïn mit Benzoësäureanhydrid oder mit Benzoylchlorid; beim Behandeln von Stilbenbromid mit Silberbenzoat (FORST, ZINCKE). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 247°. Schwer löslich in kaltem Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, etwas leichter in kochendem Eisessig.

Isohydrobenzoïnmonobenzoat $OH.C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dibenzoat, beim Erhitzen von Hydrobenzoïn mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid auf 150—160° (FORST, ZINCKE, *A.* 182, 285). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Dibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = C_{14}H_{12}(C_7H_5O_2)_2$. *Darstellung.* Aus Stilbenbromid und Silberbenzoat; beim Erhitzen von Isohydrobenzoïn mit Benzoësäureanhydrid (FORST, ZINCKE). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 155—156° (F., Z.); 151° (PAAL, *B.* 17, 910). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; in Alkohol weniger löslich als das Monobenzoat.

Dibenzoat $C_{34}H_{26}O_4 = C_6H_4[CH(C_6H_5).O.C_7H_5O]_2$. Warzen. Schmelzp.: 185—186° (WEHNER, *B.* 9, 311).

Verbindungen der Benzoësäure mit Phenolen und Phenolalkoholen.

Benzoyläthylen-o-Nitrophenyläther $C_{15}H_{13}NO_5 = C_7H_5O_2.C_2H_4.OC_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Bromäthyl-o-Nitrophenyläther $CH_2Br.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$ mit Kaliumbenzoat und Alkohol bei 130° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 252). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 76—77°. Wird durch Zinkstaub und Ammoniak in das entsprechende Amidoderivat übergeführt, während mit Zinn und Salzsäure Spaltung in Benzoësäure und Aethoxylamidophenyläther erfolgt.

Benzoyläthylen-o-Amidophenyläther $C_{15}H_{15}NO_3 = C_7H_5O_2.C_2H_4.OC_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzoyläthylen-o-Nitrophenyläther mit Zinkstaub und Ammoniak (WEDDIGE). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 98—100°. Löslich in Aether. Zerfällt bei der Destillation in Benzoësäure und eine Base. Verbindet sich mit Säuren.

Phenylester $C_{13}H_{10}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Kupferbenzoat (ETTLING, STENHOUSE, *A.* 53, 77, 99; LIST, LIMPRICHT, *A.* 90, 191). Aus Phenol und Benzoylchlorid (GERHARDT, LAURENT, *A.* 75, 75); beim Kochen von Phenol mit Benzamid $C_7H_5O.NH_2$ (GUARESCHI, *A.* 171, 141). Phenylacetat und Benzoylchlorid setzen sich, in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$, um in Phenylbenzoat und Acetylchlorid (DÖBNER, *A.* 210, 255). Aus $PO(OC_6H_5)_3$ und Natriumbenzoat (KREYSLER, *B.* 18, 1716). — *Darstellung.* Man tröpfelt 13 g $POCl_3$ auf ein geschmolzenes Gemenge von 10 g Phenol und 11 g Benzoësäure (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 62). — Monokline Prismen (aus Aether-

alkohol) (BODEWIG, *J.* 1879, 675). Schmelzp.: 68—69°; Siedep.: 314° (kor.) (GUARESCHI). Verbrennungswärme = 1505,196 Cal. (STOHMANN, HERZBERG, RODATZ, *J. pr.* [2] 36, 7). Ziemlich schwer löslich in kaltem Aether und Alkohol, sehr leicht in heifsem Alkohol. Wird von wässeriger Kalilauge sehr schwer, von alkoholischer Kalilauge sehr leicht verseift.

Substitutionsprodukte: LIST, LIMPRICHT.

Chlorphenylester $C_{13}H_9ClO_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Beim Chloriren von Phenylbenzoat (STENHOUSE). — Krystalle. Schmelzp.: 87°. Giebt mit alkoholischem Kali Benzoësäure.

s-Trichlorphenylester $C_{13}H_7Cl_3O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_2Cl_3$. Nadeln. Schmelzp.: 70°. (DACCOMO, *B.* 18, 1164). Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Bromphenylester $C_7H_5O_2.C_6H_4Br$ und **Dibromphenylester** entstehen beim Uebergiefsen von Phenylbenzoat mit Brom. Beide Verbindungen krystallisiren und liefern, mit alkoholischem Kali, Benzoësäure (L., L.).

s-Tribromphenylester $C_{13}H_7Br_3O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_2Br_3$. Kleine, abgeflachte Prismen. Schmelzp.: 81,5° (DACCOMO, *B.* 18, 1168). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, sehr leicht löslich in $CHCl_3$, Aether und Benzol.

Dijodphenylester $C_{13}H_8J_2O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_3J_2$. *Bildung.* Aus β-Dijodphenol und Benzoylchlorid (SCHALL, *B.* 16, 1903). — Krystalle. Schmelzp.: 95—96°.

p-Nitrosophenylester $C_{13}H_9NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4(NO)$. *Darstellung.* Man übergiefst trockenes Nitrosophenolnatrium mit Aether und dann mit (1 Mol.) Benzoylchlorid, destillirt nach einer ½ Stunde den Aether ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, dann mit Soda, hierauf wieder mit Wasser und krystallisirt ihn aus $CHCl_3$ oder $CHCl_3$ + Alkohol um (WALKER, *B.* 17, 400). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 168—175°. Sehr löslich in $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol, weniger in Aether. Wird durch Alkalien, in der Wärme, schnell verseift.

Nitrophenylester $C_{13}H_9NO_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4(NO_2)$. 1. o-Nitroderivat. *Bildung.* Aus o-Nitrophenol und Benzoylchlorid (HÜBNER, *A.* 210, 386). — *Darstellung.* Man schmilzt gleiche Theile o-Nitrophenol und Benzoësäure zusammen und lässt allmählich etwas mehr als die theoretische Menge $POCl_3$ zutröpfeln. Man setzt nicht eher neue Mengen $POCl_3$ hinzu, bis die Entwickelung von HCl aufgehört hat, und sorgt, dass die Temperatur nicht über 120° steigt. Man wäscht das Produkt erst mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Sodalösung und krystallisirt es hierauf aus verdünntem Alkohol um (BÖTTCHER, *B.* 16, 630). — Derbe, atlasglänzende, monokline Prismen (aus Ligroïn) (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 74). Schmelzp.: 58° (H.). Mäfsig löslich in kochendem Alkohol, leicht in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton (NEUMANN, *B.* 18, 3320).

2. m-Nitroderivat. Krystalle. Schmelzp.: 95° (NEUMANN, *B.* 19, 2979). Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in heifsem Ligroïn.

3. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Nitrophenol und Benzoylchlorid (HÜBNER, *A.* 210, 379; NEUMANN, *B.* 19, 2020). Beim Eintragen von Phenylbenzoat in ein Gemisch gleicher Theile Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) und Vitriolöl (SCHIAPARELLI, *G.* 11, 78). Krystalle. — Schmelzp.: 142°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol (H.); sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (SCHIAPARELLI).

Dinitrophenylester $C_{13}H_8N_2O_6 = C_7H_5O_2.C_6H_3(NO_2)_2$. *Darstellung.* Aus Dinitrophenol und Benzoylchlorid (LAURENT, GERHARDT, *A.* 75, 77). — Gelbe, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heifsem Aether.

Trinitrophenylester $C_{13}H_7N_3O_8 = C_7H_5O_2.C_6H_2(NO_2)_3$. *Darstellung.* Aus Pikrinsäure und Benzoylchlorid (LAURENT, GERHARDT). — Goldgelbe, rhombische Blättchen (aus kochendem Alkohol). In kaltem Alkohol noch schwerer löslich als der Dinitrophenylester; sehr wenig löslich in kaltem Aether.

m-(?)Nitrobenzoësäuredinitrophenylester $C_{13}H_7N_3O_8 = C_7H_4(NO_2)O_2.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Phenylbenzoat in Salpeterschwefelsäure (LIMPRICHT). — Krystallinisch. Schmelzp.: 150°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in Nitrobenzoësäure und Dinitrophenol.

m-(?) Nitrobenzoësäuredibromphenyläther $C_7H_4(NO_2)O_2.C_6H_3Br_2$. Beim Behandeln von Dibromphenylbenzoat mit Salpeterschwefelsäure. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 90—100°.

s-Diphenylglycerinbenzoat $C_{22}H_{20}O_4 = (C_6H_5O.CH_2)_2.CH.O.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus s-Diphenylglycerinäther und (1 Mol.) Benzoylchlorid (RÖSSING, *B.* 19, 66). — Grofse Platten. Schmelzp.: 66—67°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und in heifsem, absolutem Alkohol.

Tribenzoat $C_{36}H_{28}O_6$. *Bildung.* Bei 5stündigem Kochen von 1 Thl. s-Diphenylglycerinäther mit 6—7 Thln. Benzoylchlorid (RÖSSING, *B.* 19, 66). — Nicht destillirbares Oel.

Benzoyl-p-Phenolsulfonsäure $C_{13}H_{10}SO_5 = SO_3H.C_6H_4.OC_7H_5O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phenylbenzoat $C_6H_5O.C_7H_5O$ oder zweck-

mäfsiger beim Erwärmen von p-phenolsulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid auf 140 bis 150° (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 76). — Die Salze sind meist wenig löslich in kaltem Wasser. — $K.C_{13}H_9SO_5$. Lange Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, unter Abscheidung von Benzoësäure. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Beim Erwärmen von o-phenolsulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid entsteht Phenylbenzoat; auf nitrophenolsulfonsaurem Kalium ist Benzoylchlorid ohne Wirkung (SALOMANOW, *Z.* 1869, 297). — Das Dikaliumsalz der Phenoldisulfonsäure wird bei 140—170° von Benzoylchlorid nicht angegriffen; mit dem Trikaliumsalz entsteht nur Benzoësäureanhydrid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1870, 271).

p-Amidophenylester $C_{13}H_{11}NO_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4(NH_2)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoësäure-p-Nitrophenylester mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 210, 379). — Blätter. Schmelzp.: 153—154°. Leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol, sehr leicht in heifsem Eisessig.

Dinitro-o-Amidophenylester (Pikraminbenzoat) $C_{13}H_9N_3O_6 = C_7H_5O_2.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$. *Darstellung.* Aus Pikraminsäure und Benzoylchlorid bei 150° (HÜBNER, *A.* 210, 395). — Blättchen. Schmelzp.: 218—219°. Unlöslich in Wasser und Sodalösung, gut löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroïn. Löst sich in höchst koncentrirter Salpetersäure unter Bildung von Benzenyldinitro-o-Amidophenol $C_6H_5.C\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)$.

Benzamidophenole $OH.C_6H_4.NH.C_7H_5O$ s. Benzamid.

Kresylester $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.C_7H_5O_2$. a. o-Derivat. Flüssig (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 621; KEKULÉ, *B.* 7, 1007).

b. m-Derivat. Krystallinisch. Schmelzp.: 38°; Siedep.: 290—300° (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

c. p-Derivat. *Bildung.* Entsteht auch beim Kochen von Benzamid mit (rohem) Kresol (GUARESCHI, *A.* 171, 142). — Monokline (BARNER, *J.* 1882, 368) Tafeln. Schmelzp.: 70° (ENGELHARDT, LATSCHINOW). Verbrennungswärme = 1660,990 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 8).

Dibrom-p-Kresylester $C_{14}H_{10}Br_2O_2 = C_7H_5O_2.C_7H_5Br_2$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91—91,5° (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2532).

Dijod-p-Kresylester $C_{14}H_{10}J_2O_2 = C_7H_5O_2.C_7H_5J_2$. Kleine Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 129,5—130° (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2534).

o-**Xylylester** $C_{15}H_{14}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_3(CH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 57°; Verbrennungswärme = 1815,232 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 8).

Pseudocumylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_2(CH_3)_3$. Krystalle. Schmelzp.: 63°; Verbrennungswärme = 1968,760 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 98).

Thymylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{13}$ *Bildung.* Aus Thymol und Benzoylchlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 44). — Kleine, schuppenförmige Krystalle. Schmelzp.: 32; Verbrennungswärme = 2128,520 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 9). Wird von koncentrirter Schwefelsäure in Benzoësäure und Thymolsulfonsäure zerlegt.

Nitrosothymylester $C_{17}H_{17}NO_3 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{12}(NO)$. *Bildung.* Aus Nitrosothymolkalium und Benzoylchlorid (R. SCHIFF, *B.* 8, 1501). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 110°.

Benzoylthymolsulfonsäuren $C_{17}H_{18}SO_5 = CH_3.C_6H_2(C_3H_7)(C_7H_5O_2).SO_3H$. 1. Benzoyl-$\alpha$-Thymolsulfonsäure. *Bildung.* Aus α-thymolsulfonsaurem Kalium und Benzoylchlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 50). $C_{10}H_{12}(OH)(SO_3K) + C_7H_5OCl = C_{10}H_{12}(OC_7H_5O)(SO_3K) + HCl$. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Tafeln; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Platte Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

2. Benzoyl-γ-Thymolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von trockenem γ-thymolsulfonsaurem Kalium mit Benzoylchlorid entsteht benzoyl-γ-thymolsulfonsaures Kalium $C_{10}H_{12}(C_7H_5O_2)(SO_3K) + 3H_2O$. Dasselbe bildet platte Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem lösen (ENGELHARDT, LATSCHINOW).

Isobutylphenylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_4H_9.C_6H_4.C_7H_5O_2$. *Bildung.* Aus Isobutylphenol $C_4H_9.C_6H_4(OH)$ und Benzoylchlorid (STUDER, *A.* 211, 246). Aus Triphenisobutylphosphat $PO(OC_{10}H_{13})$ und Natriumbenzoat (KREYSLER, *B.* 18, 1717). — Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 83°; Siedep.: 335° (ST.). Schmelzp.: 79—80°; Siedep.: 343—344,5° (kor.) (KR.).

Isocymophenylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_3H_7.C_6H_3(CH_3).C_7H_5O_2$. *Bildung.* Aus α-Isocymophenol und Benzoylchlorid (KELBE, *A.* 210, 42). — Glänzende, monokline Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73°. Schwer löslich in kaltem Ligroïn, ziemlich leicht in siedendem.

Carvakrolester $C_{17}H_{18}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_{13}$. Flüssig. Siedet nicht unzersetzt oberhalb 260° (LUSTIG, *B.* 19, 13).

Phenisoamylester $C_{18}H_{20}O_2 = C_7H_5O_2.C_{11}H_{15}$. *Bildung.* Aus Isoamylphenol $C_5H_{11}.C_6H_4.OH$ und Benzoylchlorid; aus Triphenisoamylphosphat $PO(OC_{11}H_{15})_3$ und Natriumbenzoat (KREYSLER, *B.* 18, 1717). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80,5—81°; Siedep.: 348,5—349,5° (kor.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Naphtolester $C_{17}H_{12}O_2 = C_7H_5O_2.C_{10}H_7$. 1. α-Derivat. Große Tafeln oder Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 56° (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 216). Leicht löslich in Aether.

2. β-Derivat. Feine Nadeln. Schmelzp.: 107° (MAIKOPAR, *Z.* 1869, 216). Schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol.

Nitrosonaphtolester $C_{17}H_{11}NO_3 = C_7H_5O_2.C_{10}H_6(NO)$. 1. β-Nitroso-α-Naphtolester. *Bildung.* Aus β-Nitroso-α-Naphtolnatrium und Benzoylchlorid (FUCHS, *B.* 8, 1022). — Gelbe, kurze Nadeln (aus Aceton und $CHCl_3$). Schmelzp.: 162° (WORMS, *B.* 15, 1816). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Ligroïn, leicht in Eisessig. Wird durch Sn + HCl in Benzenylamidonaphtol $C_{17}H_{11}NO$ (s. Basen $C_nH_{2n-23}N$) übergeführt.

2. α-Nitroso-β-Naphtolester. Kleine gelbe Krystalle. Schmelzp.: 114° (WORMS, *B.* 15, 1817). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser und Ligroïn. Liefert, beim Behandeln mit Sn und HCl, Benzenylamidonaphtol $C_{17}H_{11}NO$.

α-Nitro-β-Naphtolester $C_{17}H_{11}NO_4 = C_7H_5O_2.C_{10}H_6(NO_2)$. *Bildung.* Aus α-Nitro-β-Naphtolnatrium und Benzoylchlorid (BÖTTCHER, *B.* 16, 1935). — Kleine Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 142°. Schwer löslich in Aether und Ligroïn, leichter in Benzol; leicht löslich in kochendem Weingeist. Wird von $SnCl_2$ nicht verändert. Liefert, beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub, Benzoylamidonaphtol $NH(C_7H_5O).C_{10}H_6.OH$.

Amidonaphtolester $C_{17}H_{13}NO_2 = NH_2.C_{10}H_6.O.C_7H_5O$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von α-Nitro-β-Naphtolbenzoat mit Eisessig und Zinkstaub (BÖTTCHER, *B.* 16, 1935). — Kleine Blättchen (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 245°. Unlöslich in NH_3, löslich in Natronlauge. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Benzenylamidonaphtol.

Nitroamidonaphtolester $C_{17}H_{12}N_2O_4 = NH(C_7H_5O).C_{10}H_5(NO_2).OH$ (?). *Bildung.* Aus Nitroamidonaphtol (Schmelzp.: 130°) und Benzoylchlorid (HÜBNER, *A.* 208, 332). — Kleine, rothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158°.

Oxydiphenylester $C_7H_5O_2.C_{12}H_9$ s. S. 572.

p-Benzylphenolester $C_{20}H_{16}O_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4.C_7H_7$. Dünne, trikline Blättchen. Schmelzp.: 86° (PATERNÒ, FILETTI, *G.* 3, 254). Sehr leicht löslich in Benzol.

Dibenzylthymolester $C_{31}H_{30}O_2 = C_7H_5O_2.C_{24}H_{25}$. Nadeln. Erweicht bei 60° und schmilzt bei 75—80° (MAZZARA, *G.* 11, 434).

Brenzkatechindibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Brenzkatechin und Benzoylchlorid (NACHBAUR, *A.* 107, 247). — Große Blätter (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 84° (DÖBNER, *A.* 210, 261). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Resorcindibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$. *Darstellung.* Man trägt allmählich 13 g $POCl_3$ in ein Gemisch aus 5 g Resorcin und 11 g Benzoësäure ein und erwärmt. Hierbei entsteht zugleich ein in rothen Nadeln krystallisirender Körper, der in Aether viel schwerer löslich ist, als Resorcindibenzoat (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 64). Man übergießt 75 g Resorcin mit 200 g Benzoylchlorid und setzt etwas Zinkstaub hinzu (ERRERA, *G.* 15, 262). — Atlasglänzende Tafeln (aus Alkohol) (MALIN, *A.* 138, 78). Schmelzp.: 117° (DÖBNER, *A.* 210, 256). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Verbrennungswärme = 2238,402 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 10).

Dibenzoat $C_8H_4O_3(C_7H_5O_2)_2$ aus Resorcin, Chloralhydrat u. s. w. s. Resorcin S. 587.

Chlorresorcindibenzoat $C_{20}H_{13}ClO_4 = C_6H_3Cl(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Chlorresorcin und Benzoylchlorid (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 326). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°.

Dichlorresorcindibenzoat $C_{20}H_{12}Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(C_7H_5O_2)_2$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 127° (REINHARD). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Trichlorresorcindibenzoat $C_{20}H_{11}Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_7H_5O_2)_2$. Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133° (REINHARD).

a-Nitroresorcinbenzoat $C_{13}H_9NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).OC_7H_5O$. *Bildung.* Aus a-Nitroresorcin und Benzoylchlorid (ERRERA, *G.* 15, 273). — Strohgelbe, flache Nadeln.

a-Nitroresorcindibenzoat $C_{20}H_{13}NO_6 = C_6H_3(NO_2)(OC_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Resorcindibenzoat mit Salpeterschwefelsäure (SCHIAPARELLI, ABELLI, *B.* 16, 872). Aus a-Nitroresorcin und Benzoylchlorid (ERRERA, *G.* 15, 271). — Nadeln. Schmelzp.: 111° (E.); 107° (A.). Zerfällt, beim Verseifen mit alkoholischem Kali, in Benzoësäure und a-Nitroresorcin.

a-m-Trinitrodibenzoat $C_{20}H_{11}N_3O_{10} = C_6H_3(NO_2)[C_7H_4(NO_2)O_2]_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Resorcindibenzoat mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (SCHIAPARELLI, ABELLI; ERRERA, *G.* 15, 269). — Amorph. Schmelzp.: 123°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Verseifen durch alkoholisches Kali, in a-Nitroresorcin und m-Nitrobenzoësäure. Liefert mit Sn + HCl Amidoresorcin und m-Amidobenzoësäure.

Hydrochinondibenzoat $C_{20}H_{14}O_4 = C_6H_4(C_7H_5O_2)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 199° (DÖBNER, *A.* 210, 263). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Chlorhydrochinondibenzoat $C_{20}H_{13}ClO_4 = C_6H_3Cl(C_7H_5O_2)_2$. Lange, feine Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 130° (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 141). Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem, in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Natronlauge sehr schwer verseift.

Dichlorhydrochinondibenzoat $C_{20}H_{12}Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(C_7H_5O_2)_2$. 1. Aus m-Dichlorhydrochinon und Benzoylchlorid (LEVY, *B.* 16, 1447). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°.

2. Aus p-Dichlorhydrochinon. Feine, wollige Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 185° (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 150). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und in siedendem Alkohol, leicht in Benzol und Vitriolöl.

Trichlorhydrochinondibenzoat $C_{20}H_{11}Cl_3O_4 = C_6HCl_3(C_7H_5O_2)_2$. Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 174° (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 153). Sehr schwer löslich in kaltem, verdünntem Alkohol, etwas leichter in heifsem, absolutem Alkohol, leicht in Benzol und Vitriolöl.

Tetrachlorhydrochinondibenzoat $C_{20}H_{10}Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_7H_5O_2)_2$. Feine Nädelchen (aus CS_2). Schmelzp.: 232° (LEVY, SCHULTZ, *A.* 210, 156). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

Orcindibenzoat $C_{21}H_{16}O_4 = C_7H_6(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Orcin und Benzoylchlorid (LUYNES, *A. ch.* [4] 6, 197). — *Darstellung.* Man fügt tropfenweise 2 g $POCl_3$ zu einem erwärmten Gemenge aus 1,7 g wasserfreiem Orcin und 3,3 g Benzoësäure (RASINSKI, *J. pr.* [2] 26, 65). — Nadeln. Schmelzp.: 40° (L.); 88° (R.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Hydroxylochinondibenzoat $C_{22}H_{18}O_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(O.C_7H_5O)_2$. Feine, stark glänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 160° (STÄDEL, HÖLZ, *B.* 18, 2923). Liefert mit Brom ein bei 145—146° schmelzendes **Bromderivat** und mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein bei 138—139° schmelzendes **Nitroderivat**.

Chlorhydrothymochinondibenzoat $C_{24}H_{21}ClO_4 = C_{10}H_{11}Cl(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Thymochinon und Benzoylchlorid (H. SCHULZ, *B.* 15, 658). — Nadeln. Schmelzp.: 116—118°.

Dichlorhydrothymochinondibenzoat $C_{24}H_{20}Cl_2O_4 = C_{10}H_{10}Cl_2(C_7H_8O_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, in geringer Menge, neben Chlorhydrothymochinondibenzoat, beim Erwärmen von Thymochinon mit Benzoylchlorid (H. SCHULZ). Unterscheidet sich von ersterer Verbindung durch eine bedeutend geringere Löslichkeit in Alkohol. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 190—191°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Eugenolbenzoat $C_{17}H_{16}O_3 = CH_2:CH.CH_2.C_6H_3(OCH_3).O.C_7H_5O$ ($C_3H_5 : CH_3O : C_7H_5O_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Aus Eugenol und Benzoylchlorid (CAHOURS, *A.* 108, 321). — Nadeln oder grofse, monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 69—70° (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2067). Siedet oberhalb 360°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol. Wird beim Kochen mit Kalilauge nicht verändert; erst beim Schmelzen mit Kali wird Benzoësäure abgespalten. Liefert mit Chromsäuregemisch Benzoylvanillinsäure.

Isoeugenolbenzoat $CH_3.CH:CH.C_6H_3(OCH_3).O.C_7H_5O$ ($C_3H_5 : CH_3O : C_7H_5O_2 = 1:3:4$). Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 159—160° (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2068). Leicht löslich in Aether und Benzol; in Alkohol etwas leichter löslich als Eugenolbenzoat.

α-Dioxynaphtalindibenzoat $C_{24}H_{16}O_4 = C_{10}H_6(C_7H_5O_2)_2$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—139° (WEBER, *B.* 14, 2209).

γ-Diphenoldibenzoat $C_{26}H_{18}O_4 = C_{12}H_8(C_7H_5O_2)_2$. Krystalle (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1871, 261).

Dinitrodiphenoldibenzoat s. S. 632.

p-Dioxydiphenylmethandibenzoat $C_{27}H_{20}O_4 = CH_2(C_6H_4.O.C_7H_5O)_2$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° (C. BECK, *A.* 194, 325). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether.

p-Diphenoläthandibenzoat $C_{28}H_{22}O_4 = CH_3.CH(C_6H_4.O.C_7H_5O)_2$. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152° (FABINYI, *B.* 11, 286). Schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in Aceton.

Dithymoldibenzoat $C_{34}H_{34}O_4 = (C_7H_5O_2)_2C_{20}H_{24}$. Sehr kleine, rhombische Blättchen. Schmelzp.: 215° (DIANIN, *Ж.* 14, 141). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in

Benzol. Wird von wässerigem Kali nicht angegriffen, aber von alkoholischem leicht verseift.

Dithymoläthandibenzoat $C_{36}H_{38}O_4 = CH_3.CH(C_{10}H_{12}O.C_7H_5O)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190° (STEINER, *B.* 11, 288). Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$.

Rufoldibenzoat $C_{28}H_{18}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{14}H_8$. Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 263° (LIEBERMANN, BÖCK, *B.* 11, 1616).

α-Dinaphtoldibenzoat $C_{34}H_{22}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{20}H_{12}$. Längliche, rhombische Tafeln (aus Xylol). Schmelzp.: 253° (DIANIN, *Ж.* 6, 190). Unlöslich in Alkohol und Aether.

β-Dinaphtolmonobenzoat $C_{27}H_{18}O_3 = C_7H_5O_2.C_{20}H_{12}.OH$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben dem Dibenzoat, beim Behandeln von überschüssigem β-Naphtol mit Benzoylchlorid. Ist in Alkohol löslicher als das Dibenzoat (DIANIN, *Ж.* 6, 192). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 204°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Dibenzoat $C_{34}H_{22}O_4 = (C_7H_5O_2)_2.C_{20}H_{12}$. Vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160° (DIANIN).

Pyrogalloldibenzoat $C_{20}H_{14}O_5$ (?) $= (OH)C_6H_3(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Pyrogallol und Benzoylchlorid (NACHBAUR, *A.* 107, 245). — Harzig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Pyrogalloldimethylätherbenzoat $C_{15}H_{14}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(OCH_3)_2$. Schmelzp.: 118° (HOFMANN, *B.* 12, 1373).

Pyrogalloläthylenätherbenzoat $C_{15}H_{12}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(O_2.C_2H_4)$. *Bildung.* Aus dem Aethylenäther des Pyrogallols und Benzoylchlorid (MAGATTI, *B.* 12, 1862). — Nadeln. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Phloroglucintribenzoat $C_{27}H_{18}O_6 = (C_7H_5O_2)_3.C_6H_3$. Kleine, glänzende Schuppen, fast unlöslich in kochendem Alkohol (HLASIWETZ, *A.* 119, 201).

Methylpyrogalloldimethylätherbenzoat $C_{16}H_{16}O_4 = C_7H_5O_2.C_7H_5(OCH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 118° (HOFMANN, *B.* 12, 1376).

Propylpyrogalloldimethylätherbenzoat $C_{18}H_{20}O_4 = C_7H_5O_2.C_9H_9(OCH_3)_2$. Schmelzp.: 91° (HOFMANN, *B.* 11, 331).

Triphenolmethantribenzoat $C_{40}H_{28}O_6 = CH(C_6H_4.O.C_7H_5O)_3$. Krystalle (aus Benzol). Wenig löslich in Alkohol und Essigsäure, leicht in Benzol (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 166, 288).

Verbindungen der Benzoësäure mit Aldehyden. **Aethylidenoxybenzoat** $C_{18}H_{18}O_5 = [CH_3.CH(O.C_7H_5O)]_2O$. *Bildung.* Aus Aethylidenoxychlorid $(CH_3.CHCl)_2O$ und Natriumbenzoat, in der Kälte (GEUTHER, *A.* 226, 227). — Feine Nadeln (aus Aether).

Benzoësaurer Isovaleraldehyd (Isoamylidendibenzoat) $C_{19}H_{20}O_4 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH.(C_7H_5O_2)_2$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Benzoësäureanhydrid bei 260° (GUTHRIE, KOLBE, *A.* 109, 298). — Krystallinisch. Schmelzp.: 111°; Siedep.: 264°. Unlöslich in Wasser. Wird von Aetzkali in Benzoësäure und Isovaleraldehyd zerlegt.

Verbindungen von Benzoësäuren mit Säuren.

Benzoylisäthionsäure $C_9H_{10}SO_5 = C_7H_5O_2.CH_2.CH_2.SO_3H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von isäthionsaurem Kalium mit Benzoylchlorid entsteht benzoyläthionsaures Kalium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 235). — $K.C_9H_9SO_5$. Blättchen oder Tafeln. Löslich in kochendem Alkohol, leicht löslich in kochendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Grofse, dünne Tafeln. Leicht löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Löslich in kochendem Alkohol.

Benzoylglykolsäure $C_9H_8O_4 = C_7H_5O.OCH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hippursäure (STRECKER, *A.* 68, 54). $C_9H_9NO_3 + H_2O = NH_3 + C_9H_8O_4$. Bromessigsäure und Silberbenzoat setzen sich nicht um in AgBr und Benzoylglykolsäure, man erhält vielmehr Glykolid (REINECKE, *Z.* 1865, 117). $C_2H_3BrO_2 + Ag.C_7H_5O_2 = AgBr + C_7H_6O_2 + C_2H_2O_2$. — *Darstellung.* Man löst Hippursäure in überschüssiger, ziemlich verdünnter Kalilauge und leitet, unter Abkühlen, einen langsamen Strom von Chlorgas hindurch. Hört die Gasentwickelung auf, so neutralisirt man genau mit Salzsäure, dampft ein und fällt mit Salzsäure. Die Säure wird aus Wasser umkrystallisirt (GÖSSMANN, *A.* 90, 181). — Grofse Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, oder schneller mit verdünnten Mineralsäuren, in Benzoësäure und Glykolsäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam, auf eine alkalische Lösung von Benzoylglykolsäure, entstehen Benzoleïnsäure $C_7H_{10}O_2$ und eine Säure $C_{18}H_{24}O_7$ (OTTO, *A.* 145, 350).

Salze: SOKOLOW, STRECKER, *A.* 80, 24. — $Na.C_9H_7O_4 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. 100 Thle. Wasser von 11° lösen 2,36 Thle. Salz; beim Kochen lösen 100 Thle. Wasser 13,26 Thle. Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. Schmilzt zum Theil bei 100°. — $2Pb.\bar{A}_2 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$. — $\bar{A}_3.Fe_2(OH)_3 + 12H_2O$. Fleischrother Niederschlag, völlig unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aequivalente Mengen Chloressigsäureester und trockenes Natriumbenzoat werden auf 180—190° erhitzt (ANDREJEW, *A.* 133, 284). Beim Erwärmen von Diazoessigsäureäthylester mit Benzoësäure (CURTIUS, *Dissertation.* München, 1886. S. 60). — Flüssig. Siedep.: 277—279° (kor. = 286,4 bis 288,4°); spec. Gew. = 1,1509 bei 20,4° (A.). Unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, leicht in Alkohol, Benzoësäure und Glykolsäure.

m-Chlorbenzoylglykolsäure $C_9H_7ClO_4 = C_6H_4Cl.CO_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Chlorhippursäure mit salpetriger Säure (OTTO, *A.* 122, 164). — Wachsweiche, krystallinische Masse. Wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether. Wird, beim Kochen mit Alkalien, in Glykolsäure und m-Chlorbenzoësäure gespalten.

Benzoylmilchsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3.CH(O.C_7H_5O).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Milchsäure mit Benzoësäure auf 180° (SOKOLOW, STRECKER, *A.* 80, 42). Beim Erhitzen von Milchsäure oder trockenem Calciumlaktat mit Benzoylchlorid auf 110° (WISLICENUS, *A.* 133, 277). — Tafel- oder speerförmige Krystalle. Schmelzp.: 112°. Löslich in 400 Thln. kaltem Wasser, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, langsam in Benzoësäure und Glykolsäure, schneller beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. — Verhalten und Salze: STRECKER, *A.* 91, 360. — $Ba(C_{10}H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Dünne, sechsseitige Blättchen. — Ag.Ā.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_9O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Milchsäureester und Benzoylchlorid bei 100° (WISLICENUS, *A.* 133, 272). — Flüssig. Siedep.: 288° (kor.). Zerfällt, beim Erhitzen mit 3—5 Vol. Wasser auf 150°, in Benzoësäureester und Milchsäure. Wird beim Kochen mit Kalilauge in Alkohol, Benzoësäure und Milchsäure zerlegt. Mit NH_3 entsteht das Amid der Benzoylmilchsäure.

Hydrat (Oelige Benzoylmilchsäure) $C_{10}H_{12}O_5 = C_{10}H_{10}O_4 + H_2O$. *Bildung.* Bei allen Darstellungen der Benzoylmilchsäure. Löst man die rohe Säure in heifsem Wasser, so scheiden sich, beim Erkalten, stets ölige Tropfen, neben der krystallisirten Säure, aus. Durch Abpressen des Gemenges zwischen Fliefspapier und Ausziehen des Papiers mit Aether gewinnt man das Oel rein. — Beim Neutralisiren des öligen Hydrates mit Basen erhält man Salze der gewöhnlichen Benzoylmilchsäure. Bleibt das Hydrat längere Zeit in feuchter Luft stehen, so zerfällt es in Benzoësäure und Milchsäure. In trockener Luft geht es sehr langsam in krystallisirte Benzoylmilchsäure über.

Amid $C_{10}H_9O_3.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester der Benzoylmilchsäure und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (WISLICENUS). — Warzen. Schmelzp.: 124°. Sublimirt leicht. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Aetzkali, in NH_3, Benzoësäure und Milchsäure. Geht bei längerem Stehen mit alkoholischem Ammoniak in Benzamid und Laktamid $C_3H_5O_2.NH_2$ über.

Benzoyloxymyristinsäure $C_{21}H_{32}O_4 = C_{14}H_{27}(C_7H_5O)O_3$. *Bildung.* Aus Oxymiristinsäure $C_{14}H_{28}O_3$ und Benzoylchlorid (RUD. MÜLLER, *B.* 14, 2482). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 68°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem. — $Ag.C_{21}H_{31}O_4$. Niederschlag; schwärzt sich am Licht.

Benzoylmalaminsäure $C_{11}H_{11}NO_5 = NH_2.CO.CH(OC_7H_5O).CH_2.CO_2H$. Die Ester dieser Säure entstehen beim Erhitzen von Diazosuccinaminsäureestern mit Benzoësäure auf 140—150° (CURTIUS, KOCH, *B.* 19, 2461). $NH_2.CO.CN_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_7H_6O_2 = C_{11}H_{10}NO_5.C_2H_5 + N_2$.

Methylester $C_{12}H_{13}NO_5 = C_{11}H_{10}NO_5.CH_3$. Krystalle. Schmelzp.: 78—80° (C., K.). Leicht löslich in Aether.

Aethylester $C_{13}H_{15}NO_5 = C_{11}H_{10}NO_5.C_2H_5$. Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 96—97° (CURTIUS, KOCH). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löslich in konc. HCl. Säuren spalten, in der Wärme, leicht Benzoësäure ab.

Benzoylcholsäure $C_{31}H_{44}O_6 = C_{24}H_{39}(C_7H_5O)O_5$. **Aethylester** $C_{31}H_{43}O_6.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cholsäureester mit Benzoylchlorid im Wasserbade (BAUMSTARK, *B.* 6, 1186; vgl. dagegen: SCHOTTEN, *H.* 10, 196). — Harzige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkalien, in Alkohol, Cholsäure und Benzoësäure.

Benzoylweinsäure $C_{11}H_{10}O_7 = CO_2H.CH(O.C_7H_5O).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Weinsäure und Benzoësäure auf 150° (DESSAIGNES, *J.* 1857, 307). — Mikroskopische Krystalle. Löst sich leichter in Wasser, aber schwerer in Alkohol als Benzoësäure. Zersetzt sich beim Schmelzen unter Entwickelung von Benzoësäure. — $Ag_2.C_{11}H_8O_7$. Niederschlag.

Monoäthylester $C_{13}H_{14}O_7 = CO_2H.C_2H_3O_2(C_7H_5O).CO_2.C_2H_5$. Krystallbüschel. Schwer löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kali leicht zersetzt, und auch die Salze sind sehr unbeständig.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_7 = C_{11}H_8O_7.(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Weinsäurediäthylester mit Benzoylchlorid im Wasserbade (PERKIN, *A. Spl.* 5, 275). — Scheidet sich meist ölig aus, wird aber bei längerem Stehen fest und krystallisirt dann in Prismen. Schmelzp.: 64°. Etwas löslich in siedendem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit alkoholischem Ammoniak Benzoylweinsäureamid (?). Ueberschüssiges alkoholisches Kali bewirkt Zerlegung in Weinsäure, Benzoësäure und Alkohol. Nimmt man nur (1 Mol.) Kali und verdünnt den Ester mit Alkohol, so bildet sich neben Benzoylweinsäure

Acetylbenzoweinsäurediäthylester $C_{17}H_{20}O_8 = (CO_2.C_2H_5).CH(C_2H_3O_2).CH(C_7H_5O_2).CO_2.C_2H_5$. Es gelingt nicht, in Benzoylweinsäurediäthylester, durch Benzoylchlorid, eine zweite Benzoylgruppe einzuführen, leicht wirkt aber Acetylchlorid, bei 140—150°, ein (PERKIN). — Dickflüssiges Oel. Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Alkoholisches Kali bewirkt völlige Spaltung in Alkohol, Essigsäure, Benzoësäure und Weinsäure.

Dibenzoylweinsäure $C_{18}H_{14}O_8 + H_2O = C_7H_5O_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).C_7H_5O_2 + H_2O$. *Bildung.* Durch Lösen des entsprechenden Anhydrides $C_{18}H_{12}O_7$ (s. u.) in heifsem Wasser (PICTET, *J.* 1882, 855). — Nadeln. Schmilzt bei 90° und bleibt beim Erkalten flüssig. Verliert in höherer Temperatur Wasser und verwandelt sich in eine krystallinische, gegen 132° schmelzende Masse. Leicht löslich in Alkohol, weniger in $CHCl_3$, kaum in kaltem Wasser und Benzol. Linksdrehend; für die Lösung von 8,93 g krystallisirter Säure in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,818) ist bei 17° $[\alpha]_D = -110,91°$ und für 8,51 g wasserfreier Säure gelöst in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,818) ist $[\alpha]_D = -116,47°$ bei 17°.

Dimethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_7H_5O_2.CH(CO_2.CH_3).CH(CO_2.CH_3).C_7H_5O_2$. Linksdrehend; für die Lösung in $CHCl_3$ ist $[\alpha]_D = 88,2—88,5°$ bei 19° (PICTET, *J.* 1882, 857).

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_8 = C_{18}H_{12}O_8(C_2H_5)_2$. Für die Lösung von 9,17 g in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,815) ist $[\alpha]_D = -54,5°$ bei 16° (PICTET, *J.* 1882, 857).

Diisobutylester $C_{26}H_{30}O_8 = C_{18}H_{12}O_8(C_4H_9)_2$. Für die Lösung von 14,08 g in 100 ccm Alkohol ist $[\alpha]_D = -48,86°$ bei 22° (PICTET, *J.* 1882, 857).

Dibenzoylweinsäureanhydrid $C_{18}H_{12}O_7 = C_2H_2(C_7H_5O_2)_2.C_2O_3$. *Bildung.* Aus Weinsäure und 3 Mol. Benzoylchlorid (PICTET, *J.* 1882, 855). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 174° (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Löslich in Alkohol, wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol und noch weniger in Aether; unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich in heifsem Wasser unter Bildung von Dibenzoylweinsäure (PICTET, *J.* 1882, 855). Löst sich in NH_3; aus dieser Lösung wird durch HCl ein bei 140° schmelzender Körper gefällt. Rechtsdrehend; für die Lösung von 4,64 g in 100 ccm Aceton ist $[\alpha]_D = +142,94°$ bei 18° (PICTET, *J.* 1882, 857).

Benzoyltraubensäure $C_{11}H_{10}O_7 = C_4H_5(C_7H_5O)O_6$. **Diäthylester** $C_{11}H_8O_7.(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Traubensäureester und Benzoylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* 5, 278). — Krystallisirt schwerer als Benzoylweinsäureester. Schmelzp.: 57°.

Benzoyldesoxalsäuretriäthylester $C_{18}H_{22}O_9 = C_2H(C_7H_5O_2)(HO)(CO_2.C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus Desoxalsäureäthylester $C_5H_3O_8(C_2H_5)_3$ und Benzoylchlorid bei 100° (KLEIN, *J. pr.* [2] 20, 155). — Oelig.

Dibenzoyldesoxalsäuretriäthylester $C_{25}H_{26}O_{10} = C_2H(C_7H_5O_2)_2.(CO_2.C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus dem Monobenzoylester und Benzoylchlorid bei 150° (KLEIN). — Sehr zähe Masse.

Derivate der Benzoësäure.

Benzoylfluorid $C_7H_5OFl = C_6H_5.CO.Fl$. *Bildung.* Man übergiefst KFl.HFl mit Benzoylchlorid (BORODIN, *A.* 126, 60). — Heftig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 161,5° bei 745 mm. Schwerer als Wasser. Greift das Glas kaum an. Zerfällt durch Wasser in HFl und Benzoësäure.

Benzoylchlorid $C_7H_5OCl = C_6H_5.CO.Cl$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Chlor (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 262). Aus Benzoësäure und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 40). Aus Benzoësäure, Kochsalz und Kaliumpyrosulfat bei 200° (BEKETOW, *A.* 109, 256). $C_7H_6O_2 + 2NaCl + K_2S_2O_7 = C_7H_5OCl + HCl + Na_2SO_4 + K_2SO_4$ Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über ein, auf 200° erhitztes, Gemenge von Benzoësäure und P_2O_5 (FRIEDEL, *B.* 2, 80). Beim Versetzen einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol mit Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, ADOR, *A. ch.* [6] 1, 517). Aus Natriumbenzoat und Chlorschwefel (CARIUS, *A.* 106, 302). — *Darstellung.* Man destillirt Benzoësäure mit etwas mehr als der theoretischen Menge PCl_5. — Man trägt in 1 Thl. $POCl_3$ 1,9 Thle. trockenes Natriumbenzoat ein. — Stechend riechende Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei —1° (LIEBEN, *A.* 178, 43). Siedep.: 198—198,3° bei 749,4 mm; spec. Gew. = 1,2324 bei 0°, = 1,2142 bei 19° (KOPP, *A.* 95, 34). Siedep.: 193,9—194,1° bei 742,2 mm; spec. Gew. = 1,2122 bei 20°/4°; Brechungsvermögen: $\mu_\alpha = 1,54751$ (BRÜHL, *A.* 235, 11).

Benzoylchlorid theilt mit allen Säureanhydriden die Eigenschaft, leicht doppelte Umsetzungen einzugehen. Beim Erhitzen mit Jodkalium entsteht Benzoyljodid, mit Cyanquecksilber entsteht Benzoylcyanid, mit Wasserstoffkupfer CuH: Bittermandelöl u. s. w. Kaliumcyanat liefert mit Benzoylchlorid Benzonitril (SCHIFF, *A.* 101, 93) und Kyaphenin (CLOËZ); Rhodankalium liefert Benzonitril und CS_2 (LIMPRICHT, *A*, 99, 117), Rhodanblei aber Benzoylrhodanid. Beim Erhitzen mit Baryumoxyd auf 140—150° wird Benzoësäureanhydrid gebildet. Benzoylchlorid wirkt lebhaft auf As_2S_3 unter Bildung von $As(S.C_7H_5O)_3$ (siehe Thiobenzoësäure). Koncentrirte Schwefelsäure erzeugt, in der Kälte, Benzoylschwefelsäure $C_7H_5O.SO_4H$, beim Erwärmen aber die isomere Sulfobenzoësäure $CO_2H.C_6H_4(SO_3H)$ (OPPENHEIM, *B.* 3, 736). Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 200° entsteht Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ (SCHISCHKOW, RÖSING, *J.* 1858, 279), neben etwas $C_6H_4Cl.CCl_3$ und $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ (LIMPRICHT, *A.* 134, 55). Benzoylchlorid mit Wasserstoff über erhitzten Palladiummohr geleitet, wird zu Bittermandelöl und Benzylalkohol reducirt (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 6, 128). Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von Benzoylchlorid mit Natriumamalgam soll, neben Benzylalkohol, krystallisirtes, bei 146° schmelzendes Dibenzoyl (Isobenzil) $(C_7H_5O)_2$ entstehen (BRIGEL, *A.* 135, 172). JENA (*A.* 155, 104) fand diese Angabe nicht bestätigt. KLINGER (*B.* 16, 955) erhielt bei dieser Reaktion Benzil und Isobenzil. Leitet man durch ein Gemenge von Benzoylchlorid und Natriumamalgam Salzgäuregas, so wird Benzylalkohol gebildet (LIPPMANN, *A.* 137, 252). Mit Bernsteinsäureester setzt sich Benzoylchlorid um in Benzoësäureester, Bernsteinsäureanhydrid und C_2H_5Cl (KRAUT, *A.* 137, 254). Bei der Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Benzol und Benzoylchlorid entstehen Benzoësäure und ein in Nadeln krystallisirender, bei 145—146° schmelzender Körper (ZINCKE, *B.* 6, 137). Mit Dimethylanilin liefert Benzoylchlorid das Diketon $(C_6H_5.CO)_2.C_6H_3.N(CH_3)_2$, in Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht aber Malachitgrün. — Verhalten von Benzoylchlorid gegen Kaliumamid — siehe Dibenzamid (S. 747); Verhalten gegen Cyanamid — s. Benzoylcyanamid (S. 749).

Verbindungen des Benzoylchlorids. Benzylchlorid giebt mit Chloraluminium eine krystallinische Verbindung. — Verhalten von Benzoylchlorid gegen Chlorzinn u. s. w.: CASSELMANN, *A.* 98, 235. — $C_7H_5OCl.TiCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 65° (BERTRAND, *Bl.* 34, 631).

Chlorbenzoylbittermandelöl s. Bittermandelöl.

Benzoylbromid $C_7H_5O.Br$. *Bildung.* Aus (3 Mol.) Benzoësäure und (2 Mol.) PBr_3 (CLAISEN, *B.* 14, 2473). Entsteht nicht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf KBr (CLAISEN) und auch nicht bei der Einwirkung von PCl_3Br_2 auf Benzoësäure (WICHELHAUS, *B.* 1, 80; GEUTHER, MICHAELIS, *J.* 1870, 685). $3C_7H_6O_2 + 3PCl_3Br_2 = 3C_7H_5OCl + 3HBr + 2POCl_3 + POBr_3$. — Erstarrt bei —24° zu einer prismatisch-krystallinischen Masse, die gegen 0° schmilzt. Siedep.: 218—219° (i. D.); spec. Gew. = 1,570 (CLAISEN). Raucht stark an der Luft. Bildet mit Aceton eine krystallinische Verbindung. Liefert mit Bittermandelöl eine krystallinisirte Verbindung. $POCl_3$ wirkt nach der Gleichung ein: $3C_7H_5OBr + POCl_3 = 3C_7H_5OCl + POBr_3$ (G., M.).

Benzoyljodid C_7H_5OJ. *Bildung.* Durch Erwärmen von Benzoylchlorid mit Jodkalium (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 266). — Blätterig-krystallinisch. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Benzoylnitrit $C_7H_5O.NO_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben m-Nitrobenzoëaldehyd, beim Uebergiefsen von 1 Vol. Bittermandelöl mit 20 Vol. Salpeterschwefelsäure (1 Vol. HNO_3, 2 Vol. H_2SO_4) (LIPPMANN, HAWLICZEK, *B.* 9, 1463). Bleibt beim Umkrystallides Produktes aus Alkohol in der Mutterlauge. Durch Schütteln mit Natriumdisulfit, womit sich nur m-Nitrobenzoëaldehyd verbindet, trennt man es von Letzterem. — Gelbes Oel. Zersetzt sich selbst bei der Destillation im Vakuum. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt.

Benzoylcyanid $C_8H_5NO = C_7H_5O.CN$. *Bildung.* Bei der Destillation von Cyanquecksilber mit Benzoylchlorid (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 267). Beim Erwärmen von Nitrosoacetophenon mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (CLAISEN, MANASSE, *B.* 20, 2196). $C_6H_5.CO.CH_2.NO = C_6H_5.CO.CN + H_2O$. — Erstarrt durch langsames Abkühlen zu grofsen, tafelförmigen Krystallen. Schmelzp.: 32—33° (HÜBNER, BUCHKA, *B.* 10, 480). Siedep.: 206—208° (KOLBE, *A.* 99, 63). Wird durch Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt. Zerfällt durch Alkalien in Blausäure (resp. Ameisensäure und Ammoniak) und Benzoësäure. Wird durch rauchende Salzsäure, in der Kälte, in Ammoniak und Benzoylameisensäure $C_7H_5O.CO_2H$ gespalten. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in Bittermandelöl über (KOLBE, *A.* 98, 347). Liefert mit NH_3 Benzamid und mit Anilin Benzanilid. Verhält sich auch gegen Hydroxylamin ganz wie Benzoylchlorid (AD. MÜLLER, *B.* 16, 1621). Zinkäthyl wirkt auf eine ätherische Benzoylcyanidlösung lebhaft ein und erzeugt Aethylphenylketon, $Zn(CN)_2$, Benzoësäure und wenig Benzcyanidin (FRANKLAND, LOUIS, *Soc.* 37, 742). Beim Eintragen von Salpeter in eine stark gekühlte

Lösung von Benzoylcyanid in Vitriolöl entstehen m-Nitrobenzoësäure und wenig Nitrobenzoylameisensäurenitril $C_6H_4(NO_2).CO.CN$ (THOMSON, *B.* 14, 1186).

Benzcyanidin $C_{24}H_{19}NO_3$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von Zinkäthyl in eine ätherische Lösung von Benzoylcyanid (FRANKLAND, LOUIS, *Soc.* 37, 742). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150°, NH_4Cl und Benzoësäure.

Benzoylrhodanid $C_8H_5NSO = C_7H_5O.SNC$. *Bildung.* Durch längeres Stehen von Benzoylchlorid mit Rhodanblei in der Kälte (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 300). Man zieht das Produkt mit Aether aus und destillirt den Rückstand im Vakuum. — Gelbe, stechend riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,197 bei 16°. In jedem Verhältniss mischbar mit CS_2, $CHCl_3$, Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Benzamid und COS. Verbindet sich direkt mit Alkoholen, NH_3 und Basen.

Polymeres Benzoylrhodanid. Benzoylrhodanid scheidet, bei längerem, Stehen ein gelbes Pulver ab, das bei 160° schmilzt (MIQUEL). Es verbindet sich mit primären Alkoholbasen und zerfällt durch Wasser bei 200° in NH_3, CO_2, H_2S und Benzoësäure.

Benzoësäureanhydrid $C_{14}H_{10}O_3 = (C_7H_5O)_2O$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und Natriumbenzoat (GERHARDT, *A.* 87, 73). Aus Natriumbenzoat und PCl_5 (WUNDER, *J.* 1854, 409); aus Natriumbenzoat und Chlorschwefel (HEINTZ, *J.* 1856, 464). Aus Benzoylchlorid und Baryt bei 150° (GAL, *A.* 128, 127). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit entwässertem Kaliumoxalat (GERHARDT) oder mit sublimirter Oxalsäure (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 15). $2C_7H_5OCl + K_2C_2O_4 = (C_7H_5O)_2O + 2KCl + CO + CO_2$. Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Essigsäureanhydrid auf 220° werden etwa 50% Benzoësäureanhydrid gebildet (ANSCHÜTZ). Beim Erwärmen von 1 Thl. Benzotrichlorid $C_6H_5.Cl_3$ mit 3 Thln. Vitriolöl (4,6% Wasser enthaltend) auf 30° (JENSSEN, *B.* 12, 1495). Aus Benzoylchlorid und Bleinitrat (LACHOWICZ, *B.* 17, 1282) — *Darstellung.* Man übergiefst Natriumbenzoat mit (1/5 Thl.) $POCl_3$, erhitzt die Masse, nach beendeter Reaktion, auf 150° und entfernt die Natronsalze durch Waschen mit schwacher Sodalösung. Das zurückbleibende Benzoësäureanhydrid wird destillirt (GERHARDT). — Man erwärmt 4 Thle. Benzoylchlorid mit 1 Thl. entwässerter Oxalsäure (ANSCHÜTZ).

Rhombische Prismen (BODEWIG, *J.* 1879, 676). Schmelzp.: 42° (G.); Siedep.: 360° (i. D.) (ANSCHÜTZ); spec. Gew. = 1,231—1,247 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Verbrennungswärme = 1556,185 Cal. (STOHMANN, RODATZ, HERZBERG, *J. pr.* [2] 36, 2). Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser; wird von kaltem Wasser sehr langsam angegriffen. Verbindet sich direkt mit 2 Atomen Brom, ohne HBr zu entwickeln; man bemerkt dabei den Geruch von Benzoylbromid, aber Brombenzoësäure wird nicht gleichzeitig gebildet (GAL, *A.* 125, 128). Zerfällt, beim Erhitzen im Salzsäurestrome, in Benzoylchlorid und Benzoësäure. Mit Schwefelwasserstoff entsteht so Benzoylsulfid $(C_7H_5O)_2S_2$ (MOSLING, *A.* 118, 303). Liefert mit Oxamid bei 200° Benzamid; mit Harnstoff entstehen bei 140—150° Benzamid, Benzoylharnstoff und Cyanursäure (GEUTHER, SCHEITZ, MARSH, *Z.* 1868, 302).

Gemischte Anhydride. Die gemischten Benzoëanhydride entstehen wie jene der Fettreihe. Sie sind nicht unzersetzt flüchtig und zerfallen bei der Destillation in zwei einfache Anhydride.

Essigbenzoësäureanhydrid $C_9H_8O_3 = C_2H_3O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Acetylchlorid und Natriumbenzoat (GERHARDT, *A.* 87, 81). Aus Benzoylchlorid und Natriumacetat (LOIR, *Bl.* 32, 168). — Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Zerfällt bei der Destillation in Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid. Zerfällt beim Einleiten von Salzsäuregas in Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäure und Benzoësäure. Beim Einleiten von Chlor werden hauptsächlich Acetylchlorid und Chlorbenzoësäure gebildet. Erhitzt man dabei auf 140—150°, so treten daneben noch Benzoylchlorid und Chloressigsäure auf (GREENE, *Bl.* 33, 426).

Bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Silberacetat erhielt LIMPRICHT (*A.* 135, 90) eine Verbindung (in nicht völlig reinem Zustande) von der Formel des Essigbenzoësäureanhydrides, die aber beim Stehen krystallisirte und dann bei 70° schmelzende Nadeln bildete. LIMPRICHT hält diese Verbindung für verschieden von Essigbenzoësäureanhydrid (?). $C_6H_5.CCl_3 + 3AgC_2H_3O_2 = C_6H_5.CO.O.C_2H_3O + (C_2H_3O)_2O + 3AgCl$. Der Körper zerfällt beim Destilliren in Essigsäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid.

Isovalerianbenzoësäureanhydrid $C_{12}H_{14}O_3 = C_5H_9O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und Kaliumisovalerianat (CHIOZZA, *A.* 84, 108). — Schweres Oel. Zerfällt beim Destilliren in Isovaleriansäureanhydrid und Benzoësäureanhydrid.

Oenanthbenzoësäureanhydrid $C_{14}H_{18}O_3 = C_7H_{13}O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und $K.C_7H_{13}O_2$ (MALERBA, *A.* 91, 102). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,043.

Pelargonbenzoësäureanhydrid $C_{16}H_{22}O_3 = C_9H_{17}O_2.C_7H_5O$ (CHIOZZA, *A.* 85, 231). — Oel, schwerer als Wasser. Erstarrt einige Grade unter 0°.

Myristinbenzoësäureanhydrid $C_{21}H_{32}O_3 = C_{14}H_{27}O_2.C_7H_5O$. Blättchen. Schmelzp.: 38° (MALERBA, *A.* 91, 104).

Stearinbenzoësäureanhydrid $C_{25}H_{40}O_3 = C_{18}H_{35}O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und $K.C_{18}H_{35}O_2$ (MALERBA). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 70°.

Angelikabenzoësäureanhydrid $C_{12}H_{12}O_3 = C_5H_7O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und $K.C_5H_7O_2$ (CHIOZZA, *A.* 86, 260). — Oelig.

Benzoylhyperoxyd $C_{14}H_{10}O_4 = (C_7H_5O)_2O_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von trockenem Baryumsuperoxydhydrat mit Benzoylchlorid (BRODIE, *J.* 1863, 316). Man zieht das Produkt mit Wasser aus, wäscht den Rückstand mit verdünnter Sodalösung und krystallisirt ihn aus CS_2 oder Aether um. Man erhält eine gröfsere Ausbeute, wenn man zum Benzoylchlorid erst Wasser und dann Baryumsuperoxydhydrat giebt (SONNENSCHEIN, *M.* 7, 522). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 103,5°. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in Aether und Benzol. Löslich in 39,5 Thln. CS_2 von 15°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Benzol auf 140°, in CO_2, Diphenylbenzoat und etwas Diphenyl (LIPPMANN, *M.* 7, 522). Beim Erhitzen mit Toluol entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{12}$ und ebenso mit m-Xylol ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{16}$. Zerfällt beim Kochen mit Kali in Sauerstoff und Kaliumbenzoat. Amylen, mit einer ätherischen Hyperoxydlösung auf 100° erhitzt, liefert ein schweres, nicht unzersetzt flüchtiges Oel, das von koncentrirter Kalilauge in Benzoësäure und Diamylenoxyd $C_{10}H_{20}O$ zerlegt wird (LIPPMANN, *M.* 5, 562).

Benzamid $C_7H_7NO = C_7H_5O.NH_2$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und Ammoniak (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 3, 268). Beim Kochen von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und Wasser (FEHLING, *A.* 28, 48; SCHWARZ, *A.* 75, 195). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Rhodanammonium (KEKULÉ, *B.* 6, 113). Beim Versetzen von Benzonitril mit einer alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung (RADZISZEWSKY, *B.* 18, 355). — *Darstellung.* Man reibt Benzoylchlorid mit festem Ammoniumcarbonat zusammen, wäscht das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt es aus siedendem Wasser oder Alkohol um (GERHARDT, *Grh.* 3, 268). — Man erhitzt gleiche Moleküle Benzoësäure und Rhodanammonium auf 150—170° und wäscht den Rückstand mit Ammoniak (KEKULÉ). — Monokline Tafeln (KLEIN, *A.* 166, 185). Schmelzp.: 128° (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785). Spec. Gew. = 1,341 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Destillirt unter geringer Zersetzung (Bildung von Benzonitril). Elektrisches Leitungsvermögen: BARTOLI, *G.* 15, 400. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, besonders ammoniakhaltigem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in kochendem Benzol, sehr wenig in kaltem (FILETI, *G.* 16, 282). Durch wasserentziehende Mittel (P_2O_5, P_2S_5, H_2SO_4 u. s. w.) geht Benzamid leicht in Benzonitril $C_6H_5.CN$ über; ebenso beim Erhitzen mit Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid und beim Behandeln mit Cyanurchlorid (SENIER, *B.* 19, 311). $C_3N_3Cl_3 + 3C_7H_5O.NH_2 = 3C_7H_5N + (CNOH)_3 + 3HCl$. Aethylnitrit erzeugt bei 120° Benzoësäureester (MEYER, STÜBER, *A.* 165, 186). $C_7H_5O.NH_2 + C_2H_5.NO_2 = C_7H_5O_2.C_2H_5 + N_2 + H_2O$. Wird in ätherischer Lösung von Salzsäure und Natriumamalgam zu Benzylalkohol reducirt (GUARESCHI, *B.* 6, 1462). Zerfällt, beim Kochen mit Phenol, in Ammoniak und Phenylbenzoat (GUARESCHI, *A.* 171, 141). Bildet mit Brom eine unbeständige Verbindung. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 120° entsteht m-Brombenzoësäure (FRIEDBURG, *A.* 158, 26; vgl. REINECKE, *Z.* 1866, 367). PCl_5 bewirkt in der Hitze eine Spaltung in Benzonitril und Wasser. Lässt man die Einwirkung bei niederer Temperatur vor sich gehen, so entsteht ein intermediäres, krystallisirtes, phosphorhaltiges Produkt. Dasselbe ist äufserst unbeständig und stöfst an der Luft Salzsäure aus (WALLACH, *A.* 184, 19). Mit CO_2Cl_2 entstehen bei 160—170° NH_4Cl, CO_2, Benzonitril, Kyaphenin und Dibenzoylharnstoff (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 35). $CSCl_2$ erzeugt Benzonitril, HCl, COS (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 107). — Verhalten gegen HCl s. Dibenzamid.

Salze des Benzamids. $C_7H_7NO.HCl = C_6H_5.C(NH_2)(OH)Cl$ (?). *Bildung.* Beim Lösen von Benzamid in erwärmter koncentrirter Salzsäure (DESSAIGNES, *A.* 82, 234). Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge gleicher Moleküle Benzonitril und Wasser (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1897) oder von Benzonitril, Essigsäure und Wasser (P., K., *B.* 11, 10). — Lange Prismen. Verliert an der Luft rasch alle Säure. — $3C_7H_7NO.2HCl$. Wurde beim Erwärmen von Benzamid mit Chlorameisensäureäthylester erhalten (E. MEYER, *J. pr.* [2] 30, 122). Nadeln. Schmelzp.: 178°. Löslich in Benzol und Alkohol. — $(C_7H_6NO)_2Hg$. Blätter (aus Alkohol) (DESSAIGNES). Schmelzp.: 222—224° (OPPENHEIM, *B.* 6, 1392). CS_2 wirkt schon bei niederer Temperatur ein und erzeugt Benzamid, Benzonitril, HgS und COS.

Bromid $C_7H_5O.NH_2.Br_2$. *Bildung.* Beim Verdunsten einer Lösung von Benzamid in Brom, in der Kälte (LAURENT, *Gm.* 6, 115). Rubinrothe Krystalle. Zersetzt sich allmählich an der Luft und mit Wasser. NH_3 scheidet sofort Benzamid ab.

Phenyldibromacetamid $C_6H_5.CBr_2.NH_2$ s. Benzonitril.

Benzoylchloramid $C_7H_6ClNO = C_7H_5O.NHCl$. *Bildung.* Man versetzt eine kalte,

wässerige Lösung von Benzamid mit Essigsäure, giebt etwas koncentrirte Chlorkalklösung hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die abgegossene wässerige Lösung wird wieder mit etwas Chlorkalklösung versetzt, mit Aether ausgeschüttelt u. s. w. Die ätherischen Lösungen werden verdunstet, der Rückstand abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt (BENDER, *B.* 19, 2274). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 116°.

Alkylderivate des Benzamids.

Methylbenzamid $C_8H_9NO = NH(CH_3).C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und wässerigem Methylamin (ROMBURGH, *R.* 4, 388). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Aceton, wenig in Ligroïn. Liefert mit höchst koncentrirter Salpetersäure ein bei 170° schmelzendes Nitroderivat $NH(CH_3)C_7H_4(NO_2)O$ (ROMBURGH).

Dimethylbenzamid $C_9H_{11}NO = (CH_3)_2.N.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und Dimethylamin, bei Gegenwart von Aether (HALLMANN, *B.* 9, 846). — Krystalle. Schmelzp.: 41—42°; Siedep.: 255—257°. In Wasser leicht löslich. Liefert mit höchst koncentrirter Salpetersäure Dimethylnitrobenzamid $C_6H_4(NO_2).CO.N(CH_3)_2$ (ROMBURGH, *R.* 4, 385). Flüssiges Chlorkohlenoxyd wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Dimethylbenzamid ein und bildet Dimethylbenzamidchlorid. $(CH_3)_2.N(CO.C_6H_5) + COCl_2 = (CH_3)_2N(CCl_2.C_6H_5) + CO_2$. Dieses **Dimethylbenzamidchlorid** $(CH_3)_2.N.C_7H_5Cl_2$ bildet äufserst zerfliefsliche Krystalle, die bei 36° schmelzen. Es wird von kaltem Wasser glatt zersetzt in Salzsäure und Dimethylbenzamid.

Aethylbenzamid $C_9H_{11}NO = NH(C_2H_5).C_7H_5O$. *Bildung.* Aus $C_7H_5O.Cl$ und wässeriger Aethylaminlösung (ROMBURGH, *R.* 4, 390). Aus Aethylcarbaminsäurechlorid $NH(C_2H_5).COCl$, Benzol und $AlCl_3$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *B.* 20, 120). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 67°; Siedep.: 258—260° (G., SCH.). Schmelzp.: 68 bis 69° (R.). Schwer löslich in heifsem Wasser.

Diäthylbenzamid $C_{11}H_{15}NO = (C_2H_5)_2N.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und Diäthylamin (HALLMANN). — Flüssig. Siedep.: 280—282° (kor.). Spec. Gew. = 1,019 bei 15° (ROMBURGH, *R.* 4, 387). Mit Wasser nicht mischbar. Löst sich in Salzsäure, wird aber daraus durch Wasser gefällt. Liefert mit höchst konc. HNO_3 ein Nitroderivat $C_6H_4(NO_2).CO.N(C_2H_5)_2$ (R.).

Camphylbenzamid $C_{17}H_{23}NO = NH(C_{10}H_{17}).C_7H_5O$. Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75—77° (GOLDSCHMIDT, SCHULHOF, *B.* 19, 711).

Aethylendibenzamid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und Aethylendiamin (HOFMANN, *B.* 5, 246). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 249° (KRAUT, Y. SCHWARTZ, *A.* 223, 43). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 17° 0,074 Thle. und bei 22° 0,076 Thle. (K., SCHW.). Unlöslich in Wasser. Zerfällt nicht durch Erhitzen mit Wasser, wohl aber beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in Aethylendiamin und Benzoësäure.

Benzoylamidoäthyl-o-Nitrophenyläther $C_{15}H_{14}N_2O_4 = NH(C_7H_5O).CH_2.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Amidoäthylnitrophenyläther $NH_2.C_2H_4O.C_6H_4(NO_2)$ und Benzoylchlorid, neben dem Dibenzoylderivat (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 24, 249). Man wäscht das Produkt mit verdünnter Sodalösung und behandelt es dann mit Alkohol, in welchem sich das Monobenzoylderivat leichter löst. — Orangegelbe, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 94—95°. Indifferent. Giebt mit Zinn und Salzsäure

Anhydrobenzamidoäthyl-o-Amidophenyläther $C_{15}H_{14}N_2O = C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}N.C_2H_4\\NH.C_6H_4\end{matrix}\right\rangle O$.

Schwach violett gefärbte, glänzende Schuppen. Schmelzp.: 149—151° (WEDDIGE). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Starke Base. Die Lösung des Sulfates wird durch Eisenchlorid oder Kaliumchromat kirschroth gefärbt.

Dibenzoylamidoäthyl-o-Nitrophenyläther $C_{22}H_{18}N_2O_5 = N(C_7H_5O)_2.C_2H_4.O.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Siehe Benzoylamidoäthyl-o-Nitrophenyläther (WEDDIGE). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 121—122°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol; in Aether und Benzol schwerer löslich als das Monobenzoylderivat.

Benzoylanilid $C_{13}H_{11}NO = C_6H_5.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und Anilin (GERHARDT, *A.* 60, 311). Bei der Destillation von Dibenzhydroxamsäure $N(C_7H_5O)_2(OH)$ (LOSSEN, *A.* 175, 310). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Phenylcarbimid mit $AlCl_3$ (LEUCKART, *B.* 18, 873). $C_6H_5.N.CO + C_6H_6 = NH(C_6H_5).CO.C_6H_5$. Beim Erwärmen von 1 Thl. Diphenylketoxim $(C_6H_5)_2.C{:}N.OH$ mit 5 Thln. Vitriolöl auf 100° (BECKMANN, *B.* 20, 1508). — *Darstellung.* Man kocht im Kolben äquivalente Mengen Benzoësäure und Anilin, so lange noch Wasser gebildet wird, giefst den flüssigen Kolbeninhalt aus und wäscht ihn, nach dem Pulvern, nach einander mit verdünnter, kalter Salzsäure, Wasser, schwacher Sodalösung und nochmals mit Wasser. Das Produkt wird dann aus Alkohol umkrystallisirt (HÜBNER, *A.* 208, 291). — Blättchen. Schmelzp.: 158° (FRANKLAND, LOUIS, *Soc.* 37, 745), 160—161° (WALLACH, HOFFMANN, *A.* 184, 80); 163° (HÜBNER). Spec. Gew. = 1,306

bis 1,321 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer in Aether. Giebt beim Nitriren die Benzoylderivate von p- und o-Nitranilin. PCl_5 wirkt bei gelindem Erwärmen auf Benzanilid ein und erzeugt erst das Amidchlorid $C_{13}H_{11}Cl_2N$ und dann das Imidchlorid $C_{13}H_{10}ClN$. Benzanilid geht, beim Kochen mit Schwefel, in die Anhydrobase $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{S}>C.C_6H_5$ über. Mit Benzoylchlorid liefert Benzanilid: Dibenzanilid; Jodcyan erzeugt Benzjodanilid. Mit Phenylcarbimid entsteht bei 200° Diphenylbenzenylamidin $C_7H_6.N_2H(C_6H_5)_2$.

Benzanilidimidchlorid $C_{13}H_{10}ClN = C_6H_5.CCl:N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Benzanilid und PCl_5 (WALLACH, *A.* 184, 79; vgl. GERHARDT, *A.* 108, 217). I. $C_6H_5.CO.NH(C_6H_5) + PCl_5 = C_6H_5.CCl_2.NH(C_6H_5) + POCl_3$. — II. $C_6H_5.CCl_2.NH(C_6H_5) = C_6H_5.CCl:N(C_6H_5) + HCl$. Beim Behandeln von Diphenylacetoxim mit PCl_5 (BECKMANN, *B.* 19, 989). $(C_6H_5)_2.C:N.OH + PCl_5 = C_{13}H_{10}ClN + POCl_3 + HCl$. — Benzanilidimidchlorid, von $POCl_3$ durch Erhitzen im Vakuum befreit, krystallisirt aus Ligroïn in grofsen Blättern. Schmelzp.: 39—40°. Siedet unzersetzt bei 310°. Zerfällt langsam mit Wasser, rascher durch Alkohol, in HCl und Benzanilid. Beim Zusammenbringen mit Phenol entsteht zunächst ein Imidoäther $C_6H_5.C(OC_6H_5):N.C_6H_5$, der aber durch Wasser sehr leicht zerfällt in Anilin, Phenylbenzoat, Phenol und s-Diphenylbenzamidin $C_6H_5.C(NH.C_6H_5):N.C_6H_5$ (WALLACH, LIEBMANN, *B.* 13, 510). Liefert mit Natriummalonsäureester Anilbenzenylmalonsäureester (s. Benzylmalonsäure $C_{10}H_{10}O_4$) und Dianilbenzenylmalonsäureester (s. Dibenzylmalonsäure $C_{17}H_{16}O_4$).

Benzanilid und Bernsteinsäurechlorid wirken aufeinander ein unter Bildung des salzsauren Salzes einer **Base** $C_{42}H_{36}N_4$ (FRERICHS, *B.* 10, 1720). Die Base krystallisirt, schmilzt bei 217°. Ihre Salze lösen sich in Alkohol, aber nicht in Wasser.

Benzoylchloranilid $C_{13}H_{10}ClNO = C_7H_5O.NH.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Aus (p-?)Chloranilin und Benzoylchlorid (ENGELHARDT, *J.* 1855, 541). — Sechsseitige Tafeln (aus Weingeist).

Benzoyl-p-Bromanilid $C_{13}H_{10}BrNO = C_7H_5O.NH.C_6H_4Br$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 Atomen) Brom in eine eisessigsaure Lösung von Benzanilid (MEINECKE, *B.* 8, 564). — Grofse, dünne Tafeln. Schmelzp.: 202°.

Benzoyldibromanilid $C_{13}H_9Br_2NO = C_7H_5O.NH.C_6H_3Br_2$. *Darstellung.* Durch Bromiren von Benzanilid. — Schmelzp.: 134° (HÜBNER, *B.* 10, 1710).

Benzoyljodanilid $C_{13}H_{10}JNO = C_7H_5O.NH.C_6H_4J$. 1. *Bildung.* Aus Jodanilin (Schmelzp.: 83°) und Benzoylchlorid (HÜBNER, *B.* 10, 1717). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 180°.

2. Aus Benzanilid und Jodcyan (HÜBNER, *B.* 10, 1718). — Blättchen. Schmelzp.: 210°.

Benzoyldijodanilid $C_{13}H_9J_2NO = C_7H_5O.NH.C_6H_3J_2$. *Bildung.* Aus Dijodanilin (Schmelzp.: 96°) und Benzoylchlorid (RUDOLPH, *B.* 11, 81). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 181°.

Benzoylnitranilide $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_7H_5O.NH(C_6H_4.NO_2)$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Entsteht, neben dem p- und m-Derivat, beim Nitriren von Benzanilid (HÜBNER, *A.* 208, 292). — *Darstellung.* In 100 g, auf 4—6° abgekühlte, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) werden allmählich 10 g Benzanilid eingetragen, die Lösung sogleich in 500 ccm Wasser gegossen und der mit Wasser gewaschene Niederschlag, nach dem Trocknen, mit kaltem Benzol zu einem sehr dünnen Brei angerieben. Nach kurzem Stehen wird die Lösung, welche nur o-Nitranilid gelöst enthält, abfiltrirt. Etwa gebildetes m-Nitranilid bleibt beim p-Derivat. Auch durch kaltes Chloroform kann das o-Derivat vom p-Derivat getrennt werden. Beide Derivate werden dann aus Alkohol umkrystallisirt (HÜBNER). — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 94°. Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kochendem, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aether. Zerfällt durch kochende Kalilauge in Benzoësäure und o-Nitranilin. Liefert mit Sn und HCl die Anhydrobase $C_{13}H_{10}N_2$.

2. m-Derivat. *Bildung.* Wurde beim Nitriren von Benzanilid nur einmal in gröfserer Menge erhalten (HÜBNER, MEARS, *A.* 208, 296). Aus m-Nitranilin und Benzoylchlorid (BELL, *B.* 7, 498). — Blätter (aus Isoamylalkohol). Schmelzp.: 155,5° (HÜBNER, MEARS). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether. Giebt bei weiterem Nitriren drei Trinitroderivate $C_{13}H_8(NO_2)_3NO$, mit den Schmelzp.: 178°, 202°, 212° (SCHWARZ, *B.* 10, 1708).

3. p-Derivat. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzanilid (s. das o-Derivat). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 199° (HÜBNER). Unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in heifsem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Chloroform.

Benzoylbromnitranilid $C_{13}H_9BrN_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_6H_3Br(NO_2)$. 1. Benzoë-o-Brom-p-Nitranilid. *Bildung.* Beim Bromiren von Benzoyl-p-Nitranilid (JOHNSON,

B. 10, 1709). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 160°. Giebt mit Kali o-Brom-p-Nitranilin (Schmelzp.: 104,5°).

2. Benzoyl-p-Brom-o-Nitranilid. *Bildung.* Beim Bromiren von Benzoyl-o-Nitranilid (Johnson, *B.* 10, 1710). Entsteht, neben dem Dinitroderivat, aus Benzoyl-p-Bromanilid und rauchender Salpetersäure (Meinecke, *B.* 8, 564). Man trennt beide Verbindungen durch Chloroform, worin das Dinitroderivat weniger löslich ist. Kleine, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 137—138°. Giebt mit Kali p-Brom-o-Nitranilin (Schmelzp.: 112°) und beim Behandeln mit Sn und HCl die Anhydrobase $C_{13}H_9BrN_2$.

Benzoyl-p-Bromdinitranilid $C_{13}H_8BrN_3O_5 = C_7H_5O.NH.C_6H_2Br(NO_2)_2$. 1. Beim Nitriren von Benzoyl-p-Brom-o-Nitranilid; beim Eintragen von Benzoyldibromanilid in rauchende Salpetersäure (Johnson, *B.* 10, 1710). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 221°.

2. Beim Nitriren von Benzoyl-p-Bromanilid (siehe Benzoyl-p-Brom-o-Nitranilid) (Meinecke). — Schmelzp.: 195—196°.

Benzoyldibromnitranilid $C_{13}H_8Br_2N_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_6H_2Br_2(NO_2)$. *Bildung.* Beim Bromiren von Benzoyl-o-Nitranilid (Johnson, *B.* 10, 1710). — Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 194—195°.

Methylbenzoylanilid $C_{14}H_{13}NO = C_7H_5O.N(CH_3)C_6H_5$. *Bildung.* Aus Methylanilin und Benzoylchlorid (Hepp, *B.* 10, 329). Aus Dimethylanilin und Benzoylchlorid bei 190° (O. Hess, *B.* 18, 685). — Monokline Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59° (Hepp), 63° (Hess). Siedep.: 315—330°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Liefert mit Vitriolöl und Salpeter ein bei 136° schmelzendes **Nitroderivat** $C_{14}H_{12}(NO_2)NO$, das aus Ligroïn + Benzol in gelben, triklinen Säulen krystallisirt (Hess).

Aethylbenzoylanilid $C_{15}H_{15}NO = C_7H_5O.N(C_2H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Aus Diäthylanilin und Benzoylchlorid bei 200° (O. Hess, *B.* 18, 687). — Grofse Krystalle (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 60°; Siedep.: 260° bei 620 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

Aethylendibenzoylanilid $C_{28}H_{24}N_2O_2 = C_2H_4(NC_6H_5,C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Aethylendianilid und Benzoylchlorid (Grétillat, *J.* 1873, 698). — Verbindet sich nicht mit Säuren.

Diphenylbenzamid $C_{19}H_{15}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Diphenylamin und Benzoylchlorid (Hofmann, *A.* 132, 166). Beim Erhitzen von Benzenylisodiphenylamin mit schwacher Salzsäure auf 180° (Bernthsen, *A.* 192, 13). $C_6H_5.C(NH)(C_6H_5)_2 + H_2O = C_7H_5O.N(C_6H_5)_2 + NH_3$. Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in eine erwärmte Lösung von Diphenylcarbaminchlorid $N(C_6H_5)_2.COCl$ in Benzol (Lellmann, Bonhöffer, *B.* 20, 2119). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176,5—177° (Bernthsen.); 180° (Claus, *B.* 14, 2368). Wenig löslich in Alkohol, Aether und kaltem Wasser. Wird von PCl_5 erst bei 140° angegriffen, unter Bildung von Dichlordiphenylbenzamid $(C_6H_4Cl)_2.N.C_7H_5O$. Lässt man PCl_5 und Diphenylbenzamid, in $CHCl_3$ gelöst, auf einander wirken, so scheiden sich gelbe Krystalle eines sehr unbeständigen Additionsproduktes $C_{19}H_{15}NO.5PCl_5$ (?) aus, das durch Wasser heftig zerlegt wird (Claus, *B.* 14, 2369; 15, 1287). Diphenylbenzamid liefert beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ die Base $C_{19}H_{13}N$.

Dichlordiphenylbenzamid $C_{19}H_{13}ClNO = C_7H_5O.N(C_6H_4Cl)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorgas in eine erwärmte Lösung von Diphenylbenzamid in $CHCl_3$ (Claus, Schaare, *B.* 15, 1285). Beim Erwärmen von Diphenylbenzamid mit überschüssigem PCl_5 auf 140° (Claus, *B.* 14, 2368; 15, 1285). — Nadeln aus Alkohol). Schmelzp.: 153°. Wird durch Kochen mit wässerigen Alkalien nicht verändert. Wird von alkoholischem Kali bei 160° zerlegt in Benzoësäure und Dichlordiphenylamin $NH(C_6H_4Cl)_2$ (Schmelzp.: 80°).

Dibromdiphenylbenzamid $C_{19}H_{13}Br_2NO = C_7H_5O.N(C_6H_4Br)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Diphenylbenzamid mit (2 Mol.) Brom (Lellmann, *B.* 15, 830). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von alkoholischem Kali in Benzoësäure und Dibromdiphenylamin zerlegt.

p-Nitrodiphenylbenzamid $C_{19}H_{14}N_2O_3 = C_7H_5O.N(C_6H_5)C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Diphenylbenzamid und koncentrirter Salpetersäure, in der Kälte (Hofmann, *A.* 132, 166). — *Darstellung.* In eine abgekühlte Lösung von 10 g Diphenylbenzamid in 100 g Eisessig lässt man 50 g rauchende Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) tropfen und fällt nach einiger Zeit mit Wasser. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (Lellmann, *B.* 15, 826). — Citronengelbe Prismen. Schmelzp.: 129° (L.). Schwer löslich in Ligroïn, leichter in Alkohol und Eisessig, zerfliefslich in Benzol. Zerfällt, durch alkoholisches Natron, in Benzoësäure und p-Nitrodiphenylamin.

Dinitrodiphenylbenzamide $C_{19}H_{13}N_3O_5 = C_7H_5O.N(C_6H_4.NO_2)_2$. 1. o-Dinitrodiphenylbenzamid. *Bildung.* Entsteht, neben gleich viel der p-Verbindung, beim

Eintragen von Diphenylbenzamid in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (LELLMANN, *B.* 15, 827; vgl. HOFMANN, *A.* 132, 166). Kaltes Benzol entzieht dem Gemenge die o-Verbindung. — Wurde bis jetzt nicht rein erhalten. Wird von alkoholischem Kali in Benzoësäure und o-Dinitrodiphenylamin zerlegt.

2. p-Dinitrodiphenylbenzamid. *Bildung* und *Darstellung*. Siehe die o-Verbindung (LELLMANN). — Monokline, gelbe Krystalle (aus heifsem Benzol). Schmelzp.: 224°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol. Wird von alkoholischem Kali in Benzoësäure und p-Dinitrodiphenylamin gespalten.

Benzoyltoluide $C_{14}H_{13}NO = C_7H_5O.NH.C_6H_4.CH_3$. 1. o-Toluid. *Bildung*. Aus o-Toluidin und Benzoylchlorid (BRÜCKNER, *A.* 205, 130). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 142—143°. Etwas löslich in heifsem Wasser, gar nicht in kaltem. Wird von $KMnO_4$ zu Benzoylamidobenzoësäure oxydirt.

Benzoyltoluidimidchlorid $C_{14}H_{12}ClN = C_6H_5.CCl:N.C_6H_4.CH_3$. *Bildung*. Aus Benzoyl-o-Toluid und PCl_5 (JUST, *B.* 19, 982). — Krystallisirt schwer. Verhält sich ganz wie das isomere p-Derivat.

2. m-Toluid. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 125° (JUST, *B.* 19, 983). Giebt mit PCl_5 das **Imidchlorid** $C_6H_5.CCl:N.C_7H_7$.

3. p-Toluid. *Bildung*. Aus p-Toluidin und Benzoylchlorid (JAILLARD, *Z.* 1865, 440). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 155° (HÜBNER, *A.* 208, 310); 158° (WALLACH, *A.* 214, 217). Siedep.: 232° (J.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (und Aether?). Liefert bei der Oxydation Benzoylamidobenzoësäure.

Benzoyltoluidimidchlorid $C_{14}H_{12}ClN = C_6H_5.CCl:N.C_7H_7$. *Bildung*. Aus p-Benzoyltoluid und PCl_5 wie bei Benzanilidimidchlorid (JUST, *B.* 19, 980). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 52°. Verhalten wie bei Benzanilidimidchlorid.

Benzoyltrichlortoluid $C_{14}H_{10}Cl_3NO = C_7H_5O.NH(C_6HCl_3.CH_3)$. *Bildung*. Aus Benzoylchlorid und Trichlor-m-Toluidin (Schmelzp.: 91°) (SCHULTZ, *A.* 187, 279). — Nadeln. Schmelzp.: 213°. Schwer löslich in heifsem Alkohol.

Benzoylnitrotoluide $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_7H_5O.NH[C_6H_3(NO_2).CH_3]$. 1. o-Nitro-o-Toluid. *Bildung*. Aus (v-)o-Nitrotoluidin (Schmelzp.: 94,5°) und Benzoylchlorid (CUNERTH, *A.* 172, 224). — Gelbliche, kurze Nadeln. Schmelzp.: 145—146° (C.); 167 bis 167,5° (BERNTHSEN, *B.* 15, 3018). Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, sehr wenig in heifsem Wasser (ULLMANN, *B.* 17, 1959).

2. m-Nitro-m-Toluid. *Bildung*. Aus m-Nitro-m-Toluidin und Benzoylchlorid (STÄDEL, *A.* 217, 200). — Schmelzp.: 177°.

3. o-Nitro-p-Toluid. *Bildung*. Aus o-Nitro-p-Toluidin und Benzoylchlorid (BELL, *B.* 7, 1504). Hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 172° (BELL; BERNTHSEN, *B.* 15, 3017); 168° (CUNERTH, *A.* 172, 228). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

4. m-Nitro-p-Toluid. *Bildung*. Entsteht, neben dem Dinitroderivat, beim Eintragen von Benzoyl-p-Toluid in sehr kalte, rauchende Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 208, 311). Beim Krystallisiren des Produktes aus kalihaltigem Alkohol bleibt die Dinitroverbindung gelöst. — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 143°. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol; leicht löslich in Eisessig und in siedendem Alkohol. Liefert mit HCl bei 200° m-Nitro-p-Toluidin.

Benzoyldinitrotoluide $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_7H_5O.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CH_3$. 1. m-Dinitro-p-Toluid ($CH_3 : NH : NO_2 : NO_2 = 1:4:3:5$). *Bildung*. Beim Eintragen von Benz-p-Toluid in kalte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (HÜBNER, *A.* 222, 73; vgl. *A.* 208, 312). — Dünne, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, leicht in Benzol, Eisessig und in verdünnter, kochender Sodalösung, und noch leichter in alkalihaltigem Alkohol. Giebt mit alkoholischem Kali Dinitro-p-Toluidin (Schmelzp.: 168°).

2. Durch Eintragen von Benzoyl-o-Nitro-p-Toluid in kalte, rauchende Salpetersäure (CUNERTH, *A.* 172, 229). — Flache, rhombische Säulen. Schmelzp.: 203°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Benzoylphenyltoluid $C_{20}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)$. *Bildung*. Aus Phenyltoluidin und Benzoylchlorid (HOFMANN, *A.* 132, 293). — Krystalle. Geht beim Uebergiefsen mit gewöhnlicher, starker Salpetersäure in das **Dinitroderivat** $C_7H_5O.N(C_6H_4.NO_2)(C_7H_6.NO_2)$ über, das aus Alkohol in kleinen, gelbrothen Nadeln krystallisirt. Durch alkoholisches Natron wird dasselbe in Benzoësäure und Dinitrophenyltoluidin gespalten.

Benzoylditoluid $C_{21}H_{19}NO = C_7H_5O.N(CH_3.C_6H_4)_2$. *Bildung*. Aus Ditolylamin und $C_7H_5O.Cl$ (GERBER, *B.* 6, 446). — Trikline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1880, 541). Schmelzp.: 125°.

Benzoyl-o-Nitro-p-Ditoluid $C_{21}H_{18}N_2O_3 = C_7H_5O.N(C_7H_7)[C_6H_4(NO_2).CH_3]$. *Darstellung.* In eine Lösung von 3 g Benzoyl-p-Ditoluid in 40 g Eisessig lässt man, unter Abkühlung, ein Gemisch von 20 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) und dem gleichen Volumen Eisessig eintropfen und fällt nach einiger Zeit mit Wasser. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (Lellmann, *B.* 15, 831). — Strahlig vereinte, gelbe Prismen. Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von alkoholischem Kali in Benzoësäure und o-Nitroditolylamin zerlegt. Wird von Zinn und Salzsäure in das Amidin $C_{21}H_{18}N_2$ übergeführt.

Benzoyl-p-Dinitro-p-Ditoluid $C_{21}H_{17}N_3O_5 = C_7H_5O.N[C_6H_4(NO_2).CH_3]_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Benzoyl-p-Ditoluid in rauchender Salpetersäure (Lellmann). — Wird von alkoholischem Kali in Benzoësäure und Dinitro-p-Ditolylamin zerlegt.

Benzoylbenzylanilid $C_{20}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Benzylanilin und Benzoylchlorid (Fleischer, *A.* 138, 229). — Sechsseitige, monokline Säulen. Schmelzp.: 104°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Benzoyl-o-Nitrobenzylanilid $C_{20}H_{16}N_2O_3 = C_7H_5O.N(C_6H_5).CH_2.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Aus Phenyl-o-Nitrobenzylamin und Benzoësäureanhydrid bei 120° (Lellmann, Stickel, *B.* 19, 1608). Man löst das Produkt in $CHCl_3$ und schüttelt die Lösung mit Natron, verdunstet dann die Chloroformlösung und behandelt den Rückstand mit Alkohol. — Krystalle. Schmelzp.: 101°. Leicht löslich in $CHCl_3$, weniger in Alkohol, Aether und Eisessig; schwer in Ligroïn. Wird von Sn + HCl in das Amidin $C_{20}H_{16}N_2$ umgewandelt.

Benzoylamidoäthylbenzole $C_{15}H_{15}NO = C_7H_5O.NH_2.C_6H_4.C_2H_5$. 1. o-Derivat. Kleine, glänzende Blättchen. Schmelzp.: 147° (Nordmann, *B.* 17, 2802).

2. p-Derivat. Breite, lange Nadeln. Schmelzp.: 151° (Nordmann, *B.* 17, 2802). In Alkohol etwas weniger löslich als das o-Derivat.

Benzoyl-m-Xylide $C_{15}H_{15}NO = C_7H_5O.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. 1. α-Benzoylxylid. *Bildung.* Aus (a-)m-Xylidin und Benzoylchlorid (Hübner, *A.* 208, 319). — Nadeln. Schmelzp.: 192°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol. Beim Kochen mit starker Salpetersäure entsteht daraus das **Nitroderivat** $(CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).NH(C_7H_5O)$, das aus Alkohol in kurzen, derben Nadeln krystallisirt, bei 184,5° schmilzt und von Zinn und Eisessig in Benzenylxylenamidin $C_7H_5.N_2H(C_8H_8)$ übergeführt wird. Dieses Nitroderivat ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol (Hübner).

2. β-Benzoylxylid. *Bildung.* Aus käuflichem Xylidin und Benzoylchlorid (Hübner, *A.* 208, 322). — Nadeln. Schmelzp.: 140°. Giebt beim Nitriren **Benzoylnitroxylid** $(CH_3)_2C_6H_2(NO_2).NH(C_7H_5O)$, das in Nadeln krystallisirt, bei 178° schmilzt und durch Reduktion in ein Amidin $C_{15}H_{14}N_2$ übergeht.

Benzoylamidopropylbenzol $C_{16}H_{17}NO = C_3H_7.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus p-Amidopropylbenzol und Benzoylchlorid (Louis, *B.* 16, 108). — Glasglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylamidoisopropylbenzol $C_{16}H_{17}NO = C_3H_7.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus p-Amidoisopropylbenzol (Siedep.: 216—218°) und Benzoylchlorid (Louis, *B.* 16, 113). — Glasglänzende Blättchen (aus Alkohol). Fängt bei 104° an zusammen zu sintern und schmilzt bei 114—115°. Reichlich löslich in warmem Alkohol und Aether.

Benzoylnitrocumidid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_6H_3(NO_2).C_3H_7$. *Bildung.* Aus Nitrocumidin (aus Dinitrocumol) und Benzoylchlorid (Cahours, *J.* 1847/48, 663). — Nadeln (aus Alkohol).

Benzoylmesidid $C_{16}H_{17}NO = C_7H_5O.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 204° (Schack, *B.* 10, 1711). — Liefert beim Nitriren, neben einem bei 300° schmelzendem **Trinitroderivat,** das **Mononitroderivat** $C_7H_5O.NH[C_6H(NO_2)(CH_3)_3]$. Dieses bildet farblose Krystalle; Schmelzp.: 168,5°. Zerfällt beim Spalten in Benzoësäure und Nitromesidin.

Benzoylcarvakrylamin $C_{17}H_{19}NO = C_7H_5O.NH.C_{10}H_{13}$. Flache, glänzende Rhomben (aus Benzol). Schmelzp.: 102° (Lloyd, *B.* 20, 1263). Löslich in Aether und Benzol, leicht in heifsem Alkohol.

Benzoylisocymidid $C_{17}H_{19}NO = C_{10}H_{13}.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus m-Isocymidin und Benzoylchlorid (Kelbe, Warth, *A.* 221, 167). — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Schwer löslich in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Wird von verdünnter HNO_3 zu Benzoylamidotoluylsäure oxydirt.

Benzoylnitroisocymid $C_{17}H_{18}N_2O_3 = C_{10}H_{12}(NO_2).NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzoylisocymidid in kalte, rauchende Salpetersäure (Kelbe, Warth). — Feine, gelbliche, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177°. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol. Wird durch Erhitzen mit konc. HCl auf 140° nicht verseift.

Benzoylamidoisoamylbenzol $C_{18}H_{21}NO = C_7H_5O.NH.C_6H_4.C_5H_{11}$. *Darstellung.* Aus Amidoisoamylbenzol (aus Anilinchlorzink und Isoamylalkohol bereitet) und Benzoyl-

chlorid (CALM, *B.* 15, 1645). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 148,5° (LLOYD, *B.* 20, 1259). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Benzoylisobutyltoluide $C_{18}H_{21}NO = C_4H_9.C_6H_3(CH_3).NH.C_7H_5O$. 1. a-Verbindung ($CH_3 : NH : C_4H_9 = 1 : 2 : 5$). Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 168° (EFFRONT, *B.* 17, 2322). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

2. v-Verbindung ($CH_3 : NH : C_4H_9 = 1 : 2 : 3$). Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 141—142° (EFFRONT, *B.* 17, 2340).

p-Benzoyamidoktylbenzol $C_{21}H_{17}NO = C_8H_{17}.C_6H_4.NH.C_7H_5O$. 1. Derivat mit Normaloktyl. Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 117,6° (BERAN, *B.* 18, 136). Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. Wird von wässeriger Natronlauge nicht verseift.

2. Derivat mit sekundärem Oktyl. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109° (BERAN, *B.* 18, 142). Wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn.

Benzoylamidooktyltoluol $C_{22}H_{29}O = C_8H_{17}.C_6H_3(CH_3).NH.C_7H_5O$. Grofse, glänzende Blätter (aus Weingeist). Schmelzp.: 117° (BERAN, *B.* 18, 147). Leicht löslich in warmem Alkohol.

Benzoylnaphtalide $C_{17}H_{13}NO = C_7H_5O.NH.C_{10}H_7$. 1. α-Derivat. *Darstellung.* Aus α-Naphtylamin und Benzoylchlorid (EBELL, *A.* 208, 324). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156° (E.); 161—162° (KÜHN, *B.* 18, 1477); 159—160° (HOFMANN, *B.* 20, 1798). Liefert, beim Erhitzen mit Schwefel, die Verbindung $C_{10}H_6(NS).C.C_6H_5$. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol (WORMS, *B.* 15, 1814).

α-Benzoylnaphtalid-Imidchlorid $C_{17}H_{12}ClN = C_6H_5.CCl:N.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus α-Benzoylnaphtalid und PCl_5 wie bei Benzanilidimidchlorid (S. 742) (JUST, *B.* 19, 984). Schmelzp.: 60°. In kaltem Ligroïn leichter löslich als das isomere β-Derivat.

Benzoylnitronaphtalid $C_{17}H_{12}N_2O_3 = C_7H_5O.NH.C_{10}H_6(NO_2)$. *Bildung.* α-Benzoylnaphtalid giebt beim Nitriren zwei Mononitroderivate, die sich durch Alkohol trennen lassen (EBELL). — *Darstellung.* Man tröpfelt eine gesättigte, eisessigsaure Lösung von 3 g Benzoylnaphtalid in ein Gemisch von 1 Vol. (10 g) rauchender Salpetersäure und 8 Vol. Eisessig. Hierbei scheidet sich das p-Derivat aus. Das Filtrat in das dreifache Volumen kalten Wassers gegossen, scheidet das o-Derivat ab, das man in verdünntem Alkohol löst und durch H_2O fällt (WORMS, *B.* 15, 1815).

a. o-(β-)Derivat. *Bildung.* Siehe oben (EBELL). Aus β-Nitronaphtylamin (Schmelzp.: 198°) und Benzoylchlorid (LELLMANN, *B.* 17, 111). — Gelbliche, sehr glänzende Prismen. Schmelzp.: 174,5°. In Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig viel leichter löslich als das α-Derivat. Giebt mit Zinn und Salzsäure Benzenylnaphtylenamidin $C_{10}H_6.N_2H.C.C_6H_5$.

b. p-(α-)Derivat. Langgestreckte Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 224°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig und $CHCl_3$. Giebt mit Zinn und Salzsäure Benzoylnaphtylendiamin. Liefert, beim Kochen mit Kali, β-Nitro-α-Naphtol.

Benzoyldinitronaphtalid $C_{17}H_{11}N_3O_5 = C_7H_5O.NH.C_{10}H_5(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzoylnaphtalid mit starker Salpetersäure (EBELL, *A.* 208, 329). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 252°. Sehr schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Aether. Geht beim Umkrystallisiren aus Eisessig in Acetdinitronaphtalid über.

α-Methylbenzoylnaphtalid $C_{18}H_{15}NO = C_7H_5O.N(CH_3).C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus α-Dimethylnaphtalidin und Benzoylchlorid bei 170—190° (O. HESS, *B.* 18, 687). — Krystalle (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 121°. Leicht löslich in Aether, Aceton, CS_2 und in heifsem Alkohol.

Phenylbenzoylnaphtalid $C_{23}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5)(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus Phenylnaphtylamin und Benzoylchlorid (STREIFF, *A.* 209, 154). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2. β-Derivat (COSINER, *B.* 14, 59). Lange Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). Schmelzp.: 157° (KLOPSCH, *B.* 18, 1585). Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol.

β-Benzoylnaphtalidimidchlorid $C_{17}H_{12}ClN = C_6H_5.Cl : N.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus β-Benzoylnaphtalid und PCl_5 (JUST, *B.* 19, 983). — Grofse Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 68°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Ligroïn.

β-Methylbenzoylnapthalid $C_{18}H_{15}NO = C_7H_5ON(CH_3).C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus β-Dimethylnaphtylamin und Benzoylchlorid bei 170—190° (O. HESS, *B.* 18, 680). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Aether, Aceton, CS_2 und in heifsem Alkohol.

β-Phenylbenzoylnaphtalid $C_{23}H_{17}NO = C_7H_5O.N(C_6H_5).C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus β-Phenylnaphtylamin und Benzoylchlorid (STREIFF, *A.* 209, 158). — Nadeln (aus Alkohol).

Schmelzp.: 136° (St.); 147—148° (Claus, Richter, *B.* 17, 1591). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Liefert mit PCl_5, schon bei 50°, Phenylbenzoylchlornaphtalid $C_7H_5O.N(C_6H_5).C_{10}H_6Cl$ und mit P_2O_5 (oder $ZnCl_2$) Phenylbenznaphtakridin $C_{23}H_{15}N$.

Tolylbenzoyl-β-Napthalide $C_{24}H_{19}NO = C_7H_5O.N(C_{10}H_7)(C_7H_7)$. 1. o-Verbindung. *Bildung.* Aus o-Tolyl-β-Naphtylamin und Benzoylchlorid (E. Friedländer, *B.* 16, 2083). — Drusenförmig vereinigte Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 117—118°. Erheblich löslich in kaltem Weingeist, wenig in Aether und Benzol, fast unlöslich in Ligroïn.

2. p-Verbindung. *Bildung.* Aus p-Tolyl-β-Naphtylamin und Benzoylchlorid (E. Friedländer, *B.* 16, 2080). — Nadeln (aus Weingeist). — Schmelzp.: 139°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und heifsem Aether, leicht in Benzol und heifsem Alkohol.

β-Phenylbenzoylchlornaphtalid $C_{23}H_{16}ClNO = C_7H_5O.N(C_{10}H_6Cl).C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phenylbenzoyl-β-Naphtalid mit 1 Mol. PCl_5, in Gegenwart von $CHCl_3$ (Claus, Richter, *B.* 17, 1591). — Nadeln. Schmelzp.: 152°. Löslich in Alkohol u. s. w. Liefert mit Kali Benzoësäure.

β-Benzoyldinaphtylamin $C_{27}H_{19}NO = C_7H_5O.N(C_{10}H_7)_2$. *Bildung.* Aus β-Dinaphtylamin und Benzoylchlorid (Claus, Richter, *B.* 17, 1593; Ris, *B.* 17, 2030). — Nadeln. Schmelzp.: 173°. Wenig löslich in kaltem Benzol, sehr wenig in heifsem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Eisessig oder Benzol. Liefert mit PCl_5 Benzoyldichlordinaphtylamin und mit $ZnCl_2$ (oder P_2O_5) Phenylnaphtakridin $C_{27}H_{17}N$.

β-Benzoyldichlordinaphtylamin $C_{27}H_{17}Cl_2NO = C_7H_5O.N(C_{10}H_6Cl)_2$. *Bildung.* Aus β-Benzoyldinaphtylamin und (2 Mol.) PCl_5 (Claus, Richter, *B.* 17, 1593). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 203°. Liefert mit Kali Benzoësäure.

Benzoyl-p-Amidodiphenyl $C_{19}H_{15}NO = C_{12}H_9.NH.C_7H_5O$. Schmelzp.: 226° (Hübner, *A.* 209, 346); 230° (Zimmermann, *B.* 13, 1968). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kaltem Eisessig.

Benzoylnitro-p-Amidodiphenyl $C_{19}H_{14}N_2O_3 = C_{12}H_8(NO_2).NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Man versetzt eine auf 70° erwärmte Lösung von 1 Thl. Benzoyl-p-Amidodiphenyl in 40 Thln. Eisessig mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt ist (Hübner, *A.* 209, 346). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 143°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Eisesig, eine **Amidinbase** $C_6H_5.C.N_2H.C_{12}H_8$, die aus Alkohol in dünnen Blättchen krystallisirt und bei 197—198° schmilzt.

Benzoyldinitro-p-Amidodiphenyl $C_{19}H_{13}N_3O_5 = C_{12}H_7(NO_2)_2.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Benzoyl-p-Amidodiphenyl mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure (Hübner, *A.* 209, 346). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 206°.

Benzoylirte (Carbon-) Säureamide. **Dibenzamid** $C_{14}H_{11}NO_2 = NH(C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf, mit Aether befeuchtetes, Kaliumamid. Daneben entsteht Benzamid, das sich durch seine gröfsere Löslichkeit im Wasser vom Dibenzamid trennen lässt (Baumert, Landolt, *A.* 111, 5). Aus Benzonitril, Schwefelsäure und P_2O_5 (Barth, Senhofer, *B.* 9, 975). Beim Auflösen von 10 g Benzonitril in 7 g rauchende Schwefelsäure, unter Abkühlen und Fällen der Masse, nach 24 Stunden mit Wasser (Pinner, Klein, *B.* 11, 764; Gumpert, *J. pr.* [2] 30, 87). Lophin zerfällt, beim Erwärmen mit Eisessig und CrO_3, glatt in Benzamid und Dibenzamid (E. Fischer, Troschke, *B.* 13, 708). $C_{21}H_{16}N_2 + O_2 + H_2O = C_7H_5O.NH_2 + NH(C_7H_5O)_2$ — *Darstellung.* In ein Gemisch von 7 Thln. Vitriolöl und 4 Thln. P_2O_5 werden allmählich 7 Thle. Benzonitril eingetragen, die Masse durchgeschüttelt und nach einigen Stunden mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Nadeln krystallisirt man aus schwachem Alkohol um (F., T.). — Rhombische Krystalle (aus Benzol, Chloroform). Schmelzp.: 144° (B., S.); 148° (F., T.). 10000 Thle. von Wasser 15° lösen 12 Thle. (B., L.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Aether, Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, zunächst in Benzamid und Benzoësäure. Einbasische Säure (B., S.). — $Na.N(C_7H_5O)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Kurze Prismen. Löslich in Aether. Die wässerige Lösung giebt mit $Ag.NO_3$ einen Niederschlag: $AgN(C_7H_5O)_2$.

Hydrat des Dibenzamids (?) $(C_7H_5O)_2NH + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzamid im Salzsäuregase auf 130° (Schäfer, *A.* 169, 111). Aus der Lösung des Produktes in heifsem Wasser krystallisirt erst Benzoësäure, dann Benzamid, zuletzt Dibenzamidhydrat. — Blätter. Schmelzp.: 99°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Verliert beim Erhitzen kein Wasser, sondern entwickelt Benzoësäure. Zerfällt mit kohlensauren Alkalien in Benzoësäure und Ammoniak. Dieses vermeintliche Dibenzamidhydrat ist augenscheinlich Ammoniakdibenzoat. $(C_7H_5O)_2NH + 2H_2O = NH_4.C_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$.

Dibenzoylanilid $C_{20}H_{15}NO_2 = (C_7H_5O)_2N(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Benzanilid und Benzoylchlorid bei 160—180° (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 501). Beim Erhitzen von Phenylsenföl mit (2 Mol.) Benzoësäure auf 130—150° (LOSANITSCH, *B.* 6, 176). $C_6H_5.N.CS + 2C_7H_6O_2 = C_6H_5.N(C_7H_5O)_2 + CO_2 + H_2S$. Bei 24stündigem Erhitzen von α-Tribenzhydroxylamin, im Rohr, auf 180° (STEINER, *A.* 178, 235). $N(C_7H_5O)_3O = (C_7H_5O)_2N.C_6H_5 + CO_2$. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 155° (L.); 161° (ST.). Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, wenig in siedendem Wasser. Nach HIGGIN (*Soc.* 41, 133) schmilzt das Produkt aus Benzanilid und Benzoylchlorid bei 136° und jenes aus Phenylsenföl und Benzoësäure bei 160°. Beide werden durch Erhitzen mit verdünnter HCl auf 120° in Anilin und Benzoësäure gespalten.

Benzoylharnstoff $C_8H_8N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Harnstoff und Benzoylchlorid bei 150—155° (ZININ, *A.* 92, 404). Aus Harnstoff und Benzoësäureanhydrid bei 140—150° (GEUTHER, SCHEITZ, MARSH, *Z.* 1868, 305). — Lange, dünne, vierseitige Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: gegen 200°. Löslich in 100 Thln. kaltem und in 24 Thln. kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Kalilauge. Zerfällt, bei vorsichtigem Erhitzen, in Benzamid und Cyanursäure.

Aethylbenzoylharnstoff $C_{10}H_{12}N_2O_2$. 1. Symmetrischer $NH(C_2H_5).CO.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Aethylbenzoylthioharnstoff $NH(C_2H_5).CS.NH(C_7H_5O)$ und gelbem Quecksilberoxyd (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 318). Aus Aethylharnstoff und Benzoylchlorid (LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 33). — Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 192° (M.). — Nach LEUCKART krystallisirt der Körper (aus Wasser) in Nadeln; Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether; fast unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in CO_2, NH_3, Aethylamin und Benzoësäure. Liefert beim Erhitzen Cyanursäure und Benzonitril (?).

2. Unsymmetrischer $NH_2.CO.N(C_7H_5O)(C_2H_5)$. *Bildung.* Beim Behandeln des Esters $N(C_7H_5O)(C_2H_5).CO.SC_2H_5$ (s. Benzoylthiocarbaminsäure) mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 10, 251). — Rhomboëder (aus Alkohol von 40—45%). Aeufserst leicht löslich in absolutem Alkohol, schwerer in Aether, kaum in Wasser. Löst sich unzersetzt in kalter Kalilauge, zerfällt aber beim Kochen damit in CO_2, NH_3, Alkohol und Benzoësäure.

s-Phenylbenzoylharnstoff $C_{14}H_{12}N_2O = NH(C_6H_5).CO.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Benzamid und Phenylcarbimid bei 150° (KÜHN, *B.* 17, 2881). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether, unlöslich in Wasser.

Dibenzoylharnstoff $C_{15}H_{12}N_2O_3 = CO(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben HCl, CO_2, Benzoësäure, Benzonitril und Salmiak, beim Erhitzen von Benzamid mit überschüssigem $COCl_2$ auf 160—170° (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 58). Aus Guanidincarbonat und Benzoësäureanhydrid bei 100° (CREATH, *B,* 7, 1739). $CH_5N_3 + (C_7H_5O)_2O = CO(NH.C_7H_5O)_2 + NH_3$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210° (C.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirten Säuren, in NH_3 und Benzoësäure und bei anhaltendem Kochen mit schwacher Kalilauge in CO_2 und Benzamid.

Benzoylthioharnstoff $C_8H_8N_2SO = NH_2.CS.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Thioharnstoff und Benzoylchlorid bei 120° (PIKE, *B.* 6, 755). Beim Uebergiefsen von Benzoylrhodanid mit schwachem Ammoniak (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 313). — Kleine prismatische Krystalle (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 169—170° (P.); 171° (M.). Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt sehr bitter. Zerfällt mit Wasser, bei 140—150°, in Benzoësäure, NH_3, CO_2, H_2S. Wird durch PbO oder HgO entschwefelt (M.). Beim Behandeln mit Bleioxyd und Anilin oder Ammoniak entsteht kein Guanidinderivat (PIKE, *B.* 6, 1107).

Aethylbenzoylthioharnstoff $C_{10}H_{12}N_2SO = (C_2H_5)HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Benzoylrhodanid und Aethylamin (MIQUEL). — Feine Prismen. Schmelzp.: 134°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Säuren, in Aethylamin und Benzamid. Geht beim Behandeln mit Quecksilberoxyd in Aethylbenzoylharnstoff über.

Phenylbenzoylthioharnstoff $C_{14}H_{12}N_2SO = (C_6H_5)HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Benzoylrhodanid und Anilin; entsteht auch beim Erhitzen des polymeren Benzoylrhodanids mit überschüssigem Anilin auf 100° (MIQUEL). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Unlöslich in Wasser. Löslich in 25 Thln. kochendem, absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

Nitrophenylbenzoylthioharnstoff $C_{14}H_{11}N_3SO_3 = C_6H_4(NO_2).HN.CS.NH(C_7H_5O)(?)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylbenzoylthioharnstoff mit überschüssiger, starker Salpetersäure (MIQUEL). — Mikroskopische Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt unter Zer-

setzung bei 230°. Völlig unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löslich in 200 Thln. siedender Essigsäure.

Benzylbenzoylthioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2SO = C_6H_5.CH_2.HN.CS.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Benzoylrhodanid und Benzylamin (MIQUEL). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 145°.

p-Tolylbenzoylthioharnstoff $C_{15}H_{14}N_2SO = CH_3.C_6H_4.HN.CS.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Benzoylrhodanid und p-Toluidin (MIQUEL). — Lange Prismen. Schmelzp.: 165°.

Benzoylnaphtylthioharnstoff $C_{18}H_{14}N_2SO = NH(C_7H_5O).CS.NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Aus α-Naphtylamin und Benzoylrhodanid (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 326). — Gelbe, metallglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Löslich in 50 Thln. kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Sehr beständig.

Diphenyldibenzoylguanidin $C_{27}H_{21}N_3O_2 = C(C_6H_5)_2(C_7H_5O)_2HN_3$. *Bildung.* Aus Diphenylguanidin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (CREATH, *B.* 8, 384). — Monokline Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 102°.

Triphenyldibenzoylguanidin $C_{34}H_{25}N_3O_3 = C(C_6H_5)_3(C_7H_5O)_2N_3$. *Bildung.* Aus Triphenylguanidin und Benzoësäureanhydrid bei 100° (CREATH). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°.

Aethylisocyminyltribenzoylguanidin $C_{34}H_{33}N_3O_3 = N(C_2H_5,C_7H_5O).C(NC_7H_5O).N(C_{10}H_{13},C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Aethylisocyminylguanidin $NH(C_2H_5).C(NH).NH(C_{10}H_{13})$ und Benzoylchlorid (KELBE, WARTH, *A.* 221, 175). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

Tribenzoylcyanurat $C_{24}H_{15}N_3O_6 = (CNO.C_7H_5O)_3$. *Bildung.* Aus Silbercyanurat und Benzoylchlorid bei 100° (SENIER, *B.* 19, 311). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich beim Schmelzen. Schwer löslich in $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Wird durch Kochen mit Wasser allmählich zersetzt in Cyanursäure und Benzoësäure.

Benzoylcyanamid $C_8H_6N_2O = CN.NH.C_7H_5O$. *Bildung.* Benzoylchlorid wirkt nicht auf Cyanamid ein, wohl aber auf Natriumcyanamid. Wendet man das trockene Natriumsalz an, so entstehen Benzoylammelin, Benzonitril, CO_2 und NaCl. Uebergiefst man das Natriumsalz mit Aether, so erhält man Benzoylcyanamid (GERLICH, *J. pr.* [2] 13, 272). $CN.NHNa + C_7H_5OCl = CN.NH(C_7H_5O) + NaCl$. — Sehr unbeständig. Zersetzt sich schon bei seiner Bildung zum Theil in CO_2, Cyanamid und Benzonitril. Polymerisirt sich bei längerer Digestion der ätherischen Lösung theilweise zu Tribenzoylmelamin. Die ätherische Lösung giebt mit Natriumäthylat einen Niederschlag $CN.N(C_7H_5O)Na$, welcher bei der Destillation in Benzonitril und Natriumcyanat zerfällt. $CN.N(C_7H_5O)Na = C_6H_5.CN + NaCNO$.

Dibenzoyldicyandiamid $(C_8H_6N_2O)_2 = [CN.NH(C_7H_5O)]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tribenzoylmelamin, im Wasserstoffstrome (GERLICH). — Krystallisirt sehr leicht. Schmelzp.: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas weniger in Aether, schwer in Wasser. Sublimirt. Giebt, in ätherischer Lösung, mit Natriumäthylat keinen Niederschlag.

Tribenzoylmelamin $(C_8H_6N_2O)_3 = [CN.NH(C_7H_5O)]_3$. *Bildung.* Bei längerem Digeriren einer ätherischen Lösung von Benzoylcyanamid (GERLICH). — Gelbes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 275°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2, HCN, Benzonitril, Dibenzoyldicyandiamid und Pseudotriphenylmelamin $(CN.NH.C_6H_5)_x$ (S. 316).

Benzoylammelin $C_{10}H_9N_5O_2 = C_3H_4(C_7H_5O)N_5O$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von trockenem Natriumcyanamid mit Benzoylchlorid (GERLICH). $4CN.NHNa + 4C_7H_5OCl = C_3H_4(C_7H_5O)N_5O + 3C_6H_5.CN + 4NaCl + CO_2$. Das Produkt wird zunächst mit Aether behandelt, der das Benzonitril aufnimmt, und dann mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether gefällt. — Braunes Harz. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure und Alkalien. Zerfällt, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome, in Benzonitril, CO_2 und Cyanamid. $C_3H_4(C_7H_5O)N_5O = C_6H_5.CN + CO_2 + 2CN.NH_2$.

Benzoylirte Sulfonsäureamide. Die Amide der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-7}.SO_3H$ geben mit Benzoylchlorid Monobenzoylderivate, die sich wie einbasische Säuren verhalten. Sie reagiren sauer, verbinden sich mit Basen und bilden mit PCl_5 Chloride, durch Austausch von HO gegen Cl. Diese Chloride zerfallen mit Wasser wieder in HCl und Benzoësulfamide und liefern mit NH_3 oder primären Basen Amidine.

Benzoylbenzolsulfamid $C_{13}H_{11}NSO_3 = C_6H_5.SO_2.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzolsulfamid mit Benzoylchlorid auf 140—145° (CHIOZZA, GERHARDT, *J.* 1856, 503). Erhitzt man über 150°, so zerfällt das gebildete Sulfamid in Benzolsulfonsäure und Kyaphenin. Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Alkohol um. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 147° (WALLACH, GOSSMANN, *A.* 214, 210). Leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig in Aether und noch weniger in Wasser. Reagirt sauer; löst sich in NH_3 und in kohlensauren Alkalien unter Entwickelung von

CO_2. Zerfällt oberhalb 150° wesentlich in Benzonitril (resp. Kyaphenin) und Benzolsulfonsäure (W., G.). $C_6H_5.SO_2.NH(C_7H_5O) = C_6H_5.CN + C_6H_5.SO_3H$.

Aus der zum Syrup verdunsteten Lösung des Benzoylbenzolsulfamids in Ammoniak scheidet sich zuletzt ein Salz aus: $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O).H_2(ONH_4) + C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)H_3O$. Dasselbe schmilzt bei 82° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Säuren fällen aus seiner Lösung ein Oel, das allmählich in Benzoylbenzolsulfamid übergeht (G., CH.) — $C_6H_5SO_2.N.(C_7H_5O)Na$ (GERHARDT. *A.* 108, 216). Seidenartige Nadeln (W., G.). — $Pb(C_{13}H_{10}NSO_3)_2$. Amorpher Niederschlag (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 238). Unlöslich in Wasser. In Gegenwart von Benzol wirkt Aethyljodid auf das Bleisalz nicht ein; in Gegenwart von Alkohol wird Benzoylbenzolsulfamid regenerirt. $Pb(C_{13}H_{10}NSO_3)_2 + 2C_2H_5J + 2C_2H_5.OH = PbJ_2 + 2C_{13}H_{11}NSO_3 + 2(C_2H_5)_2O$. — $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)Ag$. *Darstellung.* Die Lösung des Amids in siedendem, ammoniakhaltigem Wasser wird mit $AgNO_3$ versetzt (GERHARDT, CHIOZZA). — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Aus der Lösung des Salzes in koncentrirtem Ammoniak krystallisirt: $C_6H_5.SO_2.N_2(C_7H_5O)AgH_3$. Diese Verbindung löst sich leicht in siedendem Wasser, verliert aber beim Kochen damit das Ammoniak. Salpetersäure scheidet daraus Benzoylbenzolsulfamid aus.

Chlorid $C_{13}H_{10}ClNSO_2 = C_6H_5.SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzoylbenzolsulfamid und PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 140; GERHARDT, *A.* 108, 214). $C_6H_5SO_2.NH(C_7H_5O) + PCl_5 = C_6H_5.SO_2.NCCl.C_6H_5 + HCl + POCl_3$. Durch Ligroïn entfernt man das Phosphoroxychlorid und krystallisirt den Rückstand aus Aether um (WALLACH, GOSSMANN, *A.* 214, 212). — Trikline Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 79—80° (W., G.). Zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Benzoylbenzolsulfamid. Bei der Destillation werden Benzonitril, Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2.Cl$, HCl und SO_2 gebildet. Mit Basen (Anilin, Toluidin ...) werden Amidine erhalten.

Succinylbenzoylbenzolsulfamid $C_{30}H_{24}N_2S_2O_8 = (C_6H_5.SO_2.N.C_7H_5O)_2.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Durch schwaches Erwärmen des Silbersalzes $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)Ag$ mit Succinylchlorid (GERHARDT, CHIOZZA). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 146°.

Dibenzoylbenzolsulfamid $C_{20}H_{15}NSO_4 = C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz $C_6H_5.SO_2.N(C_7H_5O)Ag$ und Benzoylchlorid (GERHARDT, CHIOZZA). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 105°. Wenig löslich in Aether.

Benzoyltoluolsulfamide $C_{14}H_{13}NSO_3 = CH_3.C_6H_4.SO_2.NH(C_7H_5O)$. 1. o-Derivat. *Bildung.* Aus o-Toluolsulfamid und Benzoylchlorid (WOLKOW, *Z.* 1870, 579). — Kleine Tafeln oder flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 110—112°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $C_7H_7SO_2.N(C_7H_5O)K + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Flache Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

2. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Toluolsulfonsäureamid und Benzoylchlorid (WOLKOW, *Z.* 1870, 578). p-Toluolsulfochlorid und Benzamid wirken nach der Gleichung: $CH_3.C_6H_4.SO_2Cl + NH_2(C_7H_5O) = CH_3.C_6H_4(SO_3H) + C_6H_5.CN + HCl$ (WOLKOW, *Z.* 1871, 421). — Vierseitige, flache Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—150°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kaltem, sehr schwer in Aether und in kochendem Wasser. Reagirt sauer, zerlegt kohlensaure Salze. Einbasische Säure. — $C_7H_7SO_2.N(C_7H_5O).K$. Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Warzen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak. Aus dieser Lösung krystallisiren beim Verdunsten an der Luft Nadeln des Salzes $C_7H_7SO_2.N(C_7H_5O).Ag.NH_3$.

Chlorid $C_{14}H_{12}ClNSO_2 = CH_3.C_6H_4SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *Bildung.* Aus dem Amid und PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 140). — Sechsseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 100°. Wird durch Alkohol, langsamer durch Wasser, in HCl und Benzoyltoluolsulfamid zerlegt (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 237).

Benzoylnitrotoluolsulfamid $C_{14}H_{12}N_2SO_5 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Nitrotoluolsulfonsäureamid und Benzoylchlorid bei 145—150° (WOLKOW, *Z.* 1871, 422). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in siedendem Weingeist, weniger in kaltem, sehr wenig in Aether oder kochendem Wasser. Zerlegt kohlensaure Salze. — $(C_7H_6.NO_2.SO_2)N(C_7H_5O)K$. Nadeln (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist.

Chlorid $C_{14}H_{11}ClN_2SO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).SO_2.N:CCl.C_6H_5$. *Bildung.* Aus dem Amid und PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 141). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 125°.

Methylbenzoyl-p-Toluolsulfamid $C_{15}H_{15}NSO_3 = CH_3.C_6H_4.SO_2.N(CH_3).C_7H_5O$. *Bildung.* Aus p-Toluolmethylsulfamid $C_7H_7SO_2.NH.CH_3$ und Benzoylchlorid bei 140° (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 242). — Schmelzp.: 58°.

Phenylbenzoyl-p-Toluolsulfamid $C_{20}H_{17}NSO_3 = CH_3.C_6H_4.SO_2.N(C_6H_5).C_7H_5O$. *Bildung.* Aus $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH.C_6H_5$ und Benzoylchlorid (REMSEN, PALMER, *Am.* 8,

242). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149° (kor.). Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Benzoësäure und p-Toluolsulfanilid $C_7H_7.SO_2.NH.C_6H_5$.

Benzoyl-m-Xylolsulfamid $C_{15}H_{15}NSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_3.SO_2.NH(C_7H_5O)(CH_3 : CH_3 : SO_2 = 1:3:4)$. *Darstellung.* Man behandelt Xylolsulfamid mit Benzoylchlorid und krystallisirt das Produkt aus Alkohol um (MAHON, *Am.* 4, 193). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—151°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol und in NH_3. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, leicht in Benzoësäure und Xylolsulfamid. Wird durch Kochen mit konc. HCl nicht verändert. — $Ca(C_{15}H_{14}NSO_3)_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser; löslich in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

Benzoylcymolsulfamid $C_{17}H_{19}NSO_3 = (CH_3,C_3H_7).C_6H_3.SO_2.NH(C_7H_5O)$. Schmelzp.: 153° (WOLKOW, *B.* 5, 142). Giebt mit PCl_5 das **Chlorid** $(C_{10}H_{13})SO_2.NCCl.C_6H_5$, ein dickflüssiges Oel.

Benzoyl-α-Naphtalinsulfamid $C_{17}H_{13}NSO_3 = C_{10}H_7.SO_2.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Naphtalinsulfamid $C_{10}H_7.SO_2.NH_2$ mit Benzoylchlorid (KIMBERLY, *A.* 114, 138). — Körner (aus Aether), Schmelzp.: 194—195° (WOLKOW, *Z.* 1871, 423) Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Aether. Verhält sich wie eine einbasische Säure.

Salze: WOLKOW. — $K.C_{17}H_{12}NSO_3$. Feine Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Weingeist. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus Ammoniak in Nadeln.

Chlorid $C_{17}H_{12}ClNSO_2 = C_{10}H_7.SO_2.N : CCl.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzoylnaphtalinsulfamid mit PCl_5 (WOLKOW, *B.* 5, 142). — Grofse, vierseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 92—94°. Wird von kochendem Wasser oder Alkohol wieder in das Amid übergeführt. Mit Ammoniakcarbonat liefert es das **Amid** $C_{17}H_{14}N_2SO_2 = C_{10}H_7.SO_2.N : C(NH_2)(C_6H_5)$, welches in Prismen oder Blättchen krystallisirt.

Benzoylderivate von Amidophenolen.

Benzoylamidophenol $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. 1. Benzoyl-o-Amidophenol. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Benzoyl-o-Amidophenolbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$ mit Wasser und $BaCO_3$ (HÜBNER, *A.* 210, 387). Aus o-Nitrophenolbenzoat mit Sn und HCl (BÖTTCHER, *B.* 16, 630). — Blätter. Schmilzt bei 167° und zerfällt dabei in Wasser und Benzenylamidophenol. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, leicht in Alkohol, Eisessig, Aceton und Benzol. Löslich in kaltem Alkali und daraus durch Säuren fällbar. Liefert mit salpetriger Säure Benzoyldinitroamidophenol.

Benzenylamidophenol $C_{13}H_9NO = C_6H_5.C\langle{}^{O}_{N}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Aus o-Amidophenol und Benzoylchlorid (LADENBURG, *B.* 9, 1526). Beim Behandeln von o-Nitrophenylbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_4(NO_2)$ mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 210, 384). Entsteht auch bei der Destillation von Phtalsäureanhydrid mit o-Amidophenol (LADENBURG). $C_6H_4(CO)_2O + NH_2.C_6H_4.OH = C_{13}H_9NO + CO_2 + H_2O$. — Farblose Blätter (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 103°; Siedep.: 314—317°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol und Eisessig, löslich in verdünnter Schwefelsäure. Schwache Base; beim Verdunsten der salzsauren Lösung hinterbleibt freies Benzenylamidophenol. Wandelt sich beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure in Amidophenolbenzoat $NH_2.C_6H_4.OC_7H_5O$ um. Zerfällt, mit Salzsäure bei 130°, in Benzoësäure und o-Amidophenol. Verbindet sich, selbst bei 240°, nicht mit Aethyljodid. — $(C_{13}H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Wird durch Wasser zersetzt.

Methyläther $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Darstellung.* Aus o-Anisidin $CH_3O.C_6H_4.NH_2$ und Benzoylchlorid (MÜHLHÄUSER, *A.* 207, 244). — Krümliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 59,8°. Die geschmolzene Masse erstarrt nur schwierig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylester $C_{20}H_{15}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem o-Amidophenol mit 2 Thln. Benzoylchlorid und Benzol auf 100° (HÜBNER, *A.* 210, 387). Das Produkt wird durch Destillation von Benzol befreit, dann mit Wasser und Sodalösung gewaschen, mit Ligroïn ausgezogen (um Benzenylamidophenol zu entfernen) und das Ungelöste aus Eisessig und Benzol umkrystallisirt. — Schmelzp.: 176° (HÜBNER); 182° (KALCKHOFF, *B.* 16, 1828). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in heifsem Eisessig und in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und $BaCO_3$, in Benzoësäure und Benzoyl-o-Amidophenol.

Dibenzoyl-m-Oxyphenyl-p-Tolylamin $C_{27}H_{21}NO_3 = N(C_7H_5O,C_7H_7).C_6H_4.OC_7H_5O$. *Bildung.* Aus p-Tolyl-m-Amidophenol $NH(C_6H_4.CH_3).C_6H_4.OH$ und Benzoylchlorid

bei 120° (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 215). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 105°.

Dinitroderivat $C_{27}H_{19}N_3O_7 = C_{27}H_{19}(NO_2)_2NO_3$. *Bildung.* Bei 12stündigem Stehen einer Lösung von Dibenzoyloxyphenyl-p-Tolylamin in kalter, rauchender Salpetersäure (HATSCHEK, ZEGA). — Feine, gelbe Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°.

Benzenylamidothiophenol $C_{13}H_9NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 3 Thln. Benzanilid mit 1 Thl. Schwefel (HOFMANN, *B.* 12, 2360; 13, 1223). $C_6H_5.CO.NH.C_6H_5 + S = C_6H_5(NS).C.C_6H_5 + H_2O$. Beim Erwärmen von o-Amidothiophenol mit Benzoylchlorid (HOFMANN); entsteht auch in kleiner Menge aus Phenylsenföl und Benzoylchlorid bei 250—300° (HOFMANN, *B.* 13, 17). $C_6H_5N.CS + C_7H_5O.Cl = C_{13}H_9NS + CO + HCl$. Aus o-Amidothiophenol und Bittermandelöl oder aus Amidothiophenol und Benzonitril bei 180° (HOFMANN, *B.* 13, 1236). Bei der trockenen Destillation von Thiobenzanilid oder beim Behandeln dieses Körpers mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (JACOBSON, *B.* 19, 1068). $C_6H_5.CS.NH.C_6H_5 + O = C_{13}H_9NS + H_2O$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°; destillirt fast unzersetzt gegen 360°. Löslich in Alkohol, Aether, CS_2, koncentrirter Salzsäure. Riecht nach Theerosen und Geranien. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 200° nicht angegriffen. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoësäure und o-Amidothiophenol. — $C_{13}H_9NS.HCl.AuCl_3$. Feine Nädelchen.

Nitrobenzenylamidothiophenol $C_{13}H_8N_2SO_2 = C_{13}H_8(NO_2)NS$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzenylamidothiophenol mit Salpeterschwefelsäure (HOFMANN, *B.* 13, 1223). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Liefert bei der Reduktion ein krystallinisches Amidoderivat.

Benzoylthiodiphenylamin $S\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle N.C_7H_5O$. s. Phenylsulfid Bd. II, S. 519.

2. Benzoyl-p-Amidophenol. *Darstellung.* Aus p-Amidophenol und Benzoylchlorid bei 130° (HÜBNER, *A.* 210, 378). — Haarfeine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227°. Kaum löslich in Wasser, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn; schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig.

Methyläther (Benzoylanisidin) $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Entsteht, neben CO_2 und Benzoësäure, bei der Destillation von Anisbenzhydroxamsäure (LOSSEN, *A.* 175, 299). $N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(OH) = CO_2 + CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—154°. Zerfällt mit konc. HCl bei 180° in p-Amidophenol und $CH_3.Cl$.

Benzoëester $C_{20}H_{15}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus p-Amidophenol und Benzoylchlorid (LADENBURG, *B.* 9, 1529). — Schmelzp.: 231°. Schwer löslich.

Phenylbenzoyl-p-Amidophenolbenzoat $C_{26}H_{19}NO_3 = N(C_6H_5)(C_7H_5O).C_6H_4.O.C_7H_5O$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von (1 Mol.) p-Phenylamidophenol $NH(C_6H_5).C_6H_4.OH$ mit 2 Mol. Benzoylchlorid auf 120—130° (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2437). — Gelbliche, kleine Prismen. Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, Benzol und Eisessig.

Dinitroderivat $C_{26}H_{17}N_3O_7 = C_{26}H_{17}(NO_2)_2NO_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phenylbenzoyl-p-Amidophenolbenzoat mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und Eisessig (PHILIP, CALM, *B.* 17, 2437). — Gelbliche Krystallmasse (aus Eisessig). Schmelzp.: 194—195°. Leicht löslich in warmem Eisessig, ziemlich löslich in Aether und in warmem Benzol, sehr schwer in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit sehr koncentrirter Kalilauge, Benzoësäure.

o-Tolylbenzoyl-p-Amidophenolbenzoat $C_{27}H_{21}NO_3 = N(C_7H_7,C_7H_5O).C_6H_4O.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus o-Tolylamidophenol $NH(C_7H_7).C_6H_4.OH$ und Benzoylchlorid (PHILIP, *J. pr.* [2] 34, 61). — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 171°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol, fast gar nicht in Ligroïn.

Dibenzoyl-p-Oxyphenyl-p-Tolylamin $C_{21}H_{21}NO_3 = N(C_7H_5O,C_7H_7).C_6H_4.OC_7H_5O$. *Bildung.* Aus p-Tolyl-p-Amidophenol $NH(C_7H_7).C_6H_4.OH$ und Benzoylchlorid (HATSCHEK, ZEGA, *J. pr.* [2] 33, 228). — Kleine, flache Nadeln oder Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.: 169°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Benzoylnitroanisidin $C_{14}H_{12}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Nitroanisidin und Benzoylchlorid (CAHOURS, *A.* 74, 305). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Kaum löslich in kaltem Alkohol und Aether, ziemlich reichlich in kochendem Alkohol.

Benzoyl-p-Nitro-o-Amidophenol $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus o-Amido-p-Nitrophenol und Benzoylchlorid (STUCKENBERG, *A.* 205, 73). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Anilin). Schmilzt über 200° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Anilin.

Benzoyldinitroamidophenole $C_{13}H_9N_3O_6 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.NH(C_7H_5O)$. 1. Derivat des p-Nitro-o-Amidophenols. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzoyl-o-Amido-p-Nitrophenol in. mit gleichviel Eisessig versetzte, rauchende Salpetersäure (STUCKENBERG). Durch Behandeln von Benzoyl-o-Amidophenol mit Eisessig und höchst koncentrirter Salpetersäure bei — 3 bis — 5° (HÜBNER, *A.* 210, 388). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine eisessigsaure Lösung von o-Benzamidophenol $NH(C_7H_5O).C_6H_4.OH$ (BÖTTCHER, *B.* 16, 632). — Grüngelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 220°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in heifsem Eisessig und noch schwerer in Alkohol und Benzol. Zerfällt mit koncentrirter Salzsäure bei 140° in Benzoësäure und Pikraminsäure.

Salze: HÜBNER. — $NH_4.C_{13}H_8N_3O_6 + H_2O$. Rothgelbe Nadeln. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Feine, rothgelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser und schwachem Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Orangerothe Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Scharlachrothe Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine, rothgelbe Nadeln; leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Leicht lösliche, dunkelrothe Nadeln.

Benzenyldinitro-o-Amidophenol $C_{13}H_7N_3O_5 = C_6H_5.C\langle^{O}_{N}\rangle C_6H_2(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) Benzoyldinitro-o-Amidophenol $OH.C_6H_2(NO_2)_2NH.C_7H_5O$ mit (5 Thln.) $POCl_3$ auf 130° oder durch Eintragen von Pikraminbenzoat $C_7H_5O_2.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2$ in (9 Thln.) stärkster Salpetersäure (HÜBNER). — Kleine Blätter (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 218—219°. Leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn, sehr schwer in Alkohol. Unlöslich in verdünnten Alkalilaugen (Unterschied von Benzoyldinitro-o-Amidophenol).

2. Derivat des Di-o-Nitro-p-Amidophenols. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von 1 Thl. Benzoylamidosalicylsäure ($CO_2H : OH : NH = 1 : 2 : 5$) in 20—30 Thln. Eisessig mit koncentrirter Salpetersäure (DABNEY, *Am.* 5, 28). Man verwendet 4—5 Tropfen Salpetersäure auf je 100 ccm Lösung und erwärmt auf 80°. Sowie die Lösung hellgelb geworden ist, wird sie sofort in das 4 fache Volumen Wasser gegossen und der gefällte Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende, gelbe Tafeln (aus Alkohol). Entwickelt oberhalb 150° rothe Dämpfe und schmilzt bei 250°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Eisessig, etwas weniger in Alkohol und noch weniger in Benzol und Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130°, in Benzoësäure und Di-o-Nitro-p-Amidophenol. Die Salze sind meist goldglänzend; sie lösen sich in Wasser mit tiefblutrother Farbe. — $K.\bar{A} + H_2O$. Hellrothe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Gelbrothe, glänzende Tafeln oder Schuppen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine, rothe Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2$. Dunkelrother, krystallinischer Niederschlag.

Dibenzoyl-α-Diamidophenol $C_{20}H_{16}N_2O_3 = OH.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Tribenzoylderivat, beim Kochen von salzsaurem α-Diamidophenol mit Benzoylchlorid. Siedender Alkohol entzieht dem Produkte nur das Dibenzoylderivat (STUCKENBERG, *A.* 205, 68). — Blättchen. Schmelzp.: 187—188°. Leicht löslich in Anilin, Chloroform, Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in Aether.

Dibenzoylnitro-α-Diamidophenol $C_{20}H_{15}N_3O_5 = OH.C_6H_2(NO_2).(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Dibenzoyl-α-Diamidophenol in kalte, rauchende Salpetersäure (STUCKENBERG). — Feine, gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 167—170°. Sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in warmem Eisessig. Zerfällt mit koncentrirter Salzsäure bei 105° in Benzoësäure und braune, amorphe Produkte.

Tribenzoyl-α-Diamidophenol $C_{27}H_{20}N_2O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$ oder $OH.C_6H_3.N_2H(C_7H_5O)_3$. *Bildung.* Siehe Dibenzoyl-α-Diamidophenol (STUCKENBERG). — Mikroskopische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 231—233°. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$. Sehr leicht löslich in Anilin.

Dibenzoyl-β-Diamidophenol $C_{20}H_{16}N_2O_3 = OH.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Tri- und Tetrabenzoylderivat, beim Erhitzen von salzsaurem β-Diamidophenol mit Benzoylchlorid. Man wäscht das Produkt mit warmer Sodalösung und entzieht demselben dadurch das Tri- und Tetrabenzoylderivat (STUCKENBERG, *A.* 205, 82). — Grünliche Säulen. Schmelzp.: 209—213°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig., etwas schwerer in Benzol.

Dibenzoylnitro-β-Diamidophenol $C_{20}H_{15}N_3O_5 = OH.C_6H_2(NO_2).(NH.C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Dibenzoyl-β-Diamidophenol in rauchende Salpetersäure (STUCKENBERG). — Lange, bräunliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 201—202°. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig.

Tribenzoyl-β-Diamidophenol $C_{27}H_{20}N_2O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_3(NH.C_7H_5O)_2$ oder $OH.C_6H_3.N_2H(C_7H_5O)_3$. *Bildung.* S. Dibenzoyl-β-Diamidophenol. Setzt sich aus der zum Waschen benutzten Sodalösung ab. Durch Chloroform wird es vom Tetrabenzoylderivat befreit (STUCKENBERG). — Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183—184°. Unlöslich in Chloroform.

Tetrabenzoyl-β-Diamidophenol $C_{34}H_{24}N_2O_5 = OH.C_6H_3[N(C_7H_5O)_2]_2$ oder $C_7H_5O_2.C_6H_3.N_2H(C_7H_5O)_3$. *Bildung.* Siehe Tribenzoyl-β-Diamidophenol (STUCKENBERG). — Dünne Täfelchen. Schmelzp.: 182°. In Benzol und Aether leichter löslich als das Tribenzoylderivat. Zerfliefst in Chloroform. Löslich in Alkohol, leichter in Benzol und Aether.

Benzenylamidothiokresol $C_{14}H_{11}NS = CH_3.C_6H_3\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Aus m-Amidothiokresol ($CH_3 : S : N = 1:3:4$) und Benzoylchlorid (HESS, *B.* 14, 493). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 125°. — $(C_{14}H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$. Nadeln.

Dibenzoyl-p-Thiotoluidin $C_{28}H_{24}N_2SO_2 = [NH(C_7H_5O).C_6H_3(CH_3)]_2S$. *Bildung.* Aus p-Thiotoluidin und Benzoylchlorid (TRUHLAR, *B.* 20, 668). — Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186°.

Benzenylamidothionaphtol $C_{17}H_{11}NS = C_{10}H_6\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_5$. 1. α-Derivat. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 2 Thln. α-Benzoylnaphtalid mit 1 Thl. Schwefel (HOFMANN, *B.* 20, 1798). Man kocht das Produkt mit rauchender Salzsäure aus. Entsteht auch durch Behandeln von α-Thiobenznaphtalid $C_6H_5.CS.NH.C_{10}H_7$ mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (JACOBSON, *B.* 20, 1898). — Nadeln. Schmelzp.: 100—101° (H.). Unzersetzt flüchtig. Schmelzp.: 102,5—103° (J.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Sehr schwache Base. — Das Pikrat bildet kleine, orangefarbene Nadeln, die bei 130—131° schmelzen (J.).

2. β-Derivat. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Benzoylnaphtalid mit Schwefel (HOFMANN, *B.* 20, 1803). — Nadeln. Schmelzp.: 107°. Die alkoholische Lösung fluorescirt grünlich. — $(C_{17}H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich.

Benzoylamidoresorcindiäthyläther $C_{17}H_{19}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Dibenzoylderivat (s. u.), aus salzsaurem Amidoresorcindiäthyläther und Benzoylchlorid (WILL, PUKALL, *B.* 20, 1127). Das Produkt wird mit Wasserdampf destillirt, der Rückstand mit verdünntem Kali gewaschen und mit wenig Alkohol behandelt. Hierbei bleibt das Dibenzoylderivat ungelöst. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 113,5°.

Dibenzoylamidoresorcindiäthyläther $C_{24}H_{23}NO_4 = N(C_7H_5O)_2.C_6H_3(OC_2H_5)_2$. *Bildung.* Siehe das Monobenzoylderivat (WILL, PUKALL). — Kleine, glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 171°. Schwer löslich in Alkohol.

Benzoylderivate von Amidosäuren.

Benzoylcarbaminsäureäthylester (Benzoylamidoameisensäureäthylester) $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer verdünnten alkoholischen Lösung von Benzoylthiocarbaminsäureester $NH(C_7H_5O).CO.SC_2H_5$ mit Bleioxyd (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 10, 254). — Kurze Nadeln (aus Alkohol von 40—45%). Schmelzp.: 110°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, leicht in Aether, schwerer in Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in NH_3, CO_2, Alkohol und Benzoësäure. Verhält sich wie eine einbasische Säure und wird daher von LÖSSNER betrachtet als Aethylbenzoylcarbaminsäure: $N(C_2H_5,C_7H_5O).CO_2H$. — $K.C_{10}H_{10}NO_3$. Entsteht als körniger Niederschlag beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. Löst sich nur wenig und unter Zersetzung in kochendem, absolutem Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen des Kalisalzes mit Alkohol und Aethylbromid entstehen Benzoëester, CO_2, Aether $(C_2H_5)_2O$ und wahrscheinlich Aethylamin (?).

Benzoylthiocarbaminsäure $C_8H_7NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.SH$ (?). **Methylester** $C_9H_9NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.S.CH_3$ (?). *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Benzoylrhodanid $C_7H_5O.SCN$ mit wasserfreiem Holzgeist (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 330). — Feine Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 97°. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit 10 Vol. Wasser auf 100°, in Holzgeist, Benzamid, H_2S und CO_2. Verhält sich wie eine einbasische Säure und wird daher von LÖSSNER betrachtet als $N(CH_3,C_7H_5O).CO.SH$. — $Na.C_9H_8NSO_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine ätherische Lösung des Methylesters mit Natriummethylat $CH_3.ONa$. — Kleine Krystalle. Zerfällt durch Aetzkali oder mit Wasser bei 150° in CO_2, H_2S, $NH_3CH_3.OH$ und Benzoësäure. Mit verdünnter Salzsäure wird Benzamid abgeschieden. Mit den Salzen schwerer Metalle bewirkt der Methylester Fällungen.

Aethylester $C_{10}H_{11}NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.SC_2H_5$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoylrhodanid mit absolutem Alkohol (MIQUEL). Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine Lösung von Rhodankalium in absolutem Alkohol (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 10, 236). Letzteres Verfahren giebt nur eine geringe Ausbeute (MIQUEL). — Lange, gelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol von 80%). Schmelzp.: 73—74°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in starkem Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit wässeriger Kalilauge, in Benzoësäure, Rhodankalium, Alkohol, CO_2, NH_3, H_2S. Beim Erhitzen

für sich werden Benzonitril, CO_2 und Mercaptan gebildet. $C_{10}H_{11}NSO_2 = C_6H_5.CN + CO_2 + C_2H_5.SH$. — $K.C_{10}H_{10}NSO_2$. Kleine Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Eine alkoholische Lösung des Esters giebt mit Quecksilber-, Blei- und Wismuthsalzen weifse Niederschläge.

Aethylbenzoylthiocarbaminsäureäthylester $C_{12}H_{15}NSO_2 = N(C_7H_5O,C_2H_5).CO.SC_2H_5$ (?). *Bildung.* Beim Digeriren des Kaliumsalzes $K.C_{10}H_{10}NSO_2$ mit absolutem Alkohol und Aethylbromid (LÖSSNER). — Gelbliches, schweres Oel. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether. Nicht flüchtig; entwickelt schon bei 45° Mercaptan und Benzonitril. Zerfällt durch alkoholisches Kali in Benzoësäure, CO_2, NH_3, Alkohol und Mercaptan. Alkoholisches Ammoniak erzeugt, in der Kälte, Aethylbenzoylharnstoff.

Isoamylester $C_{13}H_{17}NSO_2 = NH(C_7HO).CO.S.C_5H_{11}$ (?). *Bildung.* Bei längerem Stehen von Benzoylrhodanid mit Isoamylalkohol, in der Kälte (MIQUEL). — Kleine Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol.

Phenylester $C_{14}H_{11}NSO_2 = NH(C_7H_5O).CO.S.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Bei mehrmonatlichem Stehen von Benzoylrhodanid mit Phenol (MIQUEL). — Mikroskopische Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 93°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzoylallophansäureäthylester (?) $C_{11}H_{12}N_2O_4 = NH(C_7H_5O).CO.NH.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Urethan und Benzoylchlorid bei 150—160° (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104). $2NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_7H_5O.Cl = C_{11}H_{12}N_2O_4 + HCl + C_2H_5.OH$. — Krystalle. Schmelzp.: 163°.

Dibenzamidodiphenylamidoameisensäureäthylester $[NH(C_7H_5O).C_6H_4]_2.N.CO_2.C_2H_5$ s. p-Phenylendiamin.

Hippursäure (Benzoylamidoessigsäure, Benzoylglycin) $C_9H_9NO_3 = NH(C_7H_5O).CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Harn der Pflanzenfresser. Der Nachmittagsharn von auf die Weide gehenden Kühen ist sehr reich an Hippursäure (KRAUT, *J.* 1858, 573). Ochsenharn hält am meisten Hippursäure (2,1—2,7 %) bei der Fütterung mit Hafer- und Weizenstroh, unter geringem Zusatz von stickstoffreichem Bohnenschrot. Bei Wiesenheu hält der Harn nur 1,2—1,4 % Hippursäure (HENNEBERG, STOHMANN, RAUTENBERG, *A.* 124, 200). [Wiesenheu enthält Chinasäure, welche von HJ zu Benzoësäure reducirt wird, und daher entsteht vielleicht die Hippursäure im Harn, bei Heufütterung, aus dieser Säure (LÖW, *J. pr.* [2] 19, 309). Bei Herbivoren, aber nicht bei Hunden, tritt in der That, nach dem Eingeben von Chinasäure, im Harn Hippursäure auf, aber nur in kleiner Menge. Die Hauptmenge der Chinasäure wird unverändert wieder abgeschieden (STADELMANN, *J.* 1879, 982)]. — Pferdeharn hält viel Hippursäure, namentlich bei nicht zu anstrengender Arbeit der Thiere (LIEBIG); im entgegengesetzten Falle hält der Harn Benzoësäure. — Kameelharn ist sehr reich an Hippursäure (SCHWARZ, *A.* 54, 32). — Der Harn von Kaninchen (WEISKE, WILDT, PFEIFFER, *B.* 6, 1410) und von Schafen (HOFMEISTER, *J.* 1873, 870) hält bedeutend mehr Hippursäure (Schafharn: 30 g täglich) bei Wiesenheufütterung, als bei Grünkleefütterung. Im Kaninchenharn auch viel bei Fütterung mit Weizenkleie, Leinölkuchen, Hafer, Roggenstroh und Gräsern (WEISMANN, *J.* 1858, 575). — Normaler Menschenharn hält nur wenig Hippursäure (etwa 1 g täglich) (HALLWACHS, *A.* 106, 164). Bei theilweise vegetabilischer Nahrung ist im Harn etwas mehr Hippursäure vorhanden (täglich 2,5 g), als bei rein animalischer Kost (WEISMANN, *J.* 1858, 572). Durch den Genuss gelber Pflaumen steigt der Hippursäuregehalt des Harns (THUDICHUM, *J.* 1863, 656), wahrscheinlich infolge der Anwesenheit von Benzoylkörpern in den Pflaumen; in den Preifselbeeren ist direkt Benzoësäure aufgefunden worden (LÖW, *J. pr.* [2] 19, 312). — Im Hundeharn (SALKOWSKI, *B.* 11, 500). — Hippursäure findet sich im Ochsenblute (VERDEIL, DOLLFUSS, *A.* 74, 214). In den Hautschuppen des Menschen bei Ichthyosis (SCHLOSSBERGER, *A.* 93, 347). — *Bildung.* Benzoësäure, innerlich eingenommen, wird im Harn als Hippursäure ausgeschieden (BOUIS, URE, *Berz. Jahresb.* 22, 567). Ebenso verhalten sich Zimmtsäure (ERDMANN, MARCHAND, *Berz. Jahresb.* 23, 646), Chinasäure (LAUTERMANN, *A.* 125, 12), Toluol (NAUNYN, SCHULTZEN, *Z.* 1868, 29), aber nicht Mandelsäure (SCHOTTEN, *H.* 8, 68; vgl. GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 349). Nimmt man m-Chlorbenzoësäure ein, so tritt im Harn Chlorhippursäure auf; führt man Homologe der Benzoësäure (z. B. Toluylsäure) in den Organismus ein, so werden auch Homologe der Hippursäure im Harn ausgeschieden. Dem Organismus kommt also ganz allgemein die Fähigkeit zu, an Körper aus der Benzoëreihe die Elemente der Amidoessigsäure anzulagern. Beim Hunde geschieht diese Bildung in der lebenden (HOFMANN, *J.* 1877, 976) Niere (SCHMIEDEBERG, BUNGE, *J.* 1876, 66); beim Pflanzenfresser (Kaninchen) aber auch ohne Vermittelung der Niere (SALOMON, *H.* 3, 365), wahrscheinlich in der Leber oder dem Darme (JAARSVELD, STOKVIS, *J. Th.* 1879, 356). Hippursäure entsteht bei wiederholtem Durchleiten der gemischten Lösungen von Glycin und Natriumbenzoat mit Blut durch eine auspräparirte Hundeniere (KOCHS, *J. Th.* 1879, 314). Im menschlichen Organismus ist die Fähigkeit,

Benzoësäure in Hippursäure umzuwandeln, bei Nierenaffektion gestört oder aufgehoben (JAARSVELD, STOKVIS). Die Hippursäure im Harne der Fleischfresser entstammt ausschliefslich den durch Eiweifsfäulniss gebildeten aromatischen Säuren; die Ausscheidung derselben ist abhängig von den Fäulnissprocessen im Darm (BAUMANN, *H.* 10, 131). Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_3$ geht in den Harn ebenfalls als Hippursäure über. Da erstere Säure bei der pankreatischen Fäulniss von Albuminaten auftritt, so entsteht Hippursäure im Organismus auch aus Albuminaten, und daraus erklärt sich das Auftreten der Hippursäure im Harn bei Fleischnahrung oder beim Hungern. Auch die Hippursäure der Pflanzenfresser dürfte zum Theil aus Albuminaten hervorgehen (E. u. H. SALKOWSKI, *B.* 12, 654). Künstlich lässt sich Hippursäure erhalten beim Erhitzen von amidoessigsaurem Zink mit Benzoylchlorid auf 120° (DESSAIGNES, *A.* 87, 326). $[CH_2(NH_2).CO_2]_2Zn + 2C_7H_5OCl = [CH_2.NH(C_7H_5O).CO_2]_2Zn + 2HCl = ZnCl_2 + 2CH_2.NH(C_7H_5O).CO_2H$. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycinsilber entstehen, aufser Hippursäure, Hippurylglycin $C_{11}H_{12}N_2O_3$ (Schmelzp.: 206,5°) und eine Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ (CURTIUS, *J. pr.* [2] 26, 170). Wie Hippursäure, liefern auch diese beiden Körper, beim Kochen mit Säuren Glycin und Benzoësäure. Durch Erhitzen von Benzoësäure mit Glycin auf 160° (DESSAIGNES, *J.* 1857, 367). Entsteht in gröfserer Menge beim Eintragen von Glycin in erhitztes Benzoësäureanhydrid (CURTIUS, *B.* 17, 1663). Aus Glycinäthylester und Benzoësäureanhydrid entsteht schon bei 100° Hippursäureäthylester (CURTIUS). Entsteht sehr leicht durch Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine mit etwas NaOH versetzte, koncentrirte, wässerige Glycinlösung (BAUM, *B.* 19, 502). Durch Erhitzen von Benzamid mit Chloressigsäure auf 160° (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1867, 466). $C_7H_5O.NH_2 + ClCH_2.CO_2H = NH(C_7H_5O).CH_2.CO_2H + HCl$. — *Darstellung.* Pferde- oder Kuhharn wird mit Kalkmilch versetzt, aufgekocht, colirt, das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Salzsäure, stark eingedampft und dann mit Salzsäure übersättigt (GREGORY, *A.* 63, 125). — Die rohe Hippursäure ist stark gefärbt. Zu ihrer Reinigung löst man sie in warmem Chlorwasser (DAUBER, *A.* 74, 202), oder behandelt sie, in wässeriger Lösung, mit Chlorkalk (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 244). Nach CURTIUS (*J. pr.* [2] 26, 149) leitet man Chlorgas in eine gesättigte, kochende, wässerige Hippursäurelösung, bis die Flüssigkeit nach Chlor riecht, filtrirt siedendheifs und kühlt das Filtrat rasch ab. Die sich ausscheidende Säure wird ein zweites Mal in derselben Weise mit Chlorgas behandelt. Zweckmäfsiger ist es (1 Thl.) Hippursäure mit gleich viel Wasser anzurühren, $\frac{1}{3}$ Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) hinzuzufügen und nach 24stündigem Stehen, in der Kälte, abzufiltriren (HUTSTEIN, *J.* 1851, 453). Oder man löst Hippursäure in heifser verdünnter Natronlauge und giebt Chamäleonlösung hinzu, bis auf Zusatz von Salzsäure gelbe Krystalle gefällt werden (GÖSSMANN, *A.* 99, 374; CONRAD). Die schliefslich gefällte Säure wird aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. — Man kocht die rohe Hippursäure mit Kalkmilch und versetzt die filtrirte, warme Lösung mit Ammoniumcarbonat und koncentrirter Chlorcalciumlösung, wodurch beigemengte Harnsäure gefällt wird. Man filtrirt und fällt das Filtrat mit HCl. Die ausgeschiedene Hippursäure wird einer zweiten Behandlung mit Kalkmilch, $(NH_4)_2CO_3$ und $CaCl_2$ unterworfen (HANSEN, *J. Th.* 1881, 117).

Lange, rhombische Säulen (DAUBER). Schmelzp.: 187,5° (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 245). Spec. Gew. = 1,308 (SCHABUS, *J.* 1850, 410). Verbrennungswärme für 1 g = 5,642 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 284). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 370. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Löslich in 600 Thln. Wasser von 0° (LIEBIG). Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Löslich in Essigäther (Extraktion der Hippursäure aus Harn). Unlöslich in Ligroïn (Unterschied und Trennung von Benzoësäure). Löslich in 50 Thln. Amylalkohol bei 9°, in 3 Thln. beim Siedepunkt (CAMPANI, *B.* 11, 1247). Hippursäure löst sich schwer in kochendem Chloroform CURTIUS). — Zerfällt beim Erhitzen auf 240—250° in Benzoësäure, Benzonitril und Harze (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 88, 133). Beim Glühen mit CaO wird NH_3 und Benzonitril gebildet, beim Glühen mit $Ba(OH)_2$: Benzol, NH_3 und Methylamin (KRAUT, *J.* 1863, 348; vgl. CONRAD). Wird bei langem Kochen mit Kali oder Natron in Glycin und Benzoësäure gespalten. Ebenso, aber rascher, wirken starke Mineralsäuren und auch Oxalsäure (DESSAIGNES). Salpetrige Säure oder Hypochlorite erzeugen Benzoylglykolsäure. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entstehen Benzamid und CO_2 (FEHLING, *A.* 28, 48). Bei der Oxydation durch Bleisuperoxyd und Schwefelsäure werden Hipparin und Hipparaffin (s. S. 760, 763) gebildet. Ozon oxydirt zu Benzoësäure und Essigsäure (GORUP, *A.* 125, 217). Beim Kochen mit $KMnO_4$ und Kalilauge entweicht aller Stickstoff als NH_3 (WANKLYN, CHAPMAN, *J.* 1868, 296). Beim Erhitzen von Hippursäure mit koncentrirter Chlorzinklösung auf 120° entstehen Benzoësäure und Glycin. Destillirt man aber Hippursäure mit trockenem Chlorzink, so erhält man CO_2 und Benzonitril (GÖSSMANN, *A.* 100, 69). Beim Behandeln von Hippursäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat entstehen Substitutionsprodukte. Salpeterschwefel-

säure erzeugt Nitrohippursäure. Beim Erwärmen mit Phenol und Vitriolöl entsteht Sulfophenylglycin $C_8H_9NSO_5$ (s. S. 760). Verbindet sich mit Brenztraubensäure zu der Verbindung $C_{12}H_9NO_4$ (s. u.). — Verhalten der Hippursäure zu Natriumamalgam s. S. 760.

Salze: SCHWARZ, *A.* 54, 33. Die Hippursäure ist eine kräftige Säure: sie löst Zink unter Wasserstoffentwickelung. — $NH_4.C_9H_8NO_3.C_9H_9NO_3 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). — $Na.C_9H_8NO_3$. — $K.C_9H_8NO_3 + H_2O$. — $K.C_9H_8NO_3.C_9H_9NO_3 + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (über H_2SO_4). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische Säulen; spec. Gew. = 1,318 (SCHABUS, *J.* 1850, 411). Löslich in 18 Thln. kaltem und in 6 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG). — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallkrusten. — Doppelsalz mit Baryumbenzoat $C_7H_5O_2.Ba.C_9H_8NO_3 + 5H_2O$ (SCHWARZ, *A.* 75, 192). — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Blättchen. 1 Thl. wasserfreien Salzes löst sich in 53,2 Thln. Wasser von 17,5°; in 4 Thln. bei 100°; in 60,5 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,82) bei 17,5° (LÖWE, *J.* 1855, 536). — $Ce.\bar{A}_3 + 4^1/_2 H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 190). — $La.\bar{A}_3 + 4^1/_2 H_2O$ (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 129). — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln; krystallisirt auch mit $3H_2O$ in Blättern. Schwer löslich in kochendem Wasser. — Hippursaure Alkalien geben mit Eisenchlorid einen isabellfarbenen Niederschlag. Derselbe ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in heifsem Alkohol. Formel: $Fe(C_9H_8NO_3)_3$ (bei 100°) (R. WREDEN, *J.* 1859, 700). SALKOWSKI (*J.* 1867, 429) giebt die Formel $Fe(C_9H_8NO_3)_2(OH)$. Nach PUTZ (*J.* 1877, 795) ist die Zusammensetzung eine schwankende. Je verdünnter die Lösung ist, aus welcher der Niederschlag entstand, um so basischer ist das niederfallende Salz. — $Co.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ni.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Weingeist. — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2 H_2O$.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_3 = C_9H_8NO_3.CH_3$. *Bildung.* Aus Hippursäure, Holzgeist und Salzsäure (JAQUEMIN, SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1857, 368). — Prismen. Schmelzp.: 80,5° (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 247). Zersetzt sich bei 250° unter Entwickelung von NH_3 und Benzonitril. Löslich in 120 Thln. kaltem Wasser und in 60 Thln. Wasser von 30° (J., SCH.).

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_3 = C_9H_8NO_3.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 60,5° (CONRAD). Destillirt oberhalb 180° unter theilweiser Zersetzung. Spec. Gew. = 1,043 bei 23° (STENHOUSE, *A.* 31, 149). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit Glycin auf 180° die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ (S. 762) und kleine Mengen einer Säure $C_{13}H_{15}N_3O_5$ (S. 762). Beim Erhitzen mit Harnstoff auf 140° wird Hippurylharnstoff (s. S. 758) gebildet.

Butylester $C_{13}H_{17}NO_3 = C_9H_8NO_3.C_4H_9$. Krystallisirt schwierig in Prismen. Schmelzp.: 40—41° (CAMPANI, BIZZARRI, *Bl.* 34, 527). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Schmeckt sehr bitter.

Isobutylester $C_9H_8NO_3.C_4H_9$. Kleine, rhombische Prismen. Schmelzp.: 45—46° (CAMPANI, BIZZARRI). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Isoamylester $C_{14}H_{19}NO_3 = C_9H_8NO_3.C_5H_{11}$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Isoamyljodid bei 150—160° (CAMPANI, *B.* 11, 1247). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 27—28°.

Benzylester $C_{16}H_{15}NO_3 = C_9H_8NO_3.C_7H_7$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 85,5—86° (DEL ZANNA, GUARESCHI, *G.* 11, 256).

Hippurylglykolsäureäthylester $C_{13}H_{15}NO_5 = NH(C_7H_5O).CH_2.CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester mit Hippursäure (CURTIUS, *Dissertation,* München 1886, S. 61). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Verbindung $C_{12}H_9NO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 6 g Brenztraubensäure mit 11 g hippursaurem Natrium und 25 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (HOFFMANN, *B.* 19, 2555). Man krystallisirt das Produkt erst aus verdünntem Alkohol und dann aus Ligroïn um. — Platte Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 157°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Koncentrirte Salzsäure spaltet bei 140° Benzoësäure ab. Löst sich in Alkalien, dabei Salze der Säure $C_{12}H_{11}NO_5$ liefernd. Mineralsäuren scheiden aus diesen Salzen wieder die Verbindung $C_{12}H_9NO_4$ ab. — $Ba.C_{12}H_9NO_5 + 2H_2O$.

Hippursäurechlorid. Bei der Destillation von (1 Mol.) Hippursäure mit (2 Mol.) PCl_5 gehen zunächst $POCl_3$ und Benzoylchlorid über, dann folgen Krystalle C_9H_9ClNO und zuletzt die Verbindung $C_9H_5Cl_2NO$ (SCHWANERT, *A.* 112, 59). $C_9H_9NO_3 + 2PCl_5 = C_9H_6ClNO + 2POCl_3 + 3HCl$. — Das **Chlorid** $C_9H_6ClNO = C_7H_5O.N\left\langle\begin{matrix}CH\\ \vdots\\ CCl\end{matrix}\right.$ (?) bildet flache, vierseitige, monokline Säulen. Schmelzp.: 40—50°. Siedet unzersetzt bei 220°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, in jedem Verhältniss in Alkohol. Wird beim Kochen

mit alkoholischem Aetzkali nicht angegriffen. Bei anhaltendem Schmelzen mit Kali werden NH_3 und Benzoësäure gebildet. Absorbirt trockenes Salzsäuregas: die entstehende Verbindung ist unlöslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alkohol.

Chlorid $C_9H_5Cl_2NO$. *Darstellung.* Man mischt 10 g Hippursäure mit 35 g PCl_5 und 20 g $POCl_3$, erwärmt das Gemenge und destillirt, sobald keine Salzsäure mehr entweicht. Den oberhalb 130° siedenden Antheil kocht man 1 Stunde lang mit Sodalösung, filtrirt dann und presst die erhaltenen Krystalle ab (RÜGHEIMER, *B.* 19, 1171). — Krystalle. Leicht löslich in Aether, unlöslich in Alkalien. Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_9H_5Cl_6N$.

Chlorid $C_9H_5Cl_6N$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Chlorids $C_9H_5Cl_2NO$ mit PCl_5 und $POCl_3$ auf 160—170° (RÜGHEIMER, *B.* 19, 1172). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 133—134,5°. Wird durch Erhitzen mit HJ (gelöst in Eisessig) auf 200° in Isochinolin (?) umgewandelt.

Benzoëhippursäureanhydrid $C_{16}H_{13}NO_4 = C_9H_8NO_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus hippursaurem Silber und Benzoylchlorid, in Gegenwart von Aether (KRAUT, HARTMANN, *A.* 133, 107). — Braunes, weiches Harz; löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Hippursäureamid $C_9H_{10}N_2O_2 = C_9H_8NO_2.NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen oder beim Erwärmen von Hippursäureester mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (JAQUEMIN, SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1857, 368). Beim Erhitzen von Hippursäure im Ammoniakstrome auf 150—160° wird nur wenig Amid gebildet (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 248). — Kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 183° (C.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether; löslich in heißem Wasser und Alkohol. Verkohlt oberhalb 200°. Verbindet sich mit Salzsäure; die Verbindung verliert aber, beim Stehen oder beim Lösen in siedendem Wasser, alle Säure.

Hippurylharnstoff $C_{10}H_{11}N_3O_3 = NH(C_7H_5O).CH_2.CO.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben kleinen Mengen eines in Nadeln krystallisirenden und bei 189° schmelzenden Körpers, beim Erhitzen von Hippursäureäthylester mit Harnstoff auf 140—150° (CURTIUS, *B.* 16, 757). — Silberglänzende Blätter. Schmilzt bei 216° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Harnstoff und Hippursäure.

Fluorhippursäuren $C_9H_8FlNO_3 = NH(C_7H_4FlO).CH_2.CO_2H$. Alle drei Fluorbenzoësäuren gehen, einem Hunde innerlich eingegeben, in den Harn als Fluorhippursäuren über (COPPOLA, *G.* 13, 522).

1. o-Säure. Perlmutterglänzende, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 121—121,5° (COPPOLA). Unlöslich in CS_2 und Benzol, etwas löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol, Aether und Essigäther.

2. m-Säure. Kleine, perlmutterglänzende, prismatische Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 152—153°. Sehr löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Essigäther, sehr wenig in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Benzol (COPPOLA). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Viereckige, längliche Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Fällt beim Versetzen des Calciumsalzes mit Bleizucker nieder. Verharzt theilweise beim Kochen mit Wasser.

3. p-Säure. Lange, perlmutterglänzende, prismatische Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 161—161,5° (COPPOLA). Unlöslich in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Viereckige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

m-Chlorhippursäure $C_9H_8ClNO_3 = NH(C_7H_4ClO).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Man trägt $KClO_3$ in ein Gemenge von Hippursäure und koncentrirter Salzsäure ein (OTTO, *A.* 122, 129). m-Chlorbenzoësäure, innerlich eingenommen, scheidet sich im Harn als m-Chlorhippursäure ab (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 346). — Zähe Masse; wird aus den Salzen ölig gefällt. Fast unlöslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit koncentrirten Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Glycin und m-Chlorbenzoësäure.

Salze: OTTO. — $Na.C_9H_7ClNO_3.C_9H_8ClNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen, leicht löslich in heißem Wasser, schwieriger in kaltem. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. Schmilzt bei 100—120°.

(a-)o-**Dichlorhippursäure** $C_9H_7Cl_2NO_3 = NH(CO.C_6H_3Cl_2).CH_2.CO_2H$ (CO : Cl : Cl = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Entsteht bei anhaltendem Behandeln von Hippursäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (OTTO). — Zähe Masse; erstarrt bei längerem Stehen unter Wasser körnig-krystallinisch. Kaum löslich in kaltem Wasser, in heißem viel weniger löslich als Monochlorhippursäure. In jedem Verhältnisse mischbar mit Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Glycin und (a-)o-Dichlorbenzoësäure. — $Na.C_9H_6Cl_2NO_3 + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$; $+ 9H_2O$ und $+ 10H_2O$. Krusten oder kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Niederschlag, etwas löslich in kaltem Wasser. — $2Pb.\bar{A}_2 + PbO$. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (OTTO). — Gelbliches Oel. Nicht destillirbar.

Bromhippursäuren $C_9H_8BrNO_3 = NH(C_7H_4BrO).CH_2.CO_2H$. 1. Aus Hippursäure. *Bildung.* Beim Kochen von Hippursäure mit Alkohol und Brom (MAIER, *Z.* 1865, 415). — Feine Nadeln. Löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether. Zersetzt sich an feuchter Luft. — $Ca(C_9H_7BrNO_3)_2$. Feine Nadeln.

2. p-Bromhippursäure. *Bildung.* Tritt im Harn, neben p-Brombenzoësäure auf, beim Füttern eines Hundes mit p-Bromtoluol (PREUSSE, *H.* 5, 63). Wird von der p-Brombenzoësäure durch Ligroïn getrennt. — Flache Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem, in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt durch kochende Salzsäure in Glycin und p-Brombenzoësäure. — $Ba(C_9H_7BrNO_3)_2$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Jodhippursäuren $C_9H_8JNO_3$. 1. Säure $C_7H_5O.NH.CHJ.CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung von Hippursäure (MAIER). — Zersetzt sich unter Abscheidung von Jod bei 90°. Alle Salze, mit Ausnahme des Silbersalzes, sind in Wasser löslich.

2. Eine isomere Jodhippursäure $C_6H_4J.CO.NH.CH_2.CO_2H$ entsteht beim Behandeln von Diazohippursäuresulfat mit Jodwasserstoff (GRIESS, *B.* 1, 190). — Blättchen. Sehr beständig. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol oder Aether.

Nitrohippursäuren $C_9H_8N_2O_5 = NH[C_7H_4(NO_2)O].CH_2.CO_2H$. 1. m-Nitrohippursäure. *Bildung.* Beim Einnehmen von m-Nitrobenzoësäure tritt m-Nitrohippursäure im Harn auf; beim Behandeln von Hippursäure mit Salpeterschwefelsäure (BERTAGNINI, *A.* 78, 100). — *Darstellung.* Man löst Hippursäure in einem abgekühlten Gemisch gleicher Volume Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und Vitriolöl und lässt die Lösung so lange stehen, bis auf Zusatz von Wasser keine Hippursäure mehr gefällt wird. Dann verdünnt man mit Wasser, wobei jede Erhitzung zu vermeiden ist, und lässt einige Zeit in der Kälte stehen oder stumpft die freie Säure durch Soda oder Kalk ab (vgl. SCHWANERT, *A.* 112, 69; CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 254). — Nadeln. Schmelzp.: 162° (CONRAD). Löslich in 271 Thln. Wasser von 23° (B.). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit rauchender Salzsäure, in Glycin und m-Nitrobenzoësäure.

Salze: BERTAGNINI. — $Ca(C_9H_7N_2O_5)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem und in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen (SCH.). — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Hellblauer Niederschlag, löslich in heifsem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$.

2. p-Nitrohippursäure. *Bildung.* p-Nitrotoluol, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn zum Theil als p-Nitrobenzoësäure, gröfstentheils aber als p-Nitrohippursäure über (JAFFÉ, *B.* 7, 1673). — *Darstellung.* Der alkoholische Auszug des Harns wird mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, um p-Nitrobenzoësäure auszuziehen. Den Rückstand schüttelt man mit Aetheralkohol. Hierbei wird p-nitrohippursaurer Harnstoff zum Theil ausgezogen, zum Theil krystallinisch gefällt. — p-Nitrohippursäure scheidet sich aus heifsem Wasser in öligen Tropfen aus, die allmählich zu grofsen, orangerothen Prismen erstarren. Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Glycin und p-Nitrobenzoësäure. — $Ba(C_9H_7N_2O_5)_2 + 4H_2O$. Zolllange, gelbliche Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Lange Nadeln.

p-Nitrohippursaurer Harnstoff $C_9H_8N_2O_5.CH_4N_2O$. *Bildung.* Siehe p-Nitrohippursäure (JAFFÉ). p-Nitrobenzaldehyd, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn auschliefslich als p-nitrohippursaurer Harnstoff über (SIEBER, SMIRNOW, *M.* 8, 90). Die Verbindung lässt sich künstlich darstellen durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen Harnstoff und p-Nitrohippursäure. — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt bei 179 bis 180° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in trockenem Aether. Reagirt sauer. Beim Behandeln mit $BaCO_3$ u. s. w. entstehen nitrohippursaure Salze und Harnstoff.

m-Amidohippursäure $C_9H_{10}N_2O_3 = NH[C_7H_4(NH_2)O].CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrohippursäure mit Schwefelammonium in der Wärme (SCHWANERT, *A.* 112, 70). — m-Amidohippursäure krystallisirt bald in Blättchen, bald in Nädelchen, wahrscheinlich infolge eines wechselnden Wassergehaltes. Das Krystallwasser entweicht bei 120—130°, aber nicht über Schwefelsäure. Schmelzp.: 194° (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 258). Löslich in 360—370 Thln. Wasser von 20°, in 1200 Thln. absolutem Alkohol bei 15°. Leicht löslich in kochendem Wasser und Weingeist: unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen

mit Salzsäure, in Glycin und m-Amidobenzoësäure. Verbindet sich mit Mineralsäuren; das salzsaure Salz verliert aber beim Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure einen Theil der Säure.

Uramidohippursäure $C_{10}H_{11}N_3O_4$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit m-Amidohippursäure (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 235). — Warzen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. Zerfällt, bei längerem Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in Glycin und Uramidobenzoësäure. $C_{10}H_{11}N_3O_4 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_8H_8N_2O_3$. — $Ag.C_{10}H_{10}N_3O_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Carboxamidohippursäure $C_{19}H_{18}N_4O_7$. *Bildung.* Entsteht in sehr geringer Menge beim Schmelzen von m-Amidohippursäure mit Harnstoff, neben Uramidohippursäure (GRIESS). — Blättchen oder sechsseitige Täfelchen. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ba.C_{19}H_{16}N_4O_7$. Nadeln.

Diazohippursäure. *Bildung.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf salpetersaure m-Amidohippursäure entsteht Diazohippursäurenitrat $C_9H_8N_3O_3.NO_3$. Behandelt man dieses mit einer Lösung von Brom und Bromwasserstoffsäure, so erhält man das Perbromid $C_9H_8N_3O_3.Br_3$. Dasselbe krystallisirt in gelben Prismen. Es geht bei der Einwirkung von Ammoniak über in

Diazohippursäureimid $C_9H_8N_4O_3$. Schmale Tafeln oder Nadeln (GRIESS, *Z.* 1867, 165).

m-Oxyhippursäure $C_9H_9NO_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Diazohippursäuresulfat mit Wasser (GRIESS, *B.* 1, 190). — Nadeln oder Säulen. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Behandeln mit koncentrirter Salzsäure, in Glycin und m-Oxybenzoësäure (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 259).

m-Sulfohippursäure $C_9H_9NSO_6 = SO_3H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Hippursäure (SCHWANERT, *A.* 112, 66). — Warzige Masse, in Wasser sehr leicht löslich. Mit salpetriger Säure entsteht sofort Sulfobenzoësäure. — $Ba.C_9H_7NSO_6 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Nadeln. — $Pb.C_9H_7NSO_6 + PbO$.

Sulfophenylglycin $C_8H_9NSO_5 + H_2O = SO_3H.C_6H_4.NH.CH_2.CO_2H + H_2O$ (?). *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Hippursäure und Phenol mit der 2—3fachen Menge Vitriolöl auf 140—145° (ZEHENTER, *M.* 5, 333; 6, 523). $NH(C_7H_5O).CH_2.CO_2H + C_6H_5.OH + H_2SO_4 = C_8H_9NO_5 + C_7H_5O.OH + H_2O$. Man verdünnt das Produkt mit Wasser, entfernt die ausgeschiedene Benzoësäure durch Ausschütteln der Lösung mit Aether und neutralisirt mit $PbCO_3$. Die Lösung wird durch H_2S entbleit und eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit absolutem Alkohol gewaschen und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Monokline Säulen. Schmelzp.: 183—185°. Leicht löslich in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem absolutem Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach violettroth gefärbt. Entwickelt bei der trockenen Destillation Phenol. Beim Schmelzen mit Kali wird Phenol abgespalten. Beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 140° erfolgt Zerlegung in Phenol, Glycin und H_2SO_4. Mit Königswasser entsteht o-Chlor-m-Dinitrophenol. — $Ba(C_8H_8NO_5)_2 + H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch absoluten Alkohol, in feinen Nadeln gefällt. — $Ag.C_8H_8NSO_5 + 3H_2O$. Säulen.

Oxydationsprodukte der Hippursäure. Bei der Behandlung von Hippursäure mit Bleisuperoxyd und verdünnter H_2SO_4 entstehen Hipparaffin (Methylendibenzamid) (S. 763) und Hipparin (MAIER, *A.* 127, 161). — *Darstellung.* Man rührt Hippursäure mit verdünnter H_2SO_4 zum Brei, giebt PbO_2 hinzu und lässt 12—24 Stunden in gelinder Wärme stehen. Dann wird filtrirt, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet, das Zurückbleibende mit Sodalösung gewaschen und dann mit Wasser ausgekocht. Hipparin geht in Lösung, Hipparaffin bleibt zurück (MAIER).

Hipparin $C_8H_9NO_2$. Grofse Nadeln. Schmelzp.: 45,7°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser.

Reduktionsprodukte der Hippursäure. a. *In saurer Lösung.* Wirkt Natriumamalgam auf eine wässerige, durch HCl stets sauer gehaltene, Lösung von Hippursäure ein, so entstehen Benzylalkohol, Glycin, eine krystallinische Substanz $C_{14}H_{14}O_2$ und eine schleimige Säure $C_9H_{13}NO_3$ (?) (HERRMANN, *A.* 113, 335).

b. *In alkalischer Lösung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine möglichst koncentrirte Lösung von Hippursäure in Natronlauge entsteht zunächst Hydrobenzursäure und zuletzt Hydrobenzylursäure (OTTO, *A.* 134, 303). Man fällt die Säuren aus der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure und behandelt das ölige Gemenge mit alkoholfreiem Aether. Hierbei löst sich Hydrobenzylursäure, während Hydrobenzursäure ungelöst bleibt.

Hydrobenzursäure $C_{18}H_{24}N_2O_6$. Terpentinähnliche, gelbliche Masse. Erstarrt nach monatelangem Stehen krystallinisch. Unlöslich in Aether und in kochendem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in heifsem absolutem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien, unter Abscheidung von Glycin. Bei längerem Kochen mit Salzsäure entstehen Glycin und eine ölige, zweibasische Säure $C_{14}H_8O_4$ (?). — Die Lösung der Hydrobenzursäure in NH_3 giebt mit Metallsalzen Niederschläge, die beim Kochen mit Wasser einen Theil ihrer Säure verlieren.

Hydrobenzylursäure $C_{16}H_{21}NO_4$. Hydrobenzursäure zerfällt, bei anhaltendem Behandeln mit Natriumamalgam, in Hydrobenzylursäure und Glycin (OTTO). $C_{18}H_{24}N_2O_6 + 2H = C_{16}H_{21}NO_4 + C_2H_5NO_2$. — Gelbliches, sehr allmählich erstarrendes Oel. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Aether und in absolutem Alkohol. Geht bei längerem Stehen an der Luft in Hydroxybenzylursäure über. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Glycin, Benzylalkohol und Hydrobenzoësäure. $C_{16}H_{21}NO_4 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_7H_7(OH) + C_7H_{10}O_2$. Beim Kochen mit Salzsäure werden Glycin, Benzylchlorid und eine unbeständige Säure $C_{14}H_{14}O_3$, die leicht in die Säure $C_{14}H_{18}O_5$ übergeht, gebildet.

Hydroxybenzylursäure $C_{16}H_{21}NO_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrobenzylursäure mit Alkalien an der Luft, auch bei längerem Stehen der Säure für sich (OTTO). — Wachsweiche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 60—70°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich in koncentrirter Schwefelsäure, bei gelindem Erwärmen, mit kirschrother Farbe. Geht, bei längerem Stehen im Exsiccator, in eine Säure $C_{16}H_{19}NO_4$ über. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Benzylalkohol, Glycin und die Säure $C_{14}H_{18}O_5$. — $Ca.C_{16}H_{19}NO_5 + 3H_2O$. Krystallisirt schwierig in kleinen Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol.

Säure $C_{16}H_{19}NO_4$. *Bildung.* Entsteht durch Wasserentziehung aus Hydroxybenzylursäure und geht, bei längerer Berührung mit Wasser, wieder in diese Säure über (OTTO). — Schmelzp.: 70—75°. — $Ca.C_{16}H_{17}NO_4 + 3H_2O$. Löst sich in Wasser schwieriger, als hydroxybenzylursaures Calcium.

Hyppurylglycin $C_{11}H_{12}N_2O_4 = CO_2H.CH_2.NH.CO.CH_2.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Hippursäure und der Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$, beim Behandeln von Glycinsilber mit Benzoylchlorid (CURTIUS, *J. pr.* [2] 26, 175). $2C_2H_4NO_2.Ag + C_7H_5OCl = C_{11}H_{11}N_2O_4.Ag + AgCl + H_2O$. — *Darstellung.* 40 g bei 80° getrocknetes Glycinsilber werden in einem am Rückflusskühler befindlichen Kolben mit 15,5 g reinem Benzoylchlorid und sofort mit 150—200 ccm reinem Benzol übergossen. Man schüttelt gut um, und wenn alles Benzoylchlorid verbraucht ist, giebt man nochmals 15,5 g Benzoylchlorid hinzu und kocht, bis HCl zu entweichen anfängt. Man verdampft dann das Benzol, wäscht den Rückstand mit kaltem Aether und kocht ihn hierauf mit Alkohol von 30 % aus. Die alkoholische Lösung wird stark eingedampft, mit Natron genau neutralisirt und, nach dem Erkalten, mit konc. HCl bis zur sauren Reaktion versetzt. Die ausgefällten Säuren werden in kochendem Wasser gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und eingedampft. Das nun erhaltene Säuregemenge kocht man mit absolutem Alkohol aus. Hierbei bleibt die Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ ungelöst. Die alkoholische Lösung wird abgedampft und aus dem Rückstande, durch Auskochen mit absolutem Alkohol, noch etwas Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$ abgeschieden. Diese Operation wird noch einige Mal wiederholt, dann kocht man das Gemenge von Hippursäure und Hippurylglycin anhaltend mit $CHCl_3$ aus, wodurch sich vorwiegend Hippursäure löst. Das ungelöste Hippurylglycin krystallisirt man 20—30 mal aus Alkohol von 30 % um, oder man extrahirt das Gemenge fraktionnirt mit absolutem Alkohol. Die mittleren Auszüge enthalten wesentlich Hippurylglycin, das man aus Weingeist umkrystallisirt.

Scheidet sich bei langsamem Krystallisiren der wässerigen Lösung in kleinen, atlasglänzenden, rhombischen Tafeln ab. Krystallisirt bei raschem Abkühlen der wässerigen Lösung in mikroskopischen Nadeln. Schmelzp.: 206,5° (kor.). Unlöslich in kaltem Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol; schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol; in 30 procentigem Weingeist leichter löslich als in Wasser. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° unverändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 150°, in Glycin und Hippursäure. $C_{11}H_{12}N_2O_4 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_9H_9NO_3$. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren oder mit koncentrirten Alkalien in Benzoësäure und Glycin zerlegt. Leitet man Chlor in eine alkalische Lösung von Hippurylglycin, so entsteht Chlorbenzoësäure. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. — $Ba(C_{11}H_{11}N_2O_4)_2 + 5H_2O$. Geschweifte Krystallbüschel. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem, absolutem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Kleine Nadeln oder Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol oder Wasser. — $Tl.\bar{A}$. Kleine Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Kleine, dunkelblaue, stark glänzende, rhombische Prismen (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem, ziemlich löslich in kochendem

Weingeist. — Ag.Ā. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Fast unlöslich in kaltem Wasser; lässt sich aus kochendem Wasser unzersetzt umkrystallisiren.

Aethylester $C_{13}H_{16}N_2O_4 = C_{11}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz mit Aethyljodid (CURTIUS). — Täfelchen (aus Aether); grofse, atlasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 117°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser und in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, schwerer in kaltem Aether.

Amid $C_{11}H_{13}N_3O_3 = C_{11}H_{11}N_2O_3.NH_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen des Aethylesters in koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (CURTIUS). — Ziemlich grofse, durchsichtige Blätter. Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol; wenig löslich in Aether; ziemlich leicht in heifsem, absolutem Alkohol. Liefert mit HCl eine in Blättchen krystallisirende Verbindung, die schon durch Wasser zerlegt wird. Bildet kein Platindoppelsalz.

Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$. *Bildung.* Siehe Hippurylglycin (CURTIUS). — *Darstellung.* Man erhitzt Hippursäureäthylester mit Glycin auf 180° (CURTIUS, *B.* 16, 756). — Mikroskopische Nadeln. Bräunt sich bei 230° und schmilzt oberhalb 240° unter gänzlicher Zersetzung. Unlöslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol, schwer löslich in kochendem Wasser oder Alkohol, leichter in Weingeist von 30%. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, in Glycin, (1 Mol.) Benzoësäure und einen amidartigen Körper. Beim Erhitzen mit etwas salzsäurehaltigem Wasser auf 120° wird Hippursäure gebildet. Entwickelt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, NH_3. Giebt mit verdünnter FEHLING'scher Säure eine karmoisinrothe, mit koncentrirter FEHLING'scher Lösung eine purpurviolette Färbung.

Säure $C_{13}H_{15}N_3O_4 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der Säure $C_{10}H_{12}N_3O_4$, beim Erhitzen von Hippursäureäthylester mit Glycin auf 180° (CURTIUS, *B.* 16, 756). — Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 172°. — Ag. $C_{13}H_{14}N_3O_4$.

Benzoylalanin $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_5O).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Benzoylchlorid in eine mit etwas NaOH versetzte, koncentrirte, wässerige Alaninlösung (BAUM, *H.* 9, 467). Man setzt schliefslich überschüssiges Natron hinzu, säuert mit HCl an und wäscht die gefällte Säure erst mit heifsem Ligroïn und dann mit wenig Aether. — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 165—166°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Benzoyldiamidovaleriansäure $(C_7H_5O.NH).C_4H_7(NH_2).CO_2H$ — siehe Benzoylornithin.

Dibenzoyldiamidovaleriansäure $(C_7H_5O.NH)_2.C_4H_7.CO_2H$ — siehe Ornithursäure.

Benzoylleucin $C_{13}H_{17}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_5H_{10}.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Leucin mit Benzoësäure auf 200° entstehen Benzoylleucin und Leucinimid $C_6H_{11}NO$. Ersteres löst sich in Aether, Letzteres nicht (DESTREM, *Bl.* 30, 481). — Körner, löslich in Alkohol.

Anhydrid $C_{26}H_{32}N_2O_5 = (C_{13}H_{16}NO_2)_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Leucinanhydrid $(C_6H_{12}NO)_2O$, beim Erhitzen von Leucin mit Benzoylchlorid auf 100°. Man wäscht die Masse mit warmem Wasser und kocht dann mit Alkohol aus, der nur das Anhydrid $C_{26}H_{32}N_2O_5$ auflöst (DESTREM, *Bl.* 30, 561). — Gelb, amorph. Schmelzp.: 85°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von kochendem Wasser in Benzoësäure und Leucinanhydrid gespalten.

Dibenzoyldiamidobenztraubensäure $C_{17}H_{16}N_2O_4 = (C_7H_5O.NH)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Benzonitril in die kaltgehaltene Lösung von (1 Mol.) Benztraubensäure in Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1599). $C_3H_4O_3 + 2C_6H_5.CN + H_2O = C_{17}H_{16}N_2O_4$. Das Produkt wird in Eis gegossen. — Vierseitige Tafeln (aus Aceton). Schmilzt bei 172° unter Gasentwickelung. Spurenweise löslich in heifsem Wasser, schwer in Aether, $CHCl_3$, C_6H_6, ziemlich leicht in heifsem Aceton. Schmeckt äufserst bitter. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge, unter Abscheidung von NH_3 und Benzoësäure.

Benzoylsulfanilidsäure $C_{13}H_{11}NSO_4 = SO_3H.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzanilid oder bequemer durch Erwärmen von sulfanilidsaurem Kalium mit Benzoylchlorid (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 266). — Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt in wässeriger Lösung leicht in Benzoësäure und Sulfanilidsäure. — $K.C_{13}H_{10}NSO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen oder platte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — Ca.$\bar{A}_2$. Schwer löslicher Niederschlag. — Ba.$\bar{A}_2 + 4H_2O$. Pulveriger Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem. Sogar die freie Säure giebt mit Chlorbaryum einen Niederschlag des Baryumsalzes. — Pb.$\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwer löslicher Niederschlag. — Cu.$\bar{A}_2 + 6H_2O$. — Ag.Ā.

Benzamidophenolsulfonsäuren $C_{13}H_{11}NSO_5 = SO_3H.C_6H_3(NH.C_7H_5O).OH$. 1. o-Benzamido-p-Phenolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Amidophenol-p-Sulfonsäure mit Benzoylchlorid (POST, HOLST, *A.* 205, 56). — $Na.C_{13}H_{10}NSO_5 + 4^1/_2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. In Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. In Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich.

2. p-Benzamido-o-Phenolsulfonsäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Amidophenol-o-Sulfonsäure mit Benzoylchlorid (POST, *A.* 205, 62). — In Wasser sehr leicht löslich. Die Salze sind sehr unbeständig.

Verbindungen von Benzamid mit Aldehyden.

Methylendibenzamid (Hipparaffin) $C_{15}H_{14}N_2O_2 = CH_2(NH.C_7H_5O)_2$. Bei der Oxydation von Hippursäure mit PbO_2 und verdünnter H_2SO_4 oder mit verdünnter HNO_3 (SCHWARZ, *A.* 75, 201; *J.* 1878, 775). Aus Benzonitril, Methylal und Vitriolöl (HEPP, SPIESS, *B.* 9, 1427). $2C_6H_5.CN + CH_2O + H_2O = C_{15}H_{14}N_2O_2$. — *Darstellung.* Man verdünnt (2 Mol.) Benzonitril mit dem gleichem Volumen Chloroform, giebt konc. H_2SO_4 hinzu und dann, unter Umschütteln, (1 Mol.) Methylal $CH_2(OCH_3)_2$. Nach einiger Zeit giefst man das Produkt in Wasser, destillirt das Chloroform ab, wäscht den Rückstand mit NH_3 und krystallisirt ihn aus Alkohol um (HEPP, SPIESS, *B.* 9, 1427). — Lange, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 220,5—221° (KRAUT, Y. SCHWARTZ, *A.* 223, 43). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2 und noch leichter in Aether oder kochendem Alkohol. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 22° 0,627 Thle.; bei 14,5° 0,470 Thle.; bei 17° 0,534 Thle. (KRAUT, SCHWARTZ). Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl oder Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Sublimirt theilweise unzersetzt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Benzamid und Formaldehyd und mit koncentrirten Säuren oder alkoholischer Kalilauge in Benzoësäure. Die Spaltung erfolgt durch Wasser selbst bei 180° nur unvollständig, verdünnte H_2SO_4 (von 10 %) wirkt auch nur sehr langsam ein.

Aethylidendibenzamid $C_{16}H_{16}N_2O_2 = CH_3.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Aldehydammoniak und Benzoylchlorid (LIMPRICHT, *A.* 99, 119); aus Aldehyd und Benzamid bei Gegenwart einiger Tropfen verdünnter Salzsäure (NENCKI, *B.* 7, 159). Durch Lösen von Paraldehyd in (100 Thln.) konc. H_2SO_4, Zusatz von (2 Mol.) Benzonitril und später von Wasser (HEPP, SPIESS, *B.* 9, 1425). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 204° (H., S.). Sublimirt unzersetzt. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 17° 1,129 Thle. und bei 22° 1,235 Thle. (KRAUT, Y. SCHWARTZ, *A.* 223, 44). Zerfällt mit koncentrirter Salzsäure, in der Kälte, in Aldehyd und Benzamid. Die gleiche Zerlegung erfolgt durch Erhitzen mit Wasser auf 130° oder durch 10 Minuten langes Kochen mit Schwefelsäure (von 10 %).

Trichloräthylidendibenzamid $C_{16}H_{13}Cl_3N_2O_2 = CCl_3.CH(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Mischen von (1 Mol.) Chloral mit (2 Mol.) Benzonitril und konc. H_2SO_4 und Fällen mit Wasser (HEPP, SPIESS). — Nadeln. Schmelzp.: 257°. Sehr schwer löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol.

Chloralbenzamid $C_9H_8Cl_3NO_2 = C_2HCl_3O.NH_2(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Auflösen von Benzamid in Chloral (JACOBSEN, *A.* 157, 245). Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung gleicher Moleküle Benzonitril und Chloralhydrat (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 10). — Rhombische oder sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150—151° (WALLACH, *B.* 5, 255). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. Liefert, in alkoholischer Lösung, mit KCN Blausäure und eine aus Aether oder verdünntem Alkohol in kleinen Krystallen anschiefsende, bei 131° schmelzende **Verbindung** $C_{20}H_{14}Cl_4N_4O$ (R. SCHIFF, SPECIALE, *J.* 1879, 552).

Butyrchloralbenzamid $C_{11}H_{12}Cl_3NO_2 = C_4H_5Cl_3O.NH_2(C_7H_5O)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Butyrchloral mit Benzamid (PINNER, *A.* 179, 40; R. SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785). — Krystalle. Schmelzp.: 150° (P.); 132—133° (S., T.). Fast unlöslich in Wasser. Löslich in Alkohol und Aether.

Oenanthylidendibenzamid $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_7H_{14}(NH.C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oenanthol $C_7H_{14}O$ mit Benzamid (MEDICUS, *A.* 157, 44). — Flockig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 128°. Unlöslich in Wasser, Salzsäure und Kalilauge, schwer löslich in siedendem Aether, leicht in siedendem Alkohol. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, leicht in Oenanthol und Benzamid.

Oenanthylidendibenzanilid (?) $C_{33}H_{34}N_2O_2 = C_7H_{14}(N.C_6H_5,C_7H_5O)_2$. *Bildung.* Aus Oenanthol und Benzanilid (SCHIFF, *A.* 148, 336). Zerfällt bei der Destillation (mit Oenanthol) in Benzoësäureanhydrid und Diönanthylidendiphenamin $N_2(C_7H_{14})_2(C_6H_5)_2$.

Benzoylderivate des Hydroxylamins (LOSSEN, *A.* 161, 347). 1. **Benzhydroxamsäure** $C_7H_7NO_2 = C_6H_5.CO.NH.OH = C_6H_5.C(N.OH).OH$ (?). *Bildung.* Entsteht,

neben Dibenzhydroxamsäure, bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylamin. $NH_3O.HCl + C_7H_5O.Cl + Na_2CO_3 = C_7H_7NO_2 + 2NaCl + CO_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. salzsaures Hydroxylamin in 8—10 Thln. Wasser, giebt (die theoretische Menge) Soda hinzu (genügend, um alles Chlor zu binden) und giefst portionenweise 3 Thle. Benzoylchlorid hinzu. Erhebliche Erwärmung ist zu vermeiden. Alle Dibenzhydroxamsäure und ein Theil der Benzhydroxamsäure fallen aus. Man filtrirt, fällt durch Barytwasser den Rest der gelösten Benzhydroxamsäure und zerlegt den Niederschlag genau mit H_2SO_4. Das Gemenge von Mono- und Dibenzhydroxamsäure löst man in kochendem, starkem Alkohol. Beim Erkalten krystallisirt Dibenzhydroxamsäure zunächst aus.

Rhombische Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 124—125°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur plötzlich und stürmisch. Löslich in 44,5 Thln. Wasser von 6°, erheblich leichter in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol (Unterschied von Dibenzhydroxamsäure), wenig in absolutem Aether. Unlöslich in Benzol. Spaltet sich sehr leicht, beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, in NH_3O und Benzoësäure. Reagirt sauer. Einbasische Säure; bildet mit den Alkalien vorzugsweise saure Salze, die beim Erhitzen heftig verpuffen. Die Säure und die Alkalisalze geben mit Eisenchlorid einen dunkelrothen Niederschlag, der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit intensiver, dunkelkirschrother Farbe auflöst (charakeristische Reaktion). — $Na.C_7H_6NO_2 + C_7H_7NO_2 + 3H_2O$. Blättchen oder langgestreckte Tafeln. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. — $K.C_7H_6NO_2 + C_7H_7NO_2$. Flache Prismen oder rhombische Blättchen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol. — $Ca(C_7H_6NO_2)_2$. Amorpher Niederschlag. — $Ba(C_7H_6NO_2)_2$ wird in mikroskopischen Nadeln erhalten durch Zusatz von $BaCl_2$ zu einer mit NH_3 versetzten Lösung des Kaliumsalzes. — $Ba(C_7H_6NO)_2 + 2C_7H_7NO_2$. *Darstellung.* Aus dem neutralen Baryumsalze und Schwefelsäure. — Kleine Prismen, in Wasser kaum löslich. — $Zn(C_7H_6NO_2)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_2$. a. Verbindung $C_7H_5O.NH.OC_2H_5 = C_6H_5.C(N.OC_2H_5).OH$. *Bildung.* Aus Benzhydroxamsäure mit Kali und Aethyljodid (WALDSTEIN, *A.* 181, 385). $N(C_7H_5O)H_2O + 2KHO + C_2H_5J = N(C_7H_5O)(OC_2H_5)K + KJ + 2H_2O$ und $N(C_7H_5O)(OC_2H_5)K + H_2O + CO_2 = N(C_7H_5O)(OC_2H_5)H + KHCO_3$. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aethylhydroxylamin (GÜRKE, *A.* 205, 278). Aus Benzoësäureäthylester und Hydroxylamin (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 18, 740). — *Darstellung.* Zu (1 Mol.) Benzhydroxamsäure giefst man (2 Mol.) möglichst koncentrirte, alkoholische Kalilauge und (1 Mol.) Aethyljodid, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt und dampft ein. Den Rückstand löst man in Wasser, leitet CO_2 ein und schüttelt mit Aether aus. — Dicke, trikline (BERTRAM, *J.* 1882, 368) Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in viel Wasser. Verhält sich wie eine einbasische Säure; löst sich leicht in Alkalien und wird daraus wieder durch Säuren (selbst CO_2) gefällt. Wird von koncentrirter Salzsäure nur in der Hitze zerlegt in Benzoësäure und Aethylhydroxylamin. Zerfällt, beim Erhitzen auf 190°, in Aldehyd, Benzamid, Phenylcarbimid und Alkohol (GÜRKE, *A.* 205, 291). $N(C_7H_5O)(OC_2H_5)H = C_7H_5O.NH_2 + C_2H_4O = C_6H_5.NCO + C_2H_6O$. Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_6H_5.CClN.OC_2H_5$ (S. 765). — $N(C_7H_5O)(OC_2H_5)Ag$. *Bildung.* Beim Fällen der Lösung des Aethers in (1 Mol.) Kali mit $AgNO_3$. — Weifser Niederschlag, schwärzt sich erst beim Erhitzen (benzhydroxamsaures Silber ist äufserst unbeständig).

b. **Benzoximidoäthyläther** $C_6H_5.C(N.OH).OC_2H_5$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Benzimidoäthyläther und Alkohol (PINNER, *B.* 17, 185). — Flüssig. Nicht destillirbar.

Methylbenzhydroxamsäure $C_8H_9NO_2 = C_7H_5O.N(CH_3).OH = C_6H_5.C(N.OCH_3).OH(?)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibenzhydroxamsäuremethyläther mit koncentrirter Kalilauge und Einleiten von CO_2 in die Lösung (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 226; vgl. EISELER, *A.* 175, 342). $N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)CH_3 + 2KHO = N(C_7H_5O)(CH_3)OK + K.C_7H_5O_2 + H_2O$. — Rektanguläre Tafeln (aus einem Gemische von Aether und Benzol). Schmelzp.: 64—65°. Zerfällt mit Salzsäure in Methylbenzoat und Hydroxylamin.

Aethyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = C_7H_5O.N(CH_3).OC_2H_5$. *Bildung.* Man vermischt äquivalente Mengen Methylbenzhydroxamsäure, alkoholisches Kali und Aethyljodid. Aus dem Silbersalz des Benzhydroxamsäureäthyläthers und Methyljodid (WALDSTEIN, *A.* 181, 393). — Oelig. Unlöslich in Wasser; mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Zerfällt durch verdünnte Salzsäure in Aethylhydroxylamin und Methylbenzoat. $N(C_7H_5O).(OC_2H_5)CH_3 + H_2O = N(C_2H_5)H_2O + C_7H_5O_2.CH_3$.

Benzenylmethoximchlorid $C_8H_8NOCl = C_6H_5.C(N.OCH_3)Cl$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Benzenylamidomethyläther in 2 Mol. Salzsäure mit $NaNO_2$ (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 17, 1689; 18, 735; 18, 1057). $C_6H_5.C(N.OCH_3).NH_2 + HCl + HNO_2 = C_8H_8NOCl + 2H_2O + N_2$. — Bleibt bei —10° flüssig. Siedep.: 225°. Unlöslich in

Wasser, leicht löslich in Alkohol, Ligroïn, Benzol, Aether und $CHCl_3$. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Aethylbenzhydroxamsäuren $C_9H_{11}NO_2$. a. *α*-Säure (Benzenylimido-Aethyläther, Aethylbenzhydroximsäure) $C_7H_5O.N(C_2H_5).OH = C_6H_5.C(N.OH).OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (4 Thln.) Dibenzhydroxamsäureäthyläther mit koncentrirter Kalilauge (2 Thle. KOH, 3 Thle. H_2O) und Zerlegen des gebildeten Salzes mit CO_2 (EISELER, *A.* 175, 328; GÜRKE, *A.* 205, 285). *α*- und *β*-Aethylhydroxamsäure entstehen, neben einem Körper $C_7H_8N_2O$, beim Eintragen von Benzimidoäthyläther in eine koncentrirte Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (LOSSEN, *B.* 17, 1587). $C_6H_5.C(NH).OC_2H_5 + NH_3O.HCl = C_6H_5.C(N.OH).OC_2H_5 + NH_4Cl$. Der Aethyläther entsteht bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzenyläthoximchlorid (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 18, 742). $C_6H_5.C(NOC_2H_5)Cl + C_2H_5O.Na = C_{10}H_{15}NO_2 + NaCl$. — Monokline Tafeln oder Prismen (aus einer mit Benzol versetzten ätherischen Lösung). Schmelzp.: 53,5° (LOSSEN, ZANNI, *A.* 182, 221); spec. Gew. = 1,2085 (G.). Scheidet sich oft ölartig ab. Leicht löslich in Alkohol, Aether; in 74,2 Thln. Ligroïn (spec. Gew. = 0,6518) und in viel Wasser. Löst sich in Alkalien. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in Hydroxylamin und Aethylbenzoat. Entwickelt bei der trockenen Destillation Benzonitril, Benzoësäureäthylester, Alkohol, Stickstoff und daneben wenig CO_2, NO, Benzamid und Benzoësäure.

Methyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_5.C(N.OCH_3).OC_2H_5$. *Bildung.* Aus gleichen Molekülen *α*-Aethylbenzhydroxamsäure, koncentrirtem, alkoholischem Kali und Methyljodid (LOSSEN, ZANNI). — Dünnflüssiges Oel. Zerfällt durch Salzsäure in Methylhydroxylamin und Aethylbenzoat.

Aethyläther $C_{11}H_{15}NO_2 = C_6H_5.C(N.OC_2H_5).OC_2H_5$. Gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei — 15°. Spec. Gew. = 1,0258 bei 17°; siedet fast unzersetzt bei 244° (i. D.) bei 755 mm (GÜRKE, *A.* 205, 273). Siedep.: 128° bei 40 mm (TIEMANN, KRÜGER). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 170° Benzenylamidoximäthyläther. Die Lösung in wässerigem Alkohol zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in Aethylhydroxylamin und Aethylbenzoat.

Benzenyläthoximchlorid $C_9H_{10}NOCl = C_6H_5.C(N.OC_2H_5)Cl$. *Bildung.* Aus Benzenylamidoäthyläther, 2 Mol. HCl und $NaNO_2$ (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 18, 732). Aus Benzhydroxamsäureäthyläther und PCl_5 (LOSSEN, *B.* 18, 1193). — Flüssig. Siedep.: 230°; 125° bei 45 mm (T., K.); 239° (i. D.) (L.). Erstarrt nicht bei 10°. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser oder Alkohol oder bei kurzem Kochen mit wässerigen Alkalien und Säuren. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak bei 160—180° wird Benzenylamidoximäthyläther gebildet. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht zunächst Benzhydroximsäureäthyläther $C_6H_5.C(N.OC_2H_5).OH$, der aber bald in Benzoësäure und Hydroxylaminäthyläther zerfällt. Natriumäthylat erzeugt *α*-Aethylbenzhydroxamsäureäthyläther.

b. *β*-Säure $C_7H_5O.N(C_2H_5).OH$. *Bildung.* Durch Kochen von *β*-Dibenzhydroxamsäureäthyläther (GÜRKE, *A.* 205, 286) oder *β*-Benzanishydroxamsäureäther (PIEPER, *A.* 217, 5) mit Kalilauge (1 Thl. KOH, 1 Thl. H_2O). Siehe auch *α*-Aethylbenzhydroxamsäure. — Monokline Krystalle (isomorph mit der *α*-Säure). Schmelzp.: 67,5—68°; spec. Gew. = 1,1853. Löslich in 45,2 Thln. Ligroïn (spec. Gew. = 0,6518). Verhält sich in der Wärme und gegen HCl wie die *α*-Säure. Löst sich in Kalilauge schwerer und wird der Lösung durch Aether leichter entzogen als die *α*-Säure. (Trennung beider Säuren). — Die beiden Modifikationen der Aethylbenzhydroxamsäure lassen sich nicht direkt in einander überführen.

Benzhydroxamsäureamid (Benzenylamidoxim, Benzoxamidin) $C_7H_8N_2O = C_6H_5.C(N.OH).NH_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer mit Hydroxylamin versetzten wässerigen Lösung von salzsaurem Benzenylamidin (PINNER, *B.* 17, 185). $C_6H_5.C(NH).NH_2 + NH_3O = C_7H_8N_2O + NH_3$. Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Benzimidoäthyläther (LOSSEN, *B.* 17, 1588; PINNER, *B.* 17, 1693). $C_6H_5.C(NH).OC_2H_5 + NH_3O.HCl = C_7H_8N_2O + C_2H_6O + HCl$. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösungen von Benzonitril und Hydroxylamin auf 60—80° (TIEMANN, *B.* 17, 128; TIEMANN, KRÜGER, *B.* 17, 1685). Siehe den Aethyläther (s. u.). Bei 15—18stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Thiobenzamid mit Hydroxylamin (TIEMANN, *B.* 19, 1668). $C_6H_5.CS.NH_2 + NH_3O = C_7H_8N_2O + H_2S$. — *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit der äquivalenten Menge einer wässerigen Sodalösung, fügt (1 Mol.) Benzonitril und so viel Wasser hinzu, dass eine klare Lösung entsteht, und erhitzt 18 Stunden lang auf 80°. Die auskrystallisirte Verbindung wird aus Wasser umkrystallisirt und durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt (KRÜGER, *B.* 18, 1053; vgl. 17, 128, 1685). — Lange, flache, monokline (FOCK, *B.* 19, 1479) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 79 bis 80°. Verflüchtigt sich unzersetzt im Vakuum; spaltet bei raschem Erhitzen NH_3 und

Benzonitril ab. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; unlöslich in Ligroïn. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Sehr beständig gegen Alkalien. Verbindet sich mit Phenylcarbimid und Phenylsenföl. Salzsaures Benzenylamidoxim setzt sich mit (1 Mol.) Natriumnitrit, in der Kälte, um in Benzamid und N_2O. Bei überschüssiger, salpetriger Säure und in der Wärme entsteht daneben Dibenzenylazoxim $C_{14}H_{10}N_2O$. Behandelt man Benzenylamidoximmethyläther mit salpetriger Säure und HCl, so entsteht Benzenylmethoximchlorid $C_6H_5.C(N.OCH_3)Cl$. Versetzt man eine Lösung von schwefelsaurem Benzenylamidoximäthyläther mit $NaNO_2$, so scheidet sich ein Oel aus, offenbar Benzhydroximsäureäthyläther $C_6H_5.C(N.OC_2H_5).OH$, das aber sehr unbeständig ist und schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzoësäure und Hydroxylaminäthyläther $NH_2.OC_2H_5$ zerfällt. Natriumamalgam bewirkt theilweise Spaltung in NH_3O und Benzaldehyd (TIEMANN, NÄGELI, *B.* 18, 1086). Zerfällt mit Salzsäure bei 200° in NH_4Cl und Benzoësäure. Zersetzt sich beim Kochen mit (1 Mol.) Eisessig (oder anderen Fettsäuren) in NH_3 und Dibenzenylazoxim $C_{14}H_{10}N_2O$. Durch Chloride oder Anhydride einbasischer Säuren wird zunächst der Wasserstoff des Hydroxyls durch ein Säureradikal ersetzt. So entsteht z. B. mit Benzoylchlorid die Verbindung $C_6H_5.C(NH_2).N.OC_7H_5O$. Diese Verbindungen verlieren in der Hitze leicht 1 Mol. Wasser und gehen in Azoximverbindungen über (z. B. $C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_6H_5$). Anhydride zweibasischer Säuren erzeugen direkt Azoximcarbonsäuren. So liefert Benzenylamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid die Säure $C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_2H_4.CO_2H$. Mit Chlorameisensäureester entsteht der Ester $C_6H_5.C(NH_2).N.O.CO_2.C_2H_5$. — Giftig.

Salze: KRÜGER, *B.* 18, 1054. — $Na.C_7H_7N_2O$. Fällt krystallinisch aus, beim Versetzen von Natriumäthylat mit Benzenylamidoxim und dann mit Aether. $K.C_7H_7N_2O$. — $K.C_7H_7N_2O + C_7H_8N_2O$. — $C_7H_8N_2O.Cu.OH$. Dunkelgrüner, amorpher Niederschlag. — $C_7H_8N_2O.HCl$. Grofse, flache Prismen (TIEMANN, KRÜGER). — $(C_7H_8N_2O)_2.H_2SO_4$. Amorph. — $C_7H_8N_2O.H_2SO_4$. Grofse Prismen.

Verbindung mit Chloral $C_7H_8N_2O.C_2HCl_3O$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von Benzenylamidoxim in möglichst wenig Chloral mit Wasser (FALCK, *B.* 19, 1485). — Krystallpulver. Schmelzp.: 135°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit Wasser, in seine Komponenten.

Methyläther $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.C(N.OCH_3).NH_2$. *Bildung.* Aus Benzenylamidoxim, Natriummethylat, CH_3J und Holzgeist (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 17, 1689; 18, 1056). Flache Prismen. Schmelzp.: 57°. Siedet oberhalb 230°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Verbindet sich mit (löst sich in) Säuren, aber nicht mit Alkalien.

Aethyläther $C_9H_{12}N_2O = C_6H_5.C(N.OC_2H_5).NH_2$. *Bildung.* Bei 3stündigem Kochen der alkoholischen Lösung eines äquivalenten Gemisches von Benzenylamidoxim, Natriumäthylat und C_2H_5J (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 18, 732). Man verdunstet den Alkohol, versetzt den Rückstand mit stark verdünnter Natronlauge und schüttelt mit Aether aus. Beim Erhitzen von α-Aethylhydroxamsäureäthyläther $C_6H_5.C(N.OC_2H_5).OC_2H_5$ mit alkoholischem Ammoniak auf 160—180° (T., K., *B.* 18, 743). Glänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 67°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Säuren, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethylenäther $C_{16}H_{18}N_4O_2 = [C_6H_5.C(NH_2).NO]_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus (2 Mol.) Benzenylamidoxim, (2 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Aethylenbromid (FALCK, *B.* 19, 1485). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 155—156°. Fast unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Leicht löslich in Salzsäure.

Benzyläther $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.C(N.OC_7H_7).NH_2$. Längliche Schuppen. Monokline Prismen (FOCK, *B.* 19, 1480). Schmelzp.: 90,5° (KRÜGER, *B.* 18, 1056).

Acetylbenzenylamidoxim $C_9H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.O.C_2H_3O).NH_2$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln der Lösung von (1 Mol.) Acetylchlorid in 4 Thln. Aether in die ätherische Lösung von (1 Mol.) Benzenylamidoxim (O. SCHULZ, *B.* 18, 1082). Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt dann, wäscht den Niederschlag wiederholt mit absolutem Aether, hierauf mit kaltem Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Dünne Blättchen oder flache Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96°. Nicht flüchtig. Geht beim Kochen mit Wasser in Benzenylazoximäthenyl über.

Benzenylazoximäthenyl $C_9H_8N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Bei kurzem

Kochen von Benzenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 17, 1696). Beim Kochen von Acetylbenzenylamidoxim $C_9H_{10}N_2O_2$ mit Wasser (O. SCHULZ, *B.* 18, 1083). — *Darstellung.* Man versetzt die koncentrirte Lösung von (1 Mol.) Benzenylamidoxim in absolutem Aether mit (1 Mol.) Essigsäureanhydrid, verdunstet den Aether, erhitzt den Rückstand kurze Zeit, wäscht ihn mit Soda und destillirt ihn hierauf (O. SCHULZ, *B.* 18, 1085). — Prismen. Schmelzp.: 41°. Siedet unzersetzt bei 244° (SCH.). Sublimirt in Nadeln. Leicht flüchtig mit Wässerdampfen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Aethenylazoximbenzenyl $C_9H_8N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{O.N}_{N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Mol. salzsaurem Aethenylamidoxim $CH_3.C(NH_2):N.OH.HCl$ mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoylchlorid (NORDMANN, *B.* 17, 2754). Man erwärmt gelinde, solange noch HCl entweicht, zerreibt dann das Produkt mit Wasser, wäscht mit Ammoniak und reinigt das Ungelöste durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 57°. Sublimirt schon bei 70 80°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sehr beständig; löst sich unzersetzt in koncentrirter Salpetersäure oder Vitriolöl. Indifferent.

Benzenylazoximpropenyl $C_{10}H_{10}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzenylamidoxim und Propionsäureanhydrid (O. SCHULZ, *B.* 18, 1085). — Flüssig. Siedep.: 255°.

Butyrylbenzenylamidoxim $C_{11}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.O.C_4H_7O).NH_2$. *Bildung.* Aus Benzenylamidoxim und Butyrylchlorid, in Gegenwart von absolutem Aether (SCHULZ, *B.* 18, 1084). — Feine, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94°. Geht beim Kochen mit Wasser in Benzenylazoximbutenyl über.

Benzenylazoximbutenyl $C_{11}H_{12}N_2O = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_3H_7$. *Bildung.* Aus Benzenylamidoxim und Buttersäureanhydrid (SCHULZ, *B.* 18, 1085). — Flüssig. Siedep.: 265°.

Carbonyldibenzenylamidoxim $C_{15}H_{14}N_4O_3 = [C_6H_5.C(NH_2):N.O]_2.CO$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von $COCl_2$ in Benzol in eine Benzollösung von Benzenylamidoxim (FALCK, *B.* 18, 2471). Man wäscht den gebildeten Niederschlag mit Wasser, löst ihn dann in Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser. — Blättchen. Schmelzp.: 128—129°. Unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natronlauge, in Benzenylazoximcarbinol und Benzenylamidoxim (FALCK, *B.* 19, 1481).

Benzenylamidoximkohlensäureäthylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.C(NH_2).N.O.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Chlorameisensäureäthylester (gelöst in $CHCl_3$) in eine Lösung von (2 Mol.) Benzenylamidoxim in $CHCl_3$ (FALCK, *B.* 18, 2467). Man verdunstet die filtrirte Lösung, löst den Rückstand in wenig kaltem Alkohol und fällt mit Wasser. — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, weniger leicht in Ligroïn. Wird der ätherischen Lösung nicht durch Natron entzogen. Sehr unbeständig; zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Alkohol und Benzenylazoximcarbinol.

Benzenylimidoximcarbonyl (Benzenylazoximcarbinol) $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{NH}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzenylamidoximkohlensäureester für sich, mit Wasser oder Alkalien, daher auch beim Erwärmen von Benzenylamidoxim mit Chlorameisenester (FALCK, *B.* 18, 2468; 19, 1481). $C_8H_7N_2O_3.C_2H_5 = C_8H_6N_2O_2 + C_2H_5.OH$. Man reinigt die Substanz durch wiederholtes Lösen in Natron und Fällen mit Essigsäure. — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 198°. Nicht flüchtig; verkohlt bei etwa 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löslich in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Reagirt stark sauer. Wird von HNO_3, HNO_2 und Bromwasser (in der Kälte) nicht angegriffen. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Verbindet sich nicht mit Phenylcarbimid. Zerlegt, beim Kochen mit Wasser, die Carbonate der Erden. — $Cu.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylderivat $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_7H_5\langle{}^{N.O}_{N(C_2H_5)}\rangle CO$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Benzenylimidoximcarbonyls und C_2H_5J (FALCK, *B.* 19, 1484). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 35—36°. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Benzenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $C_{11}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen gleicher Moleküle Benzenylamidoxim und Bernstein-

säureanhydrid auf 100° (SCHULZ, *B.* 18, 2459). $C_7H_8N_2O + C_4H_4O_3 = C_{11}H_{10}N_2O_3 + H_2O$. Man erwärmt das Produkt mit verdünnter Natronlauge und fällt die Lösung mit HCl. — Glänzende, rhombische Blättchen oder Prismen. Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, ziemlich leicht in Aether, heifsem Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. — $Ca.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Centimeterlange, glänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Monokline (?) Prismen. — $Pb.\bar{A}_2$. Körniger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrünes Pulver. — $Ag\bar{A}$. Krystallpulver.

Aethylester $C_{13}H_{14}N_2O_3 = C_{11}H_9N_2O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 255° (SCHULZ).

Amid $C_{11}H_{11}N_3O_2 = C_{11}H_9N_2O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Ammoniumcarbonat; aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 200° (SCHULZ, *B.* 18, 2462). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 168°.

Benzoylbenzenylamidoxim $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.O.C_7H_5O).NH_2$. *Bildung.* Aus Benzenylamidoxim und Benzoylchlorid (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 17, 1694). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140°. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, leicht löslich in Salzsäure, Alkohol und Aether. Zerfällt, in der Hitze, in Dibenzenylazoxim $C_{14}H_{10}N_2O$ und Wasser.

Dibenzenylazoxim $C_{14}H_{10}N_2O = C_6H_5.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzoylbenzenylamidoxim über den Schmelzpunkt (TIEMANN, KRÜGER, *B.* 17, 1694). $C_6H_5.C(N.O.C_7H_5O).NH_2 = C_{14}H_{10}N_2O + H_2O$. Beim Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Benzotrichlorid, Benzoylchlorid oder Benzoësäure (daher auch bei der Einwirkung von salpetriger Säure, in der Wärme, auf Benzenylamidoxim, insofern hierbei zunächst Benzoësäure abgespalten wird) (TIEMANN, KRÜGER). Beim Erhitzen von Benzenylamidoxim mit Essigsäure oder anderen Fettsäuren (O. SCHULZ, *B.* 18, 1081). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 108°; Siedep.: 290°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Indifferent; sehr beständig. Wird von Vitriolöl oder koncentrirter Salpetersäure nich verändert. Wird von Sn + HCl sehr langsam zu Benzonitril reducirt.

Benzenyluramidoxim $C_8H_9N_3O_2 = C_6H_5.C(N.OH).NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Benzenylamidoxim und Kaliumcyanat (FALCK, *B.* 19, 1486). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Benzenylphenyluramidoxim $C_{14}H_{13}N_3O_2 = C_6H_5.C(N.OH).NH.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzenylamidoxim und Phenylcarbimid (KRÜGER, *B.* 18, 1059). — Blättchen. Schmelzp.: 115°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzenylphenylthiouramidoxim $C_{14}H_{13}N_3OS = C_6H_5.C(N.OH).NH.CS.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzenylamidoxim und Phenylsenföl (KRÜGER, *B.* 18, 1060). — Blättchen. Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Benzenylanilidoxim $C_{13}H_{12}N_2O = C_6H_5.C(N.OH).NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei zweitägigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Thiobenzanilid mit Hydroxylamin (H. MÜLLER, *B.* 19, 1669). $C_6H_5.CS.NH.C_6H_5 + NH_3O = C_{13}H_{12}N_2O + H_2S$. Man verdunstet die Lösung, nimmt den Rückstand in HCl auf und fällt durch Natronlauge. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136°. Schwer löslich in Ligroïn. Löslich in Säuren und Alkalien. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$.

Benzenylphenylimidoximcarbonyl $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.C\langle{N.O.CO \atop N(C_6H_5)}\rangle$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Benzenylanilidoxim in $CHCl_3$ mit Chlorameisensäureäthylester (MÜLLER, *B.* 19, 1670). $C_6H_5.C(N.OH).NH.C_6H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = C_{14}H_{10}N_2O_2 + C_2H_5.OH + HCl$. Man erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade, verdunstet dann das Chloroform, löst den Rückstand in Alkohol und fällt mit Wasser. — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 166—167°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Indifferent.

Benzenyluranilidoxim $C_{14}H_{13}N_3O_2 = C_6H_5.C(N.OH).N(C_6H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Benzenylanilidoxim und Kaliumcyanat (MÜLLER, *B.* 19, 1671). — Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 165—167°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol (isomer mit Benzenylphenyluramidoxim).

Benzoylbenzenylanilidoxim $C_{20}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.C(N.OC_7H_5O).NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzenylanilidoxim und Benzoylchlorid (MÜLLER, *B.* 19, 1670). — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 116°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

o-Amidobenzhydroxamsäure $NH_2.C_6H_4.CO.NH.OH$ s. o-Amidobenzoësäure.

2. **Dibenzhydroxamsäure** $C_{14}H_{11}NO_3 = C_7H_5O.NH.O.C_7H_5O = C_6H_5.C(N.O.C_7H_5O).OH$ (?). *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und Hydroxylamin. Beim Schütteln einer wässerigen Lösung von Benzhydroxamsäure mit Benzoylchlorid (LOSSEN). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumnitroäthan (KISSEL, *Ж.* 14, 41). — *Darstellung.* Man bereitet sich eine Hydroxylaminchloridlösung durch Uebergiefsen von 354 g Zinn mit 800 ccm Wasser, 112 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 800 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,14). Das kalt gehaltene Gemenge bleibt 8 Tage stehen, dann übersättigt man die Lösung mit calcinirter Soda und setzt zum Filtrat portionenweise Benzoylchlorid, so lange noch Hydroxylamin in Lösung ist (Prüfen mit Kupferlösung und Kali). Die stets (durch Soda) alkalisch gehaltene Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, die Dibenzhydroxamsäure abfiltrirt, gut mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (LOSSEN, *A.* 161, 351). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 153° (STEINER, *A.* 178, 226). Kaum löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leichter in heifsem, sehr wenig in Aether, gar nicht in Benzol. Reagirt sauer. Zerfällt beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure leicht in Benzoësäure und Hydroxylamin. Alkalien (sehr leicht auch Barytwasser) bewirken Spaltung in Benzoësäure und Benzhydroxamsäure (Darstellung von Benzhydroxamsäure). Eisenchlorid färbt die freie Säure nicht; in der Lösung des Kaliumsalzes bewirkt es einen röthlich-gelben Niederschlag. Dibenzhydroxamsäure zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2, Benzoësäure, Phenylcarbimid und Benzanilid (PIESCHEL, *A.* 175, 305). $N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)H = C_7H_6O_2 + C_6H_5N.CO$ und $= CO_2 + C_7H_5O.NH(C_6H_5)$. Die Alkalisalze zersetzen sich mit Wasser, schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erhitzen: $2N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)K + H_2O = 2C_7H_6O_2K + CO(NH.C_6H_5)_2 + CO_2$. Versetzt man Dibenzhydroxamsäure mit zwei Mol. Aetznatron, so entsteht kein Diphenylharnstoff, sondern Benzhydroxamsäure: $N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)Na + NaOH = N(C_7H_5O)(ONa)H + C_7H_5O_2Na$ (ROTERMUND, *A.* 175, 257).

Das Verhalten der dibenzhydroxamsauren Alkalien gegen Wasser giebt ein einfaches Mittel ab, in den aromatischen Säuren die CO_2H-Gruppe gegen die NH_2-Gruppe einzutauschen. Von der Benzoësäure gelangt man auf diese Weise zum Anilin. Durch Versetzen einer Hydroxylaminlösung mit überschüssigem Säurechlorid stellt man zunächst eine Dihydroxamsäure dar und kocht dann das Kaliumsalz der Letzteren mit Wasser. Man erhält einen substituirten Harnstoff [aus Dibenzhydroxamsäure entsteht Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$], welchen man durch Erhitzen mit Salzsäure, im Rohre, spaltet (LOSSEN, *A.* 175, 313). $CO(NH.C_6H_5)_2 + H_2O = 2C_6H_5.NH_2 + CO_2$.

$Na.C_{14}H_{10}NO_3$. — K.Ā. *Darstellung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. — Blättchen. Leicht löslich in Wasser; die Lösung zersetzt sich rasch (s. o.). — $Pb.\bar{A}_2$. Weifser Niederschlag. — Ag.Ā. Weifser Niederschlag.

Methyläther $C_{15}H_{13}NO_3 = N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2).CH_3 = C_6H_5.C(N.O.C_7H_5O).OCH_3$ (?). *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (EISELER, *A*, 175, 341). — Dickflüssig. Wird bei — 14° nicht fest. Zerfällt, beim Erwärmen mit koncentrirter Kalilauge, in Benzoësäure und Methylbenzhydroxamsäure.

Aethyläther $C_{16}H_{15}NO_3 = N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2).C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf dibenzhydroxamsaures Silber, das mit Aether übergossen ist, entstehen drei isomere Aether, von denen zwei krystallisirt sind, der dritte ölig ist (EISELER, GÜRKE, *A.* 205, 280). Die beiden krystallisirten Formen können nicht in einander umgewandelt werden.

a. α-Aether (Aethylbenzhydroxamsäurebenzoat) $C_6H_5.C(N.O.C_7H_5O).OC_2H_5$. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung. Rhombische Krystalle (vier- oder achtseitige Prismen). Schmelzp.: 58°; spec. Gew. = 1,2433 bei 18,4° (G.). Leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Benzol. Zerfällt beim Erhitzen glatt in Aldehyd, Benzoësäure und Benzonitril. $N(C_7H_5O)_2(C_2H_5)O = C_2H_4O + C_7H_6O_2 + C_6H_5.CN$. Zerfällt durch koncentrirte Kalilauge in Benzoësäure und α-Aethylbenzhydroxamsäure; durch koncentrirte Salzsäure in Benzoësäure, Aethylbenzoat und Hydroxylamin.

b. β-Aether $C_6H_5.CO.N(C_2H_5).O.C_7H_5O$. *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von Aethyljodid auf dibenzhydroxamsaures Silber und scheidet sich bei längerem Stehen und Abkühlen aus dem öligen Aether ab. Wird fast ausschliefslich gebildet bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf α- oder β-Aethylbenzhydroxamsäure (GÜRKE, *A.* 205, 281). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 63°. Unlöslich in Ligroïn; in Alkohol und Aether leichter löslich als der α-Aether. Verhält sich beim Erhitzen und gegen HCl ganz wie der α-Aether, nur beginnt die Zersetzung in der Hitze erst bei etwa 225°. Kalilauge wirkt schwerer ein als auf den α-Aether und erzeugt β-Aethylbenzhydroxamsäure.

c. Oeliger Aether. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verhält sich gegen Kali wie die krystallisirte Formen.

Benzäthylbenzhydroxylamin $C_{16}H_{15}NO_3 = N(C_7H_5O)(C_2H_5)(C_7H_5O)O = C_6H_5C\left\langle\begin{matrix}N.OC_2H_5\\O.C_7H_5O\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine alkalische Lösung von benzhydroxamsaurem Aethyläther (PIEPER, *A.* 217, 8). Man wäscht das Produkt mit Soda und krystallisirt es aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn um. — Trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 48—49°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von HCl in Benzoësäure und Hydroxylamin zerlegt.

Aethylenäther $C_{30}H_{24}N_2O_6 = [N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)]_2.C_2H_4$. *Darstellung.* Beim Kochen des Silbersalzes mit Aethylenbromid und Alkohol (EISELER, *A.* 175, 342. — Prismen. Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

3. **Tribenzhydroxylamin** $C_{21}H_{15}NO_4 = N(C_7H_5O)(C_7H_5O_2)(C_7H_5O)$. *Bildung.* Entsteht in drei isomeren Modifikationen bei der Einwirkung einer Lösung von Benzoylchlorid in Toluol auf trockenes salzsaures Hydroxylamin oder aus dibenzhydroxamsaurem Kalium und Benzoylchlorid (LOSSEN, *A.* 161, 360; 175, 282; 186, 34; STEINER, *A.* 178, 225). — Die drei Modifikationen verhalten sich bei der trockenen Destillation und gegen alkoholisches Kali gleich. Im ersten Falle werden hauptsächlich Phenylcarbimid und Benzoësäureanhydrid erhalten (STEINER). $N(C_7H_5O)_3O = C_6H_5.NCO + (C_7H_5O)_2O$. Alkoholisches Kali spaltet die drei Tribenzhydroxamsäuren in Benzoësäure und Dibenzhydroxamsäure (vgl. LOSSEN, *A.* 186, 3). — *Darstellung.* Man übergiefst dibenzhydroxamsaures Silber mit Benzol und giebt Benzoylchlorid hinzu. Nach längerem Stehen wird filtrirt und die gefällten Tribenzhydroxylamine zuerst durch Aether und dann durch kochenden Alkohol ausgezogen, Das α-Amin ist in Aether unlöslich, das β-Amin ziemlich leicht in Aether löslich. Das γ-Amin wird von dem β-Amin durch Auslesen getrennt (LOSSEN, *A.* 175, 301).

α-Tribenzhydroxylamin. Monokline Krystalle (KLEIN, TRECHMANN, *A.* 186, 104). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol, wenig in kaltem; ziemlich reichlich in kochendem, wenig in kaltem Benzol. Wird bei 1stündigem Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) völlig zerlegt in Benzoësäure und Dibenzhydroxamsäure. Die β-Modifikation bleibt bei gleicher Behandlung ganz unverändert (LOSSEN, *A.* 186, 34).

β-Tribenzhydroxylamin. Monokline Krystalle (KLEIN, TERCHMANN, *A.* 186, 106). Schmelzp.: 141—142°. Unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, sehr schwer in kaltem Alkohol, viel leichter in kochendem. Löst sich in Sodalösung (Unterschied von Dibenzhydroxamsäure). Koncentrirte Salzsäure bewirkt bei 150°, im Rohr, Spaltung in Benzoësäure, Dibenzhydroxamsäure und Hydroxylamin.

γ-Tribenzhydroxylamin. Monokline Krystalle (KLEIN, TRECHMANN). Schmelzp.: 112° (STEINER). Verwandelt sich bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure gröfstentheils in die β-Modifikation (L., *A.* 186, 33).

Benzoylacetoxim $C_{10}H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.C:NO.C_7H_5O$. *Bildung.* Beim Erwärmen eines äquivalenten Gemisches Benzoylchlorid und Acetoxim $(CH_3)_2.C:N.OH$ auf 100° (JANNY, *B.* 16, 171). Man versetzt das Produkt mit Wasser, giebt nach einiger Zeit sehr verdünnte Natronlauge hinzu und schüttelt mit Aeher aus. — Kleine, durchsichtige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 41—42°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natronlauge, in Benzoësäure und Acetoxim. Beim Erwärmen mit HCl wird Hydroxylamin abgespalten.

Benzoylcapramidoxim $C_{13}H_{18}N_2O_2 = C_5H_{11}.C(NH_2).NO.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Capramidoxim $C_5H_{11}.C(NH_2).N.OH$ und Benzoylchlorid (JACOBY, *B.* 19, 1502). — Nadeln. Schmelzp.: 105—106°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in Säuren.

Benzonitril (Phenylcyanid) $C_7H_5N = C_6H_5.CN$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Ammoniumbenzoat (FEHLING, *A.* 49, 91) oder bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel darauf (wie: Baryt — LAURENT, GERHARDT, *J.* 1849, 327; WÖHLER, *A.* 192, 362; Kalk — ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 48; P_2O_5 — BUCKTON, HOFFMANN, *A.* 100, 155; PCl_5 — GERHARDT, *Grh.* 4, 762; HENKE, *A.* 106, 276; P_2S_5 — HENRY, *B.* 2, 307). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzamid (SOKOLOW, *Grh.* 1, 383), Rhodankalium (LIMPRICHT, *A.* 99, 117), Kaliumcyanat (SCHIFF, A. 101, 93). $C_7H_5OCl + KCNO = C_7H_5N + KCl + CO_2$. Aus Bromcyan und Kaliumbenzoat (CAHOURS, *A.* 108, 319). $C_7H_5O_2K + CNBr = C_7H_5N + KBr + CO_2$. Aus Rhodankalium und Benzoësäure (LETTS, *B.* 5, 673). Bei der Destillation (gleicher Moleküle) von Anilin und Oxalsäure, neben anderen Produkten (HOFFMANN, *A.* 142, 125). $C_2H_2O_4 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.NH(CHO) + CO_2 + H_2O$ und $C_6H_5.NH(CHO) = C_6H_5.CN + H_2O$. Beim Ueberleiten von Formanilid $C_6H_5.NH.CHO$ über mäfsig erhitzten Zinkstaub, im Wasserstoffstrome (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1002). Eeim Erhitzen von Triphenylphosphat (SCRUGHAM, *A.* 92, 318; HEIM, *B.* 16, 1771) oder von benzolsulfonsaurem Kalium (MERZ, *Z.* 1868, 33) mit Cyankalium.

Aus Chlorbenzol C_6H_5Cl oder Brombenzol und gelbem Blutlaugensalz bei 400° (MERZ, WEITH, *B.* 8, 918; 10, 749); aus Jodbenzol und Cyansilber bei 300° (MERZ, SCHELNBERGER, *B.* 8, 1630). Beim Durchleiten von Benzol und Cyangas durch ein glühendes Rohr (MERZ, SCHELNBERGER); daneben entsteht etwas Terephtalsäurenitril $C_6H_4(CN)_2$ (MERZ, WEITH, *B.* 10, 753). Aus Benzol und Chlorcyan in Gegenwart von Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 528); Benzol und Bromcyan wirken bei 200—240° nach der Gleichung: $C_6H_6 + CNBr = C_6H_5.Br + HCN$ (MERZ, WEITH, *B.* 10, 756). Bei längerem Erhitzen von Phenylisocyanid $C_6H_5.NC$ auf 200—220° (WEITH, *B.* 6, 213). Beim Kochen von Phenylsenföl mit Kupferpulver (WEITH). $C_6H_5.NCS + Cu = CuS + C_6H_5NC$ und $C_6H_5NC = C_6H_5.CN$. Beim Erhitzen von Hippursäure auf 240° (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 88, 133) oder besser mit (dem gleichen Volumen Sand und 2 Thln.) entwässertem Chlorzink (GÖSSMANN, *A.* 100, 74). Beim Durchleiten von Dimethylanilin durch ein glühendes Rohr (NIETZKI, *B.* 10, 474). Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzaldoxim (LACH, *B.* 17, 1571). $C_6H_5.CH:N.OH = C_6H_5.CN + H_2O$. Aus Brombenzol, Cyanurchlorid (beide in Aether gelöst) und Natrium (KLASON, *J. pr.* [2] 35, 83). — *Darstellung.* Aus $C_6H_5.SO_3K$ und KCN. Man erhitzt (2 Mol.) Benzoësäure mit Bleirhodanid zuletzt bis auf 190° und destillirt das gebildete Nitril ab (KRÜSS, *B.* 17, 1767). — Nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit. Erstarrt im Gemische fester Kohlensäure und Aether und schmilzt wieder bei —17° (HOFMANN, *J.* 1862, 335). Siedep.: 190,7° (kor.); spec. Gew. = 1,0230 bei 0°, = 1,0084 bei 16,8° (KOPP, *A.* 98, 373). Mit Alkohol und Aether mischbar; löslich in 100 Thln. siedenden Wassers (FEHLING). Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in Ammoniak und Benzoësäure. Bei mehrstündigem Digeriren mit verdünnter Kalilauge bei 40° wird Benzamid gebildet (GIACOSA, *H.* 8, 103). Beim Erhitzen von Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure entsteht Sulfobenzoësäure und dann Benzoldisulfonsäure. Wirkt die rauchende Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein, so geht das Benzonitril in Kyaphenin über. Vermischt man Benzonitril mit rauchender Schwefelsäure, so entstehen, auf nachherigem Zusatz von Wasser, Dibenzamid und Dibenzimidooxyd. Leitet man Schwefelsäureanhydrid in Benzonitril und giebt zu dem Produkte Wasser, so resultirt Benzamidsulfonsäure. Benzonitril liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Diphenylamin auf 180—190° Isodiphenylbenzenylamidin $C_{19}H_{16}N_2$ und bei 230—250° die Base $C_{19}H_{13}N$. In Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (Mineralsäuren) verbindet sich Benzonitril mit Aldehyden zu Derivaten des Benzamids (S. 763). $C_2H_4O + 2C_6H_5.CN + H_2O = C_2H_4.(NH.C_7H_5O)_2$. Natrium wirkt heftig auf Benzonitril und erzeugt NaCN und Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3$ (HOFMANN, *B.* 1, 198). Beim Eintragen von Natrium in eine heifse, alkoholische Lösung von Benzonitril entstehen NaCN, Benzol, Benzylamin und sehr viel Benzoësäure (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 1709). Alkoholische Salzsäure und Zink reduciren zu Benzylamin (MENDIUS, *A.* 121, 144). Daneben entstehen NH_3, viel Di- und etwas Tribenzylamin (SPICA, *J.* 1880, 413). Verbindet sich direkt mit Bromwasserstoff und mit Chloriden; mit H_2S zu Thiobenzamid. Verbindet sich mit $SbCl_5$; erhitzt man mit überschüssigem $SbCl_5$, so entsteht Perchlorbenzonitril $C_6H_5.CN$. Geht beim Kochen mit Zinkäthyl zum Theil in Kyaphenin über; gleichzeitig entsteht eine flüssige Base, deren salzsaures Salz $C_{16}H_{18}N_2.HCl$ in sechsseitigen Tafeln krystallisirt, sich leicht in Alkohol, aber sehr schwer in Wasser löst (FRANKLAND, EVANS, *Soc.* 37, 563).

Benzonitril und Chloride. Benzonitril verbindet sich direkt mit Metallchloriden. Die Verbindungen sind krystallinisch und werden durch Wasser und Alkohol zersetzt (HENKE, *A.* 106, 284). — $2C_7H_5N.TiCl_4$. Helle, sublimirbare Krystalle. — $2C_7H_5N.SnCl_4$. Gelblichweifs. — $C_7H_5N.AuCl_3$. Dunkelbraun, nicht sublimirbar. — $2C_7H_5N.PtCl_4$.

Monobromid $(C_6H_5.CN.Br)_2$. *Bildung.* Aus Benzonitril und Brom (ENGLER, *A.* 133, 145). — Beständiger als das Dibromid. Löslich in Alkohol und Aether und daraus in kleinen Nadeln krystallisirend. Giebt bei 150—160° Brom ab. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalk, in NH_3, CO_2, Benzonitril und Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3$.

Dibromid $C_6H_5.CN.Br_2$. *Bildung.* Aus (3 Thln.) Benzonitril und (2 Thln.) Brom bei 140—150° (ENGLER, *A.* 133, 144; vgl. FRIEDBURG, *A.* 158, 19). — Krystallinisch. Sehr unbeständig. Zerfliefst an der Luft unter Abgabe von HBr.

Dihydrochlorid (Phenyldichloracetamid) $C_7H_7Cl_2N = C_2H_7N.2HCl = C_6H_5.CCl_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Benzonitril in absolutem Aether oder Benzol (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1891). $PtCl_4$ fällt aus dieser Lösung ein gelbes Doppelsalz in langen Nadeln, das nur bei Gegenwart von HCl beständig ist, an trockener Luft aber bald in seine Bestandtheile zerfällt.

Dimethylderivat $C_6H_5.CCl_2.N(CH_3)_2$ — s. S. 741.

Dihydrobromid (Phenyldibromacetamid) $C_7H_7Br_2N = C_6H_5.NH.2HBr = C_6H_5.CBr_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Bromwasserstoff in erwärmtes Benzo-

nitril (ENGLER, *A.* 149, 307). — Krystallinisch. Schmelzp.: 70°. Zerfällt mit Wasser in HBr und Benzamid.

Benzonitril und Alkohole. **Benzimidoäthyläther** $C_9H_{11}NO = C_6H_5.C(NH).OC_2H_5$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Benzonitril, Alkohol und Salzsäuregas bei 0° (PINNER, *B.* 16, 1654). — $C_9H_{11}NO.HCl$. Große, stark glänzende, durchsichtige Prismen. Zersetzt sich unter Aufschäumen bei 118—120°. Liefert mit Hydroxylamin Benzoximidoäther $C_6H_5.C(N.OH).OC_2H_5$ (?), α- und β-Aethylbenzhydroxamsäure und mit Phenylhydrazin Benzenyldiphenylazidin $C_6H_5.C(N.NH.C_6H_5).NH.NH(C_6H_5)$.

Benzimidoisobutyläther. 1. Verbindung $C_{11}H_{15}NO.2HCl = C_6H_5.C(OC_4H_9)NH.2HCl = C_6H_5.C(OC_4H_9)(NH_2)Cl.HCl$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemisch gleicher Moleküle Isobutylalkohol und Benzonitril (PINNER, KLEIN, *B.* 10, 1890). — Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle rauchen stark an der Luft, verlieren über Aetznatron 1 Mol. Salzsäure und zerfallen mit Wasser rasch in Isobutylbenzoat und Salmiak.

2. Verbindung $C_{11}H_{15}NO.HCl = C_6H_5.C(OC_4H_9)(NH_2).Cl$ (?). *Bildung.* Durch Stehenlassen der Verbindung $C_{11}H_{15}NO.2HCl$ über NaOH (PINNER, KLEIN). — Schmilzt unter Zersetzung bei 135°. Leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Wasser nur sehr langsam zersetzt. Zerfällt beim Erhitzen in Benzamid und Isobutylchlorid. — $(C_{11}H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{11}H_{15}NO.H_2SO_4$. *Darstellung.* Aus dem salzsauren Salz und koncentrirter H_2SO_4 (P., K., *B.* 11, 10). — Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Den freien Benzimidoisobutyläther erhält man beim Uebergießen des salzsauren Salzes mit alkoholischem Ammoniak, neben Salmiak, Benzenylamidinsalz und Kyaphenin. Man filtrirt vom Salmiak ab, verdunstet das Filtrat im Vakuum und entzieht dem Rückstande, durch Aether, den Benzimidoisobutyläther. Dickes Oel. Zersetzt sich zum größten Theile bei der Destillation. Giebt mit HCl wieder das salzsaure Salz. Geht beim Digeriren mit Aethyljodid in Kyaphenin über.

Benzimidophenyläther $C_6H_5.C(N.C_6H_5).OC_6H_5$ — s. S. 742.

Benzimidoacetat $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.C(NH).C_2H_3O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzimidoisobutyläther mit Essigsäureanhydrid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 9). Man versetzt mit absolutem Alkohol, verdunstet und schüttelt den öligen Rückstand mit wässeriger Salzsäure. — Krystalle. Schmelzp.: 116°. Unlöslich in Wasser und wässerigen Säuren, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzonitril und Mercaptane — s. Thiobenzoësäure.

Benzonitril und Benzamid. **Dibenzimidooxyd** (Benzimidobenzamid) $C_{14}H_{12}N_2O = (C_6H_5.C:NH)_2O = C_7H_5O.NH.C(NH).C_6H_5$ (?). *Bildung.* Ein Gemisch gleicher Volume Benzonitril und Benzol wird in rauchende Schwefelsäure eingetragen und nach 24 Stunden vorsichtig mit Wasser versetzt. Es fällt wenig Kyaphenin aus, und im Filtrate davon wird durch Natron Dibenzimidooxyd gefällt (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 764; GUMPERT, *J. pr.* [2] 30, 89). — Derbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. In Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in verdünnten Säuren. Schwache Base; die Salze sind sehr unbeständig. Geht beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf 70—80° über in Dibenzamid $C_{14}H_{11}NO_2$ (s. S. 747).



Kyaphenin $(C_6H_5.CN)_3 =$ $\begin{matrix} C_6H_5.C:N \\ \dot{N}.\dot{C}.C_6H_5 \\ C_6H_5.\dot{C}:\dot{N} \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von trockenem Kaliumcyanat mit Benzoylchlorid (CLOËZ, *A.* 115, 23) oder von Benzonitrilmonobromid $(C_6H_5.CNBr)_2$ mit Kali (ENGLER, *A.* 133, 146). Entsteht, neben Benzonitril, beim Behandeln von Benzamid mit P_2S_5 (HENRY, *B.* 2, 307). Beim Behandeln von Benzimidoisobutyläther (s. d.) mit alkoholischem Ammoniak oder mit Aethyljodid. Benzenylamidin zerfällt beim Erhitzen in NH_3 und Kyaphenin (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 6). $3C_6H_5.C(NH).NH_2 = 3NH_3 + 3(C_6H_5.CN)$. Beim Lösen von Benzonitril in kalter, rauchender Schwefelsäure und Fällen der Lösung, nach 24 Stunden, mit Wasser (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 764) (Darstellung von Kyaphenin). Beim Kochen von Benzonitril mit Natrium (CLOËZ, *J.* 1868, 715) oder mit Zinkäthyl (FRANKLAND, EVANS, *Soc.* 37, 563). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 231° (P., K.). Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol. Löslich in CS_2; leicht in heißem Toluol (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 764). Sublimirbar; destillirt unzersetzt oberhalb 350°. Wird beim Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge nicht verändert; zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 220° in Jodammonium und Benzoësäure (ENGLER, *A.* 149, 310). Wird von Zinkstaub und Essigsäure in NH_3 und Lophin $C_{21}H_{16}N_2$ gespalten.

Trinitrokyaphenin $[C_6H_4(NO_2).CN]_3$. *Bildung.* Beim Lösen von Kyaphenin in rauchender Salpetersäure (CLOËZ). — Sehr kleine Nadeln.

Phenylisocyanid (Phenylcarbylamin) $C_7H_5N = C_6H_5.NC$. *Bildung.* Bei der Destillation einer Mischung von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kali (HOFMANN, *A.* 144, 117). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Cyananilin $NH:C(NH.C_6H_5).C(NH.C_6H_5):NH$, in Gegenwart von Wasser (SENF, *J. pr.* [2] 35, 516). — Grünliche, im auffallenden Lichte tiefblaue Flüssigkeit. Siedet nicht unzersetzt bei 167°. Riecht penetrant. Wird von Alkalien nicht angegriffen, zerfällt aber durch Säuren sehr leicht in Anilin und Ameisensäure. Verbindet sicht leicht mit Cyaniden; die Verbindung mit Cyansilber krystallisirt schön. Geht beim Erhitzen auf 200—220° in das isomere Benzonitril über. Verbindet sich beim Erhitzen mit Schwefel zu Phenylsenföl $C_6H_5.N.CS$ (WEITH, *B.* 6. 210). Verbindet sich direkt mit Schwefelwasserstoff zu Thioformanilid $C_6H_5.NH(CHS)$.

Chlorid $C_6H_5.NCCl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Phenylsenföl in dem gleichen Volumen Chloroform (SELL, ZIEROLD, *B.* 7, 1228). $C_6H_5.NCS + Cl_4 = C_6H_5.NCCl_2 + SCl_2$. — Stechend, äufsert unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 211—212°. Wird von Silberoxyd heftig oxydirt zu Phenylcarbimid. Zerfällt durch H_2S in Salzsäure und Phenylsenföl. Wasser wirkt erst bei 100° ein und erzeugt s-Diphenylharnstoff $CO(NH.C_6H_5)_2$, CO_2, Salzsäure und Anilin. Alkohol wirkt sehr heftig ein und erzeugt Phenylcarbaminsäureester $NH(C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. Mit Eisessig entsteht Acetanilid: $C_6H_5.NCCl_2 + 2C_2H_4O_2 = C_6H_5.NH(C_2H_3O) + C_2H_3OCl + HCl + CO_2$. Anilin wirkt äufserst heftig ein und liefert die basische Verbindung $C_{19}H_{17}N_3$, isomer mit Triphenylguanidin.

p-Bromphenylisocyanchlorid $C_7H_4BrNCl_2 = C_6H_4Br.NCCl_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf p-Bromphenylsenföl $C_6H_4Br.NCS$ (DENNSTEDT, *B.* 13, 232). — Schwere, gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 255—256°.

Substitutionsprodukte der Benzoësäure. Die Substitutionsprodukte der Benzoësäure werden entweder durch direktes Chloriren, Bromiren u. s. w. der Benzoësäure dargestellt und dann erhält man vorzugsweise Metaderivate, oder man oxydirt die Substitutionsprodukte des Toluols, resp. andere Homologen (oder Derivate) des Benzols mit einer Seitenkette. So entsteht p-Nitrobenzoësäure sowohl durch Oxydation von p-Nitrotoluol, wie von p-Nitroäthylbenzol, p-Nitrozimmtsäure u. s. w. Die p- und m-Derivate des Toluols werden am besten durch Chromsäuregemisch oxydirt, o-Derivate behandelt man mit Chamäleonlösung oder mit verdünnter Salpetersäure. Die Haloïdsubstitutionsprodukte der Benzoësäure lassen sich auch aus den Amido- (resp. Nitro-)benzoësäuren darstellen, indem man diese in Diazoderivate überführt und dann, den Stickstoff durch Cl, Br, J u. s. w. ersetzt. Die Oxybenzoësäuren $C_7H_5(OH)O_2$ geben, beim Behandeln mit PCl_5, Chloride der Chlorbenzoësäuren. Die Haloïde sind in den substituirten Benzoësäuren mit derselben Festigkeit gebunden, wie in den Substitutionsprodukten des Toluols (mit Haloïden im Kern). Nur durch Schmelzen mit Aetzkali gelingt es, das Chlor u. s. w. direkt herauszunehmen. Dafür wirkt aber Natriumamalgam leicht ein und ersetzt die Haloïde durch Wasserstoff.

Fluorbenzoësäuren $C_7H_5FlO_2 = C_6H_4Fl.CO_2H$. 1. o-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Diazoamidobenzoësäure mit HFl (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 12, 91). — Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, in heifsem Wasser leichter als die isomeren Säuren. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Aehnelt dem Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser.

2. m-Säure. *Bildung.* Beim Kochen von m-Diazoamidobenzoësäure mit rauchender Fluorwasserstoffsäure (PATERNÒ, OLIVERI). — Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 123—124°. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Schuppen. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen, sehr leicht löslich in warmem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln (aus siedendem Wasser).

Methylester $C_8H_7FlO_2 = C_7H_4FlO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 192—194° (P., O.).

3. p-Säure. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Diazoamidobenzoësäure mit rauchender Flusssäure (SCHMITT, GEHREN, *J. pr.* [2] 1, 394; PATERNÒ, OLIVERI). Beim Erhitzen von p-Fluortoluol mit Chromsäuregemisch auf 160° (WALLACH, *A.* 235, 263). — Schiefe, rhombische Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 182°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. In kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heifsem, sowie in Alkohol und Aether. Geht, bei längerem Kochen mit koncentrirter Salpetersäure in Nitrofluorbenzoësäure über. Das Calciumsalz zerfällt, beim Glühen mit Kalkhydrat, in Phenol, $CaFl_2$ und $CaCO_3$ (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 13, 534). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (SCH.; G.). Hält $4H_2O$; wenig löslich in kaltem Wasser (P., O.). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen.

Aethylester $C_7H_4FlO_2.C_2H_5$. Krystalle. Siedet unzersetzt (SCH., G.).

Alle drei Fluorbenzoësäuren gehen, innerlich eingenommen, in den Harn als Fluorhippursäuren über.

Difluorbenzoësäure $C_7H_4Fl_2O_2$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen von Benzoësäure mit CrO_2Fl_2 (dargestellt durch Destilliren von 60 g $K_2Cr_2O_7$ mit 100 g $CaFl_2$ und 180 g rauchender Schwefelsäure) (JACKSON, HARTSHORN, *Am.* 7, 346). Man behandelt das Produkt mit Soda, fällt die Lösung fraktionnirt durch HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Benzoësäureähnliche Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 232°. Sublimirt in abgeflachten Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, CS_2 und Ligroïn; wenig löslich in kaltem Alkohol oder Benzol, sehr leicht in Aether und Eisessig. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 15° 0,5° Thle. Salz. — $Ba.\bar{A}_2$. Schuppen. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 15° 1,19 Thle. Salz.

Chlorbenzoësäuren $C_7H_5ClO_2 = C_6H_4Cl.CO_2H$. 1. o-Chlorbenzoësäure (Chlorsalylsäure). *Bildung.* Das Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$ entsteht beim Behandeln von Salicylsäure mit PCl_5 (CHIOZZA, *A.* 83, 317). Beim Erhitzen von m-Chlornitrobenzol mit alkoholischem Cyankalium auf 250—270° (RICHTER, *B.* 4, 463). Beim Kochen von o-Chlortoluol mit verdünnter Chamäleonlösung (EMMERLING, *B.* 8, 880). — *Darstellung.* Man mischt innig salicylsaures Natrium mit (2 Mol.) PCl_5 und fängt das über 240° Siedende besonders auf. Es wird durch Kochen mit Natronlauge zerlegt und die Lösung mit Salzsäure gefällt (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 184). Den Niederschlag digerirt man einige Zeit mit Wasser und überschüssiger dünner Kalkmilch. Dadurch wird fast alle Salicylsäure als zweibasisches Calciumsalz gefällt, und in Lösung bleibt nur o-Chlorbenzoësäure (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 311). Oder man destillirt das Gemenge der Säuren mit Wasser: nur die Salicylsäure verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfeu (HÜBNER, UPMANN, *Z.* 1870, 293) Man destillirt möglichst reine, farblose Salicylsäure mit (2 Mol.) PCl_5 (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 263) und zerlegt den unter 258° übergehenden Antheil mit Wasser (HÜBNER, *A.* 222, 192). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 137° (KEKULÉ, *A.* 117, 157). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 349. 1 Thl. löst sich in 881 Thln. Wasser von 0° (KOLBE, LAUTEMANN). Schmilzt beim Erhitzen mit Wasser. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Benzoësäure über; gleichzeitig entsteht eine kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Substanz, durch deren Gegenwart die reducirte Benzoësäure undeutlich krystallisirt, sich leichter in Wasser löst und niedriger schmilzt (BEILSTEIN, REICHENBACH). Auch beim Schmelzen von chlorbenzoësaurem Kalium mit Natriumformiat entsteht Benzoësäure (V. MEYER, *B.* 3, 363; vgl. MEYER, ADOR, *B.* 4, 259). Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht m-Oxybenzoësäure, neben wenig Salicylsäure. — $Ca(C_7H_4ClO_2)_2 + 2H_2O$ (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 264). In Wasser viel leichter löslich als die isomeren Salze. Sehr schwer löslich in heifsem Alkohol, fast gar nicht in kaltem (BEILSTEIN, *A.* 179, 289). — $Ba.\bar{A}_2$ (L., U.; KEKULÉ). Krystallisirt auch mit $3H_2O$ (BEILSTEIN, *A.* 179, 288). 100 Thle. Wasser von 18,5° lösen 31,2 Thle. wasserfreies Salz. Wenig löslich in kaltem Alkohol (BEILSTEIN). — $Ag.\bar{A}$. Schuppen (aus siedendem Wasser).

Aethylester $C_9H_9ClO_2 = C_7H_4ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 238—242° (KEKULÉ); 243° (GLUTZ, *A.* 143, 196).

Chlorid $C_7H_4Cl_2O = C_6H_4Cl.COCl$. Siedep.: 235—238° (EMMERLING).

Amid $C_7H_6ClNO = C_7H_4ClO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und Ammoniak (KEKULÉ). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser.

Anilid $C_{13}H_{10}ClNO = C_7H_4ClO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Anilin (KEKULÉ). — Nadeln. Schmelzp.: 114° (HÜBNER, *A.* 222, 194). Kaum löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

p-Nitranilid $C_{13}H_9ClN_2O_3 = C_6H_4Cl.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Beim Eintragen des Anilids in kalte, rauchende Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 222, 194). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Unlöslich in Wasser. Liefert, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, p-Nitranilin und o-Chlorbenzoësäure.

p-Toluid $C_{14}H_{12}ClNO = C_7H_4ClO.NH(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus o-Chlorbenzoylchlorid und p-Toluidin (SCHREIB, *B.* 13, 465). — Krystalle. Schmelzp.: 131°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Nitrotoluid $C_{14}H_{11}ClN_2O_3 = C_7H_4ClO.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$ ($CH_3:NO_2:NH = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Eintragen von o-Chlorbenzoë-p-Toluid in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender und 3 Thln. koncentrirter Salpetersäure (SCHREIB). — Gelblichgrüne Krystalle. Schmelzp.: 139°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Giebt beim Behandeln mit alkoholischem Kali m-Nitro-p-Toluidin.

Dinitrotoluid $C_{14}H_{10}ClN_3O_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen der Mononitroverbindung mit rauchender Salpetersäure (SCHREIB). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 228°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Chloroform. Konnte durch Aetzkali nicht gespalten werden.

Trinitrotoluid $C_{14}H_9ClN_4O_7$. *Bildung.* Durch Erwärmen von o-Chlorbenzoë-p-Toluid mit höchst koncentrirter Salpetersäure (SCHREIB). — Seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 239°. Sehr ähnlich der Dinitroverbindung.

Nitril $C_7H_4ClN = C_6H_4Cl.CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und PCl_5 oder P_2S_5; aus Salicylsäureamid oder Nitril und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 492). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 42—43°; Siedep.: 232°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether.

2. m-Chlorbenzoësäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoësäure mit Chlor oder besser mit Kaliumchlorat und Salzsäure oder durch Kochen mit Chlorkalklösung (STENHOUSE, *A.* 55, 1; FIELD, *A.* 65, 55; OTTO, *A.* 122, 157). Beim Erhitzen von Benzoësäure mit $SbCl_5$ (GERHARDT, *Gr.* 3, 214). Beim Kochen Zimmtsäure mit Chlorkalk (STENHOUSE). Beim Kochen von Chlorhippursäure mit Salzsäure (OTTO). Bei der Oxydation von m-Chlortoluol mit Chromsäuregemisch (WROBLEVSKY, *A.* 168, 200). Aus p-Chlornitrobenzol und Cyankalium bei 200° (RICHTER, *B.* 4, 463). m-Chlorbenzoësäurechlorid $C_6H_4Cl.COCl$ entsteht beim Destilliren von Sulfobenzoësäure mit (2 Mol.) PCl_5 (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 259). $C_6H_4(SO_3H).CO_2H + 2PCl_5 = C_6H_4(SO_2Cl)COCl + 2POCl_3 + 2HCl$ und $C_6H_4(SO_2Cl).COCl = SO_2 + C_6H_4Cl.COCl$. — *Darstellung.* Man erhitzt je 7 g Benzoësäure mit 4 g Braunstein und 40 g rauchender Salzsäure, im Rohr, auf 150° (HÜBNER, WEISS, *B.* 6, 175). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 152° (GRIESS, *A.* 117, 14); 153° BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* 133, 244). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 349. Wird von Natriumamalgam zu Benzoësäure reducirt (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 315). Beim Schmelzen mit Kali entsteht m-Oxybenzoësäure (DEMBEY, *A.* 148, 222). 1 Thl. löst sich in 2840 Thln. Wasser 0° (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 194). Schmilzt nicht unter Wasser. — $Ca(C_7H_4ClO_2)_2 + 3H_2O$ (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 260). Kleine Nadeln. 1 Thl. löst sich in 82,6 Thln. Wasser von 12° (BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* 133, 243). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (HÜBNER, *A.* 222, 92). Kleine Nadeln, in Wasser leicht löslich (LIMPRICHT, USLAR). — Das Bleisalz ist ein weifser Niederschlag (L., U.). — $Ag.\bar{A}$ (L., U.).

Aethylester $C_9H_9ClO_2 = C_7H_4ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 245° (LIMPRICHT, USLAR).

Chlorid $C_6H_4Cl.COCl$. *Bildung.* Bei der Destillation des Sulfobenzoësäurechlorides (LIMPRICHT, USLAR). $SO_2Cl.C_6H_4.COCl = SO_2 + C_6H_4Cl.COCl$. Beim Behandeln von Chinasäure $C_7H_{12}O_6$ mit (5 Mol.) PCl_5 (GRAEBE, *A.* 138, 200). — Flüssig. Siedep.: 225° (LIMPRICHT, USLAR).

Amid $C_7H_6ClNO = C_7H_4ClO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 132—133° (HÜBNER, *A.* 222, 94). Leicht löslich in Weingeist und in heifsem Wasser (LIMPRICHT, USLAR).

Nitril $C_7H_4ClN = C_6H_4Cl.CN$. *Bildung.* Beim Destilliren des Amids der Sulfobenzoësäure mit überschüssigem PCl_5 (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 35). Aus dem Nitril der m-Amidobenzoësäure durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor (GRIESS, *B.* 2, 370). — Nadeln. Schmelzp.: 39° (G.). Riecht nach Bittermandelöl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen.

3. p-Chlorbenzoësäure (Chlordracylsäure). *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Chlortoluol mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 336), oder besser mit verdünnter Chamäleonlösung (EMMERLING, *B.* 8, 880). Aus p-Amidobenzoësäure durch Austausch der NH_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, WILBRAND, *A.* 128, 270). Bei der Oxydation von Chlorbenzol C_6H_5Cl mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (MÜLLER, *Z.* 1869, 137). — Sublimirt in Schuppen. Schmelzp.: 236° (BEILSTEIN, SCHLUN, *A.* 133, 243). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 350. 1 Thl. löst sich in 5288 Thln. Wasser (MÜLLER). Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na.\bar{A}$ (EMMERLING). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (BEILSTEIN, SCHLUN). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (MÜLLER). Hält $3\frac{1}{2}H_2O$ (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 339). — $Ag.\bar{A}$ (EMMERLING).

Methylester $C_8H_7ClO_2 = C_7H_4ClO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (EMMERLING). — Grofse Nadeln. Schmelzp.: 42°.

Chlorid $C_7H_4Cl_2O = C_6H_4Cl.COCl$. Flüssig. Raucht an der Luft. Siedep.: 220—222°; spec. Gew. = 1,377 (EMMERLING).

Amid $C_7H_6ClNO = C_7H_4ClO.NH_2$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 170° (EMMERLING). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Anilid $C_{13}H_{10}ClNO = C_7H_4ClO.NH(C_6H_5)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 194° (EMMERLING).

Isonitril $C_6H_4Cl.NC$. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenylsenföl $C_6H_5N.CS$ in Chloroform, Abdestilliren des Chloroforms und Behandeln des Rückstandes

mit Ammoniak erhielten SELL und ZIEROLD (*B.* 7, 1233) Krystallblättchen von der Formel $C_7H_7ClN_2O = C_6H_4Cl.NC(OH).NH_2$. Dieselben entwickelten, beim Erhitzen mit festem Aetzkali, Chloranilin. Das Chlor ist an der p-Stelle vorhanden (?).

Dichlorbenzoësäuren $C_7H_4Cl_2O_2 = C_6H_3Cl_2.CO_2H$. 1. (v-)om-Dichlorbenzoësäure (CO_2H : Cl : Cl = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Bei der Oxydation von (v-)om-Dichlortoluol durch $KMnO_4$ (SEELIG, *A.* 237, 162). — Schmelzp.: 166°.

2. Dieselbe Säure(?) entsteht bei allmählichem Eintragen (in 36—40 Stunden) einer gesättigten Lösung von 4 Thln. $KClO_3$ in eine erwärmte Lösung von 1,5 Thln. Benzoësäure in 60 Thln. Wasser und 10 Thln. koncentrirter Salzsäure (CLAUS, PFEIFER, *B.* 5, 658; 6, 721; CLAUS, THIEL, *B.* 8, 948; CLAUS, BÜCHNER, *B.* 20, 1621). — Schmelzp.: 156°. Bleibt beim Erhitzen von verdünnter H_2SO_4 auf 220° unverändert. Liefert beim Glühen mit Kalk: o-Dichlorbenzol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Löslich in 12,5 Thln. Wasser von 28° (CL., PF.).

3. mp-(o-)Dichlorbenzoësäure ($CO_2H:Cl_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Kochen von Benzoësäure mit Chlorkalklösung (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 232) oder mit Salzsäure und $KClO_3$ (BEILSTEIN, *A.* 179, 291). Beim Behandeln von Dichlorhippursäure mit Salzsäure (OTTO, *A.* 122, 147). Aus Sulfochlorbenzoësäure $C_6H_3Cl(SO_3H)(CO_2H)$ und PCl_5 (OTTO, *A.* 123, 226). Aus dem Toluolderivat $C_7H_6Cl_8$ und alkoholischem Kali (PIEPER, *A.* 142, 306). Bei der Oxydation von mp-Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2.CH_3$ oder Dichlorbenzylchlorid $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$ mit Chromsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 225). Aus Dichlorbenzotrichlorid $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ und Wasser bei 200° (BEILSTEIN, KUHLBERG). Aus p-Chlorbenzoësäure und $SbCl_5$ bei 200° (BEILSTEIN, *A.* 179, 284). Aus gechlorter p-Oxybenzoësäure und PCl_5 (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 433). — Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 201—202°. Siedet unzersetzt. In heifsem Wasser erheblich leichter löslich als in kaltem, sehr leicht löslich in Alkohol. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen.

Salze u. s. w.: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $Ca(C_7H_3Cl_2O_2)_2 + 3H_2O$. Schuppen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 18° lösen 1,10 Thle. Salz.

Aethylester $C_9H_8Cl_2O_2 = C_7H_3Cl_2O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 262—263° (B., K.).

Chlorid $C_7H_3Cl_3O = C_7H_3Cl_2O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 242° (B., K.).

Amid $C_7H_5Cl_2NO = C_7H_3Cl_2O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 133° (B., K.).

4. op-Dichlorbenzoësäure (CO_2H : Cl : Cl = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Erhitzen von op-Dichlortoluol mit verdünnter HNO_3 auf 140° (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 316). — Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schmelzp.: 158°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln.

5. (a-)om-Dichlorbenzoësäure ($CO_2H:Cl_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Chloriren von mp-Chlorbenzoësäure (BEILSTEIN, *A.* 179, 285). Aus (rohem) Dichlorbenzotrichlorid und Wasser, neben o-Dichlorbenzoësäure und einer dritten isomeren Säure (SCHULTZ, *A.* 187, 268). Bei der Oxydation von Aethyl-p-Dichlorbenzol $C_6H_3Cl_2.C_2H_5$ ($C_2H_5 : Cl_2 = 1 : 3 : 6$) (ISTRATI, *A. ch.* [6] 6, 479). Aus o-Chlor-m-Amidobenzoësäure durch Austausch der Amidogruppe gegen Chlor (HÜBNER, *A.* 222, 201). Beim Erhitzen von p-Dichlortoluol mit verdünnter HNO_3 auf 140° (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 319). — *Darstellung.* Man erhitzt 3 Tage lang, auf 180°, ein Gemenge von je 25 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,2), 4 g o-$C_7H_5ClO_2$ und 2,5 g $K_2Cr_2O_7$. Man kocht die Säure wiederholt mit neuen Mengen Wasser auf, bindet dann an Baryt und krystallisirt das Baryumsalz aus Alkohol um (BEILSTEIN). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 156° (SCHULTZ). Siedep.: 301°. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Löslich in 1193 Thln. Wasser von 11° (BEILSTEIN). Unterscheidet sich von der o-Dichlorbenzoësäure durch eine gröfsere Löslichkeit des Baryumsalzes in Wasser; letzteres löst sich leicht in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 75%) auf 220° in CO_2 und p-Dichlorbenzol. — $NH_4.\bar{A}$ (ISTRATI). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Körner (ISTRATI). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. 100 Thle. Wasser von 14,4° lösen 2,513 Thle. wasserfreies Salz (B.). Leicht löslich in Alkohol (von 87%). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (B.). — $Fe.\bar{A}_2$. Weifser Niederschlag (ISTRATI). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellblauer, unlöslicher Niederschlag (B.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (ISTRATI).

Aethylester $C_9H_8Cl_2O_2 = C_7H_3Cl_2O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 271° (i. D.); spec. Gew. = 1,3278 bei 0° (BEILSTEIN).

Amid $C_7H_5Cl_2NO = C_7H_3Cl_2O.NH_2$. Wollige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155° (BEILSTEIN). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser

Anilid $C_{13}H_9Cl_2NO = C_6H_3Cl_2.CO.NH(C_6H_5)$. Grofse Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 240° (HÜBNER, *A.* 222, 203). Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

6. (v-)m-Dichlorbenzoësäure ($CO_2H : Cl_2 = 1 : 2 : 6$) (?). *Bildung.* Entsteht, neben mp-Dichlorbenzoësäure und (a-)om-Dichlorbenzoësäure, beim Erhitzen von (rohem)

Dichlorbenzotrichlorid $C_6H_3Cl_2.CCl_3$ mit Wasser auf 200° (SCHULTZ, *A.* 187, 269). Man bindet die Säuren an Baryt und erhält zunächst das Salz der o-Dichlorbenzoësäure. Die in der Lösung verbleibenden Salze trennt man durch fraktionnirtes Krystallisiren aus Alkohol. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 126,5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $NH_4.\bar{A}$ + H_2O. — K.Ā + 5H_2O. — $Ba.\bar{A}_2$ + 3½H_2O. Kleine Nadeln. 100 Thle. Wasser von 4° lösen 4,7 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. absoluter Alkohol von 4° lösen 3,8 Thle. wasserfreies Salz. — $Zn.\bar{A}_2$ + 1½H_2O. Undeutliche Krystalle. Die kaltgesättigte wässerige Lösung wird beim Kochen gefällt. Der Niederschlag löst sich beim Erkalten. (Ebenso verhält sich das Zinksalz der (a-)om-Dichlorbenzoësäure, aber nicht jenes der mp-Dichlorbenzoësäure.)

Chlorid $C_7H_3Cl_2O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 244° (SCH.).

Amid $C_7H_5Cl_2NO = C_7H_3Cl_2O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 166° (SCH.).

7. mm-Dichlorbenzoësäure ($CO_2H:Cl_2$ = 1:3:5). *Bildung.* Beim Erhitzen von mm-Dichlortoluol mit verdünnter HNO_3 auf 170° (LELLMANN, KLOTZ, *A.* 231, 324). — Nadeln. Schmelzp.: 182—182,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure (von 75%) auf 220° nicht verändert.

Trichlorbenzoësäuren $C_7H_3Cl_3O_2 = C_6H_2Cl_3.CO_2H$. 1. α-Trichlorbenzoësäure ($CO_2H:Cl_3$ = 1:2:4:5). *Bildung.* Bei der Oxydation von s-Trichlortoluol mit Chromsäuregemisch (JANNASCH, *A.* 142, 301). Bei anhaltendem Kochen von Benzoësäure mit Chlorkalklösung oder besser durch Erhitzen von Trichlorbenzotrichlorid $C_6H_2Cl_3.CCl_3$ mit Wasser auf 260° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 234). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 163°. Sublimirt in langen feinen Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, viel leichter löslich in heifsem. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Salze und Derivate: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $NH_4.C_7H_2Cl_3O_2$. — $Ca.\bar{A}_2$ + 2H_2O. — $Sr.\bar{A}_2$ + 4H_2O. — $Ba.\bar{A}_2$ + 7H_2O. Feine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem.

Aethylester $C_9H_7Cl_3O_2 = C_7H_2Cl_3O_2.C_2H_5$. Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 65° (B., K.).

Chlorid $C_7H_2Cl_3O.Cl$. Schmelzp.: 41°; Siedep.: 272° (B., K.).

Amid $C_7H_4Cl_3NO = C_7H_2Cl_3O.NH_2$. Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 167,5° (B., K.). Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem, absolutem Alkohol.

2. β-Trichlorbenzoësäure ($CO_2H:Cl_3$ = 1:2:3:4). *Bildung.* Beim Behandeln des entsprechenden β-Trichlorbenzaldehydes mit $KMnO_4$ (SEELIG, *A.* 237, 150). — Nadeln. Schmelzp.: 129°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

3. v-Trichlorbenzoësäure ($CO_2H:Cl_3$ = 1:3:4:5). *Bildung.* Aus Chrysanissäure (Dinitro-p-Amidobenzoësäure) und rauchender Salzsäure bei 200—210° (SALKOWSKI, *A.* 163, 28). Beim Zerlegen von rohem Trichlorbenzotrichlorid $C_6H_2Cl_3.CCl_3$ (erhalten durch Chloriren von $C_6H_5.CCl_3$, in Gegenwart von Jod) durch Natron (CLAUS, BÜCHER, *B.* 20, 1626). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 203°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Sublimirt in langen Nadeln. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. — $Ca.\bar{A}_2$ + 6H_2O. Kleine Nadeln, in kaltem Wasser wenig löslich. — $Ba.\bar{A}_2$ + 4H_2O. Kleine Prismen. — Ag.Ā.

Aethylester $C_9H_7Cl_3O_2 = C_7H_2Cl_3O_2.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 86° (S.).

Chlorid $C_7H_2Cl_4O = C_7H_2Cl_3O.Cl$. Prismen (aus Aether, CS_2, Benzol, worin es leicht löslich ist). Schmelzp.: 36° (S.).

Amid $C_7H_4Cl_3NO = C_7H_2Cl_3O.NH_2$. Sehr kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 176° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in siedendem Benzol.

Tetrachlorbenzoësäuren $C_7H_2Cl_4O_2 = C_6HCl_4.CO_2H$. 1. Säure ($CO_2H:Cl_4$ = 1:2:3:4:6). *Bildung.* Aus Tetrachlorbenzotrichlorid $C_6HCl_4.CCl_3$ und Wasser bei 280° (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 245). — Schmelzp.: 187°. Das Baryumsalz bildet feine Nadeln.

2. Säure ($CO_2H:Cl_4$ = 1:2:3:4:5). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. (a-)o-Dichlorbenzoësäure mit 6 Thln. $SbCl_5$ auf 230° (BEILSTEIN, *A.* 179, 286). Beim Erhitzen von (v-)om- oder mp-Dichlorbenzoësäure mit Braunstein und rauchender Salzsäure auf 180—200° (CLAUS, BÜCHER, *B.* 20, 1626). — Schmelzp.: 165° (CL., B.). — Das Baryumsalz $Ba.\bar{A}_2$ + 4H_2O krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln. Hält 3½H_2O (CL., B.).

Perchlorbenzoësäure $C_7HCl_5O_2 = C_6Cl_5.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (v-)om- oder von mp-Dichlorbenzoësäure mit Braunstein und rauchender Salzsäure auf 180—200° (CLAUS, BÜCHER, *B.* 20, 1627). — Schmelzp.: 199—200°. — $Ba.\bar{A}_2$ + 4H_2O. Nadeln.

Nitril $C_7Cl_5N = C_6Cl_5.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit überschüssigem $SbCl_5$ auf 160—360° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2885). Man entfernt aus dem

Rohprodukt das Antimon durch HCl und sublimirt den Rückstand. — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 210°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in CS_2, $CHCl_3$ und in kochendem Weingeist. Wird von HCl selbst bei 200° nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge wird alles Chlor als NaCl abgeschieden.

Brombenzoësäuren $C_7H_5BrO_2 = C_6H_4Br.CO_2H$. 1. o-Brombenzoësäure. *Bildung.* Aus m-Bromnitrobenzol und Cyankalium bei 200°; aus o-Amidobenzoësäure durch Auswechselung von NH_2 gegen Br (RICHTER, *B.* 4, 465). Beim Kochen von o-Bromtoluol mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Säure, 3—4 Vol. Wasser) (ZINCKE, *B.* 7, 1502). Bei der Oxydation von o-Bromdiphenyl $C_{12}H_9Br$ mit CrO_3 und Eisessig (SCHULTZ, SCHMIDT, STRASSER, *A.* 207, 353). — *Darstellung.* Je 30—40 g o-Bromtoluol werden 4—5 Stunden lang mit 70—80 g $KMnO_4$ und 1 l Wasser gekocht. Die erhaltene Säure reinigt man durch Umkrystallisiren aus Wasser und Darstellen des Baryumsalzes, welches man aus Alkohol umkrystallisirt (RAHLIS, *A.* 198, 99). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147—148° (Z.); 150° (RAHLIS). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 350. In kaltem Wasser viel leichter löslich als die m- oder p-Brombenzoësäure und noch leichter in siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Verflüchtigt sich sehr langsam mit Wasserdämpfen.

Salze: RAHLIS. — $Na.\bar{A}$ (bei 150°). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse, monokline Tafeln. Schmilzt (wasserfrei) bei 245°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. In Wasser äufserst leicht löslich. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln mit $2C_2H_6O$. CO_2, in die alkoholische Lösung geleitet, scheidet die Hälfte des Baryts als $BaCO_3$ ab. — $Zn.\bar{A}_2$. Glasige Masse, schmilzt unter Wasser. — Das Bleisalz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln mit 1 Mol. Alkohol: $Pb.\bar{A}_2 + C_2H_6O$. Schmelzp.: 176—180°. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grüne Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 257°. Beim Kochen der alkoholischen Lösung des Kupfersalzes fällt ein himmelblaues, basisches Salz $C_7H_4BrO_2.Cu(OH)$ nieder, das in heifsem Wasser unlöslich ist und sich bei 180° zersetzt.

Methylester $C_8H_7BrO_2 = C_7H_4BrO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 246—247° (RAHLIS).

Aethylester $C_9H_9Br_2O_2 = C_7H_4BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 254—255° (RAHLIS).

Anilid $C_{13}H_{10}BrNO = C_7H_4BrO.NH(C_6H_5)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141 bis 142,5°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (HINTZMANN, *Kekulé, Lehrb. d. organ. Chem.* 3, 523).

2. m-Brombenzoësäure. *Bildung.* Aus Silberbenzoat und Brom, bei gewöhnlicher Temperatur (PELIGOT, *A.* 28, 246; ANGERSTEIN, *A.* 158, 2). Beim Erhitzen von Benzoësäure (REINECKE, *Z.* 1865, 116; 1869, 100) oder Benzamid (REINECKE, *Z.* 1866, 367; FRIEDBURG, *A.* 158, 26) mit Brom und Wasser auf 100°. Aus m-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (GRIESS, *A.* 117, 25). Aus p-Bromnitrobenzol mit Cyankalium und Alkohol bei 200° (RICHTER, *B.* 4, 464). Durch Oxydation von m-Bromtoluol (WROBLEVSKY, *A.* 168, 156). Aus m-Dibrombenzol, Chlorameisenester und Natriumamalgam (neben Isophtalsäure) (WURSTER, *A.* 176, 149). — *Darstellung.* Man erhitzt Benzoësäure mit (1 Mol.) Brom und Wasser einige Tage lang auf 130—160° (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 233). Die gebildete Säure destillirt man, bis das Thermometer 280° zeigt, dann ist alle freie Benzoësäure und etwas Brombenzoësäure im Destillat. Den Rückstand krystallisirt man aus Wasser um (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 131). Oder man entfernt die Benzoësäure durch Destilliren des Produktes mit Wasser (ANGERSTEIN, *A.* 158, 5). — Krystallnadeln. Schmelzp.: 155° (FRIEDBURG, *A.* 158, 19). Destillirt unzersetzt oberhalb 280°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 35. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali m-Oxybenzoësäure (RICHTER, *Z.* 1869, 457; BARTH, *A.* 159, 236) und daneben wenig Salicylsäure (FRIEDBURG; RICHTER). Das Kaliumsalz giebt, beim Schmelzen mit Natriumformiat, Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ (MEYER, ADOR, *A.* 159, 15). Bei der Destillation eines äquivalenten Gemenges von Natriumbrombenzoat und Chlorjod werden CO_2, Jod, Jodbenzol, Brombenzoësäure und Phenylbrombenzoat $C_7H_4BrO_2.C_6H_5$ (Siedep.: 300°) gebildet (SCHÜTZENBERGER, SENGENWALD, *J.* 1862, 252). — $Ca(C_7H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$ (REINECKE). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Platte Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich (R.).

Methylester $C_8H_7BrO_2 = C_7H_4BrO_2.CH_3$. Tafeln. Schmelzp.: 31—32° (MEYER, ADOR, *A.* 159, 14).

Aethylester $C_9H_9BrO_2 = C_7H_4BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 259° (ENGLER, *B.* 4, 707).

Phenylester $C_{13}H_9BrO_2 = C_7H_4BrO_2.C_6H_5$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 65° (MÜGGE, *J.* 1879, 676; 1880, 375).

Chlorid $C_7H_4BrO.Cl$. Flüssig. Siedep.: 239° (MÜLLER, *Z.* 1871, 301).

Amid $C_7H_6BrNO = C_7H_4BrO.NH_2$. Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 150° (ENGLER, *B.* 4, 708). Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Nitril $C_7H_4BrN = C_6H_4Br.CN$. *Bildung.* Aus dem Amid durch Wasserabspaltung (ENGLER). Aus m-Bromdiazobenzolchlorid und Kaliumkupfercyanür (SANDMEYER, *B.* 18, 1495). — Spiefsige Krystalle. Schmelzp.: 38°; Siedep.: 225°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3. p-Brombenzoësäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Bromtoluol (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 247) oder von p-Bromäthylbenzol $C_6H_4Br.C_2H_5$ (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 283). Beim Erhitzen von p-Bromphenylsenföl $C_6H_4Br.NCS$ mit Kupferpulver auf 180—200° entsteht p-Brombenzoësäurenitril (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 717). — *Darstellung.* Man kocht 12 Stunden lang 150 g p-Bromtoluol mit 400 g $K_2Cr_2O_7$ und 550 g H_2SO_4 (verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser) (JACKSON, ROLFE, *Am.* 9, 84). — Kleine Nadeln (aus Aether), Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 251°. In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$ (?). Feine Nadeln (F., K.). — $Ba.\bar{A}_2$ (über Schwefesäure getrocknet). Kleine Blättchen, in Wasser leicht löslich. — $Ag.\bar{A}$ (H., O., P.).

Aethylester $C_9H_9BrO_2 = C_7H_4BrO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Brombenzylbromid mit alkoholischem Kali (ELBS, *J. pr.* [2] 34, 341). — Flüssig. Siedep.: 236° bei 713 mm.

Phenylester $C_{13}H_9BrO_2 = C_7H_4BrO_2.C_6H_5$. Perlmutterglänzende Schuppen. Schmelzp.: 117° (JACKSON, ROLFE, *Am.* 9, 86). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol, weniger in Ligroïn.

Pyrogallolester $C_{27}H_{15}Br_3O_6 = C_6H_3(C_7H_4BrO_2)_3$. Mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 140° (JACKSON, ROLFE, *Am.* 9, 86). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether uud $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

Chlorid. Nadeln. Schmelzp.: 30°; siedet nicht ganz unzersetzt bei 245—247° (JACKSON, ROLFE, *Am.* 9, 85). Leicht löslich in Benzol und Ligroïn.

Anhydrid $C_{14}H_8Br_2O_3 = (C_7H_4BrO)_2O$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von 3 Thln. p-brombenzoësaurem Natrium mit 2 Thln. p-Brombenzoylchlorid auf 200° (JACKSON, ROLFE, *Am.* 9, 85). — Kleine, rektanguläre Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 212 bis 213°. Fast unlöslich in Aether, CS_2 und Eisessig. Wenig löslich in Benzol, etwas leichter in $CHCl_3$.

Amid $C_7H_6BrNO = C_7H_4BrO.NH_2$. Kleine, perlmutterglänzende, rektanguläre Tafeln. Schmelzp.: 186° (JACKSON, ROLFE, *Am.* 9, 87). Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol, Ligroïn und CS_2. Löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether.

Anilid $C_7H_4BrO.NH(C_6H_5)$. Blätter. Schmelzp.: 197° (HÜBNER, *B.* 10, 1707).

Dibrombenzoësäuren $C_7H_4Br_2O_2 = C_6H_3Br_2.CO_2H$. 1. (a-)o- od. mp-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus p-Brombenzoësäure durch Nitriren und Austauschen der NO_2-Gruppe gegen Brom (HÜBNER, *A.* 222, 184). Beim Oxydiren von (rohem) Dibromtoluol (BURGHARD) oder von (a-)o-Dibromtoluol durch eine Lösung von CrO_3 in Eisessig (HÜBNER, *B.* 8, 560; NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 970). Beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Brom auf 270—290° (HALBERSTADT, *B.* 14, 908) [s. (a-)m- und p-Dibrombenzoësäure]. Ebenso aus (a-)o-Dinitrobenzoësäure und Brom (HALBERSTADT, *B.* 14, 2215). — Kleine Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229—230° (B.); 232—233° (N., W.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Salze: HÜBNER, *A.* 222, 185. — $K.\bar{A} + xH_2O$. Sehr lösliche Krystallmasse. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Etwas löslicher als das Baryumsalz. — $C_7H_3Br_2O_2.Cu.OH$. Hellblaugrüner Niederschlag; unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Fällt als Gallerte aus, die beim Stehen dicht wird. Schwer löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_9H_8Br_2O_2 = C_7H_3Br_2O_2.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 38—38,5° (HÜBNER, *A.* 222, 187).

Amid $C_7H_5Br_2NO = C_6H_3Br_2.CO.NH_2$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 151,5° (HÜBNER).

2. (v-)o- od. (v-)om-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Aus (v-)m-Brom-o-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (HÜBNER, *A.* 222, 105). — Dünne, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 85%) auf 230°, in CO_2 und o-Dibrombenzol. — $K.\bar{A} + xH_2O$. Krystallisirt schlecht. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Warzenförmig vereinigte, kleine Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 16° 4,2225 Thle. wasserfreies Salz. — $C_7H_3Br_2O_2.Cu.OH$. Fällt beim Versetzen des Baryumsalzes mit Kupferacetat als schmutzig-grüner Niederschlag aus.

Aus o-Brombenzoësäure entsteht durch Nitriren und darauf folgendes Austauschen von NO_2 gegen Br eine bei 150° schmelzende Säure, deren Baryumsalz wasserfrei krystallisirt (SMITH, *B.* 10, 1706).

Durch Erhitzen von (v-)o-Dibromtoluol mit verdünnter Salpetersäure auf 130° erhielten NEVILE und WINTHER (*B.* 13, 965) eine bei 146—148° schmelzende (v-)o-Dibrombenzoësäure.

Aus p-Dibromnitrobenzol und alkoholischem Cyankalium entsteht, schon bei 120—140°, eine p-Dibrombenzoësäure (RICHTER, *B.* 7, 1146). Die freie Säure krystallisirt in flachen Nadeln. Schmelzp.: 151—152°. Dieselbe Säure entsteht durch mehrtägiges Kochen von p-Dibromtoluol mit verdünnter Salpetersäure (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 963). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. In Wasser leicht löslich.

Vielleicht identisch mit (v-)o-Dibrombenzoësäure (?).

Wahrscheinlich ist auch die beim Erhitzen von o-Nitrobenzoësäure mit Brom und Wasser auf 260° entstehende Säure (v-)o-Dibrombenzoësäure. — CLAUS und LADE (*B.* 14, 1170) geben für diese Säure den Schmelzpunkt 148°. Sie untersuchten folgende Salze: $K.\bar{A} + H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen; wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Aus o-Nitrobenzoësäure, Brom und Wasser erhielten CLAUS und LADE aufserdem noch eine kleine Menge einer in Wasser schwerer löslichen Dibrombenzoësäure, die bei 153° schmilzt und aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. — Ihr Baryumsalz $Ba.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$ bildet glänzende Blättchen. CLAUS und LADE halten diese Säure für identisch mit der Säure aus p-Dibromnitrobenzol (RICHTER), aus o-Brombenzoësäure (SMITH) und aus m-Brombenzoësäure (LAWRIE) und erklären sie für p-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br : Br := 1:2:5$).

3. (a-)m- oder op-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Durch Oxydation von (a-)m-Dibromtoluol mit verdünnter Salpetersäure (NEVILE, WINTHER). — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.: 166—170°.

4. (s-)m-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Beim Erhitzen von je 5 g Benzoësäure mit 13,1 g Brom und Wasser auf 200—230° (ANGERSTEIN, *A.* 158, 10). Man bindet die Säure an Baryt und reinigt das Baryumsalz durch wiederholtes Krystallisiren. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 223—227°. Sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine, kurze Nadeln. In Wasser ziemlich schwer löslich.

Identisch mit der folgenden Säure oder mit(a-)o-Dibrombenzoësäure (?).

(s-)m-Dibrombenzoësäure. *Bildung.* Aus zweifach gebromter p-Amidobenzoësäure und Aethylnitrit (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 4). Aus a-Nitro-m-Dibrombenzol (Schmelzp.: 61°) mit alkoholischem Cyankalium bei 250° (RICHTER, *B.* 8, 1423). Durch Oxydation von (s-)m-Dibromtoluol (NEVILE, WINTHER, *B.* 13, 967). Beim Behandeln einer Lösung von m-Brom-m-Amidobenzoësäure in Eisessig und Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,48) mit salpetriger Säure (HÜBNER, *A.* 222, 171). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 209° (B., G.), 213—214° (H.). Sublimirt in Nadeln In Wasser sehr schwer löslich, äufserst leicht in Alkohol; leicht in Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Benzol. Liefert beim Nitriren Dibrom-o-Nitrobenzoësäure.

Salze: BEILSTEIN, GEITNER. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. In Wasser ziemlich schwer löslich. Hält $5H_2O$ (H.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. In Wasser schwer löslich. — $Cd.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

5. p-Dibrombenzoësäure ($CO_2H : Br_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Aus (a-)m-Brom-o-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (HÜBNER, *A.* 222, 107). — *Darstellung.* Man übergiefst die Bromamidobenzoësäure mit 2 Thln. koncentrirter wässeriger Bromwasserstoffsäure, giebt das 50fache Volumen Eisessig und das 10fache Vol. Alkohol hinzu, kocht auf, lässt erkalten und leitet N_2O_3 ein. Sobald nur noch wenig Säure ungelöst bleibt, kocht man auf und fällt mit dem 4—5fachen Volumen Wasser. Die gefällte Säure wird erst aus Wasser umkrystallisirt, dann in Soda gelöst, die Lösung mit HCl gefällt und die freie Säure mit saurer Zinnchlorürlösung gekocht. Man krystallisirt sie hierauf aus Wasser um, bindet sie an Baryt und reinigt das Baryumsalz durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 85 %) auf 230°, in CO_2 und p-Dibrombenzol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Sehr kleine Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol von 90 %). — $Zn.\bar{A}_2$. Nadeln. In heifsem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem.

Tribrombenzoësäuren $C_7H_3Br_3O_2 = C_6H_2Br_3.CO_2H$. 1. *Bildung.* Aus m-Brombenzoësäure mit Brom und Wasser bei 140—160° (REINECKE, *Z.* 1869, 110). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 234—235°. In siedendem Wasser leicht löslich, leichter in verdünntem Alkohol oder siedendem Benzol. Geht bei längerem Erhitzen mit HCl und $KClO_3$,

im Rohr, in Trichlorbenzoësäure über. Die Salze sind sehr schwer löslich. Aus dem Silbersalz entsteht beim Behandeln mit Brom wieder Tribrombenzoësäure. Tribrombenzoësäure wird beim Schmelzen mit Kali nicht verändert. — $NH_4.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange, feine Nadeln. Wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol.

2. s-Tribrombenzoësäure ($CO_2H : Br_3 = 1 : 2 : 4 : 6$). *Bildung.* Aus dreifach-gebromter m-Amidobenzoësäure und Aethylnitrit (VOLLBRECHT, *B.* 10, 1708). — Nadeln. Schmelzp.: 186,5°. In Wasser schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2 H_2O$. Tafeln.

3. Aus β-Amido-m-Brombenzoësäure entsteht durch Austauschen von NH_2 gegen Br, neben Dibrombenzoësäure, auch eine Tribrombenzoësäure (LAWRIE, *B.* 10, 1705). — Nadeln. Schmelzp.: 178°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Tafeln.

4. Aus (a-)o-Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 229°) durch Nitriren und Austauschen der NO_2-Gruppe gegen Brom (SMITH, *B.* 10, 1706). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. In Wasser kaum löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Leicht löslich.

Pentabrombenzoësäure $C_7HBr_5O_2 = C_6Br_5.CO_2H$. *Bildung.* Aus Tribrombenzoësäure und Brom oberhalb 200° (REINECKE, *Z.* 1869, 110). — Dünne Blättchen oder lange breite Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter geringer Bräunung bei 234—235°. Fast unlöslich in siedendem Wasser. Schwer löslich in siedendem Benzol. Die Salze sind schwer löslich. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen mit Natriumacetatlösung auf 140 bis 150°. — $NH_4.\bar{A}$. Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Schuppen.

Nitril (Perbrombenzonitril) $C_7Br_5N = C_6Br_5.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzonitril mit jodhaltigem Brom auf 150°, dann auf 200° und zuletzt auf 360° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2892). — Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt nicht ganz unzersetzt. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol oder Aether, wenig in heifsem Benzol oder CS_2. Wird von koncentrirter HCl bei 200° nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200° werden NH_3 und KBr gebildet.

Chlorbrombenzoësäuren $C_7H_4ClBrO_2 = C_6H_3ClBr.CO_2H$. m-Chlorbenzoësäure wird durch Brom leicht bromirt, o-Chlorbenzoësäure nicht. Leicht erfolgt aber die Substitution beim Versetzen einer heifsen Lösung der chlorbenzoësauren Silbersalze mit Brom (PFEIFER, *B.* 5, 656).

1. o-Chlorbrombenzoësäure. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 151°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in 380 Thle. Wasser von 21°. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Prismen, in Wasser äufserst leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Koncentrisch-kugelige Warzen.

2. m-Chlorbrombenzoësäure. Feine Nadeln. Löslich in 1080 Thln. Wasser von 21°. Sublimirbar. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kugelige Warzen, sehr leicht löslich in Wasser.

Jodbenzoësäuren $C_7H_5JO_2 = C_6H_4J.CO_2H$. 1. o-Jodbenzoësäure. *Bildung.* Aus o-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen J (GRIESS, *B.* 4, 521; RICHTER, *B.* 4, 554). Aus m-Jodnitrobenzol und alkoholischem Cyankalium bei 200° (RICHTER). Bei der Oxydation von o-Jodtoluol mit verdünnter Salpetersäure (KEKULÉ, *B.* 7, 1007). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 156—157° (K.). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

Salze: RICHTER. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. m-Jodbenzoësäure. *Bildung.* Aus m-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen J (GRIESS, *J.* 1859, 466). Beim Erhitzen von 1 Thl. Benzoësäure mit 2 Thln. Kaliumjodat und verdünnter Schwefelsäure im Rohr (PELTZER, *A.* 136, 201). Beim Erhitzen von trocknem Silberbenzoat mit Jod auf 150—180° (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* 15, 456). — *Darstellung.* Man löst m-Amidobenzoësäure in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, setzt eine koncentrirte Jodkaliumlösung hinzu und leitet unter starkem Kochen salpetrige Säure ein (GROTHE, *J. pr.* [2] 18, 324). — Nadeln. Schmelzp.: 186—187° (HÜBNER, CUNZE, *A.* 135, 108); 185° (GRIESS, *B.* 4, 522). Schwer löslich in Wasser.

Salze: CUNZE, HÜBNER. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln.

Aethylester $C_7H_4JO_2.C_2H_5$. Flüssig (HÜBNER, CUNZE).

Nitril $C_7H_4JN = C_6H_4J.CN$. *Bildung.* Aus dem Nitril der m-Amidobenzoësäure durch Austausch von NH_2 gegen J (GRIESS, *B.* 2, 370). — Nadeln. Schmelzp.: 41°. Riecht nach Bittermandelöl.

3. p-Jodbenzoësäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Jodtoluol mit Chromsäuregemisch (KÖRNER, *Z.* 1868, 327). — Blättchen. Die durch Sublimiren gereinigte Säure schmilzt bei 265—266° (BERAN, *B.* 18, 137; vgl. RICHTER, *B.* 4, 554; GLASSNER, *B.* 8, 562; SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 333).

Salze: GLASSNER. — $Na.\bar{A} + {}^1/_2 H_2O$. — $K.\bar{A}$. Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Rhombische Tafeln, nicht sehr leicht löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ba.A_2 + 1^1/_2 H_2O$. Lange, rhombische Tafeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nicht sehr leicht lösliche Würfel.

Methylester $C_7H_4JO_2.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 114° (SCHMIDT, SCHULTZ).

Aethylester $C_7H_4JO_2.C_2H_5$. Bleibt bei 0° flüssig (SCHMIDT, SCHULTZ).

Cyanbenzoësäuren $C_8H_5NO_2 = CN.C_6H_4.CO_2H$. 1. o-Säure. *Bildung.* Beim Versetzen von o-Diazobenzoësäurechlorid mit Kupfercyanür entsteht ein Oel, wahrscheinlich o-Cyanbenzoësäure. Bei längerem Stehen wandelt es sich in das isomere Phtalimid $C_6H_4(CO)_2.NH$ um (SANDMEYER, *B.* 18, 1499).

Aethylester $C_{10}H_9NO_2 = C_8H_4NO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus o-Amidobenzoësäureäthylester durch Austausch von NH_2 gegen CN (G. MÜLLER, *B.* 19, 1498). — Nadeln. Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Liefert mit Hydroxylamin Phtalimid.

Phtalimidoxim $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(N.OH).\\CO\end{matrix}\right>NH$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Digeriren bei 80—100° von o-Cyanbenzoësäureäthylester mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$, (1/2 Mol.) Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol (MÜLLER, *B.* 19, 1498). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 250°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol, löslich in Natronlauge. Wird durch Kochen mit salzsaurem Eisenchlorid in Phtalimid umgewandelt.

2. m-Säure. *Bildung.* Aus m-Diabenzoësäurechlorid und $Cu_2(CN)_2$, wie die p-Säure (SANDMEYER, *B.* 18, 1498). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 217°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. Sublimirt nicht unzersetzt. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, leicht in NH_3 und Isophtalsäure. Das Calciumsalz zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Benzonitril, Isophtalonitril und isophtalsaures Calcium (BRÖMME, *B.* 20, 521). Beim Glühen des Calciumsalzes mit Kalk entsteht nur Benzonitril. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Mit alkoholischem Schwefelammonium entsteht die Säure $C_{16}H_{10}N_2SO_4$. Versetzt man eine Lösung von m-Cyanbenzoësäure in rauchendem Vitriolöl, nach einiger Zeit, mit Wasser, so wird die Säure $C_{16}H_{12}N_2O_5$ gefällt. Liefert ein Hydroxylaminderivat.

Salze: BRÖMME, *B.* 20, 525. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_9H_7NO_2 = C_8H_4NO_2.CH_3$. Schmelzp.: 65° (BRÖMME).

Aethylester $C_{10}H_9NO_2 = C_8H_4NO_2.C_2H_5$. Feine, verfilzte Nadeln (G. MÜLLER, *B.* 19, 1494). Schmelzp.: 56° (BRÖMME). Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Amid $C_8H_6N_2O = C_8H_4O.NH_2$. Krystalle (aus Aether). Schmilzt oberhalb 300° (BRÖMME, *B.* 20, 527). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Benzenylamido-m-Carbonsäure $C_8H_8N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.C(NH_2):N.OH$. *Bildung.* Bei 12stündigem Erwärmen auf 80—100° von (1 Mol.) m-Cyanbenzoësäure mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$, (1 Mol.) Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol (G. MÜLLER, *B.* 19, 1495). — Krystalle (aus heifsem Wasser). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 198° (BRÖMME, *B.* 20, 528). Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, wenig löslich in Aether.

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_2H_5O.CO.C_6H_4.C(NH_2).N:OH$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) m-Cyanbenzoësäureäthylester, (1 Mol.) $NH_3O.HCl$, (1/2 Mol.) Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol, bei 80—100° (MÜLLER). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Benzenylazoximäthenyl-m-Carbonsäure $C_{10}H_8N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.C\left<\begin{matrix}NO\\N\end{matrix}\right>C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzenylamidoxim-m-Carbonsäure mit Essigsäureanhydrid (MÜLLER, *B.* 19, 1496). — Krystallpulver. Schmelzp.: 217°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Benzenylazoximpropenyl-mω-Dicarbonsäure $C_{12}H_{10}N_2O_5 = CO_2H.C_6H_4.C\left<\begin{matrix}NO\\N\end{matrix}\right>C.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Zusammenschmelzen von Benzenylamidoxim-m-Carbonsäure mit (etwas über 1 Mol.) Bernsteinsäureanhydrid (MÜLLER, *B.* 19, 1497). — Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Benzol, wenig löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Aether.

Benzenylazoximbenzenyl-m-Carbonsäure $C_{15}H_{10}N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.C\left<\begin{matrix}NO\\N\end{matrix}\right>C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzenylamidoxim-m-Carbonsäure mit Benzoylchlorid (MÜLLER, *B.* 19, 1497. Krystallpulver. Schmelzp.: 218° Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol.

Säure $C_{16}H_{12}N_2O_5 = O[C(NH).C_6H_4.CO_2H]_2$. *Bildung.* Man trägt m-Cyanbenzoësäure und Benzol in rauchende Schwefelsäure ein, lässt 24 Stunden stehen und fällt dann mit Wasser (BRÖMME, *B.* 20, 530). — Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag_4.C_{16}H_8N_2O_5$. Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Säure $C_{16}H_{12}N_2O_4S = S[C(NH).C_6H_4.CO_2H]_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine ammoniakalische Lösung von m-Cyanbenzoësäure (BRÖMME, *B.* 20, 528). — Schmelzp.: 199°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Aether. Wird von Zn und HCl in eine Säure $C_{16}H_{15}NO_4$ umgewandelt.

Säure $C_{16}H_{15}NO_4 = NH(CH_2.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung der Säure $C_{16}H_{12}N_2O_4S$ mit Zn und HCl (BRÖMME, *B.* 20, 529). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol. — Das Zinksalz ist in Wasser, Alkohol, Aether, CS_2 und Benzol leicht löslich.

3. p-Säure. *Bildung.* Die Lösung von 12 g salzsaurer p-Amidobenzoësäure in 7,2 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und 120 g H_2O wird mit der Lösung von 5 g $NaNO_2$ in 40 g H_2O versetzt und dieses Gemisch in die heifse Lösung von 12 g Kupfersulfat, 20 g KCN und 100 g Wasser eingetragen. Man fällt die Lösung mit HCl (SANDMEYER, *B.* 18, 1497). — Sehr unbeständig. Wandelt sich schon beim Umkrystallisiren in Terephtalaminsäure um. Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes wird p-Dicyanbenzophenon $CO(C_6H_4.CN)_2$ gebildet.

Aethylester $C_{10}H_9NO_2 = C_8H_4NO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 54° (G. MÜLLER, *B.* 18, 2485). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Hydroxylamin.

Benzenylamidoxim-p-Carbonsäure $C_8H_8N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.C(NH_2).N.OH$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von p-Cyanbenzoëäthylester mit $NH_3O.HCl$ und der äquivalenten Menge Soda (G. MÜLLER, *B.* 18, 2486). Die freie Säure entsteht bei 18stündigem Digeriren von (1 Mol.) p-Cyanbenzoësäure mit (1 Mol.) $NH_3O.HCl$, (1 Mol.) Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol (MÜLLER, *B.* 19, 1491). Man verjagt den Alkohol und fällt die Lösung durch Essigsäure. — Schmilzt oberhalb 330°. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Benzol.

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7N_2O_3.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 135° (M.).

Benzenylazoximäthenyl-p-Carbonsäure $C_{10}H_8N_2O_3 = CO_2H.C_6H_4.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Bei 1stündigem Kochen von Benzenylamidoxim-p-Carbonsäure mit Essigsäureanhydrid (MÜLLER, *B.* 19, 1492). — Schmelzp.: 218°.

Nitrobenzoësäuren $C_7H_5NO_4 = C_6H_4(NO_2).CO_2H$. Beim Behandeln der Benzoësäure mit Salpetersäure oder mit Salpeter und Schwefelsäure entsteht wesentlich m-Nitrobenzoësäure, neben erheblich viel der o-Säure und einer kleinen Menge p-Säure. Die Nitrile der drei Nitrobenzoësäuren entstehen beim Eintragen der Lösungen von o-, m- oder p-Nitrodiazobenzolchlorid in eine Lösung von Kaliumkupfercyanür (SANDMEYER, *B.* 18, 1492). Man verseift diese Nitrile durch wässerige Natronlauge. Gegen Reduktionsmittel (alkoholisches Kali, Natriumamalgam, Zinnchlorür u. s. w.) verhalten sich die Nitrobenzoësäuren wie das Nitrobenzol.

1. o-Nitrobenzoësäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Nitrozimmtsäure mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 134). Entsteht, neben m-Nitrobenzoësäure und etwas p-Nitrobenzoësäure, beim Nitriren von Benzoësäure (GRIESS, A. 166, 129). Bei der Oxydation von o-Nitrotoluol durch $KMnO_4$ (WIDNMANN, *A.* 193, 225) oder durch rothes Blutlaugensalz und Kali (NOYES, *B.* 16, 53). — *Darstellung.* Ein inniges Gemisch von 1 Thle. Benzoësäure und 2 Thln. Salpeter wird allmählich in 3 Thle. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84) eingetragen (ERNST, *J.* 1860, 299) [L. LIEBERMANN (*B.* 10, 862) räth, die Benzoësäure erst zu schmelzen, dann zu pulvern und 4 Thle. Schwefelsäure anzuwenden, statt 3 Thle.]. Man erhitzt zuletzt, bis sich an der Oberfläche des Gemisches eine ölige Schicht ansetzt. Nach dem Erkalten hebt man den festen Kuchen ab und destillirt ihn so lange mit Wasser, als das Destillat auf Lackmus sauer reagirt, d. h. so lange noch freie Benzoësäure übergeht. Die rückständigen Säuren bindet man an Baryt und erhält zunächst das Baryumsalz der m-Nitrobenzoësäure in Nadeln. Später folgen warzige Krystalle von gemischten Salzen und zuletzt (bei langsamer Krystallisation) deutlichere Krystalle von o- und auch von p-nitrobenzoësaurem Baryum. Das o-Salz ist honiggelb und schmeckt süfs (Unterschied vom p-Salz). o-Nitrobenzoësäure unterscheidet sich von der p-Säure (und auch von der m-Säure) durch ihre viel gröfsere Löslichkeit in Wasser (WIDNMANN, *A.* 193, 204). Beim Behandeln von Benzoësäure mit Salpetersäure und koncentrirter Schwefelsäure werden,

aufser m-Nitrobenzoësäure, 17,4% (vom Gewichte der angewandten Benzoësäure) o-Nitrobenzoësäure und 1,8% p-Nitrobenzoësäure gebildet (GRIESS, *B.* 10, 1871). WIDNMANN erhielt gegen 25% o-Nitrobenzoësäure. Man behandelt o-Nitrobenzylchlorid mit $KMnO_4$ (NÖLTING, *B.* 17, 385). — Man kocht am Rückflusskühler 1 Thl. o-Nitrotoluol mit 3 Thln. $KMnO_4$, gelöst in 100 Thln. Wasser. Es kann ein rohes (p-nitrotoluolhaltiges) o-Nitrotoluol verwendet werden, und hat man dann nur die gebildete p-Nitrobenzoësäure und etwas m-Säure von der o-Säure zu trennen (MONNET, REVERDIN, NÖLTING, *B.* 12, 443). — Trikline Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147° (WIDNMANN). Schmeckt intensiv süfs. Schmilzt nicht beim Erhitzen mit Wasser (W.). Verflüchtigt sich sehr langsam mit Wasserdämpfen. 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen 0,611 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG). Spec. Gew. = 1,575 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 347. Beim Kochen von o-Nitrobenzoësäure mit Chromsäuregemisch entsteht Essigsäure (W.). Liefert beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 260° (v-)o-Dibrombenzoësäure, wenig (a-)m-Dibrombenzoësäure und s-Tetrabrombenzol (CLAUS, LADE, *B.* 14, 1168). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure werden Trinitroresorcin und drei isomere Dinitrobenzoësäuren gebildet.

Salze: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallisirt bei langsamem Verdunsten in gelben, triklinen Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Schmeckt süfs. Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$ (bei 100°). Krystalle. Leicht löslich in heifsem Wasser (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2799). Liefert mit Acetylchlorid Essignitrobenzoëanhydrid.

Aethylester $C_9H_9NO_4 = C_7H_4NO_4.C_2H_5$. Trikline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 736). Schmelzp.: 30°.

s-Trichlornitrophenylester $C_{13}H_5Cl_3N_2O_8 = C_7H_4(NO_2)O_2.C_6HCl_3(NO_2)$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben dem isomeren Ester der m-Nitrobenzoësäure, beim Behandeln von Benzoësäure-s-Trichlorphenylester mit Salpeterschwefelsäure (DACCOMO, *B.* 18, 1165). — Glänzende Flitter. Schmelzp.: 106,1°. Wird von Kali in Trichlornitrophenol und o-Nitrobenzoësäure zerlegt.

s-Tribromnitrophenylester $C_{10}H_5Br_3N_2O_8 = C_7H_4(NO_2)O_2.C_6HBr_3(NO_2)$. *Bildung.* Wie der analoge s-Trichlornitrophenylester (DACCOMO, *B.* 18, 1168). — Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 215°. 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen bei 14,2° 0,4 Thle. und bei Siedehitze 6,128 Thle. Wird von Kali in o-Nitrobenzoësäure und Tribromnitrophenol zerlegt.

Chlorid $C_7H_4ClNO_3 = C_7H_4(NO_2)O.Cl$. Gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Siedet nicht unzersetzt (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 12, 351), selbst im Vakuum (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1943).

Cyanid $C_8H_4N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.CN$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und AgCN bei 100° (CLAISEN, SHADWELL). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54°.

Anhydrid $C_{14}H_8N_2O_7 = [C_6H_4(NO_2).CO]_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 135° (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2789). Explodirt bei raschem Erhitzen. Aeufserst schwer löslich in Wasser und Aether, leichter in Alkohol und Eisessig.

Amid $C_7H_6N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH_2$. Kurze Nadeln. Schmelzp.: 174° (BAERTHLEIN, *B.* 10, 1713); 176° (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* 239, 109). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

Dinitranilid $C_{13}H_8N_4O_7 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben zwei isomeren bei 202° und 212° schmelzenden Verbindungen, beim Nitriren von Benzoëm-Nitranilid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(NO_2)$ (SCHWARTZ, *B.* 10, 1708). — Schmelzp.: 178°. Lässt sich in o-Nitrobenzoësäure und ein bei 175° schmelzendes Dinitranilin spalten.

Nitril $C_7H_4N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (BAERTHLEIN). Aus o-Nitrodiazobenzolchlorid und Kaliumkupfercyanür (SANDMEYER, *B.* 18, 1494). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig, schwieriger in kaltem Wasser und Ligroïn (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2338).

2. m-Nitrobenzoësäure. *Bildung.* Beim Behandeln der Benzoësäure mit Salpetersäure (MULDER, *A.* 34, 297) oder besser mit einem Gemenge von Salpeter und koncentrirter Schwefelsäure (GERLAND, *A.* 91, 186). Beim Kochen von Nitrohippursäure mit Salzsäure (BERTAGNINI, *A.* 78, 104). Bei der Oxydation von m-Nitrotoluol durch Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 155, 25). — *Darstellung.* Siehe o-Nitrobenzoësäure. Man trägt feingeriebene Benzoësäure allmählich in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein, kocht 24 Stunden lang in einer Retorte und verdunstet dann die Lösung im Wasserbade. Den Rückstand vermischt man mit dem 2—3 fachen Volumen Wasser und kocht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser, um freie Benzoësäure zu entfernen. Die heifse Lösung wird mit Soda genau neutralisirt und das auskrystallisirte Salz der m-Nitrobenzoësäure aus Wasser umkrystallisirt (HÜBNER, *A.* 222, 72). —

Blättchen (aus Wasser); monokline Tafeln (aus wässerigem Alkohol). Nach BODEWIG (*J.* 1879, 677) krystallisirt die m-Nitrobenzoësäure in drei monoklinen, bei 141° schmelzenden, Modifikationen. Die stabile Modifikation (γ) ist die gewöhnliche; die anderen beiden (labilen) Modifikationen unterscheiden sich durch ein abweichendes Achsenverhältniss. Schmelzp.: 140—141° (NAUMANN, *A.* 133, 205; WIDNMANN, *A.* 193, 214). Spec. Gew. = 1,494 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1613). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 347. Lösungs- und Neutralisationswärme: LUGININ, *A. ch.* [5] 17, 259. 100 Thle. Wasser von 16,5° lösen 0,235 Thle. (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 136). Löslich in 10 Thln. Wasser bei 100° (MULDER); sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt unter heifsem Wasser zu einem Oel. Beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch entsteht etwas Essigsäure (WIDNMANN). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Chlorjod werden NaCl, CO_2 und Jodnitrobenzol gebildet (SCHÜTZENBERGER, SENGENWALD, *J.* 1862, 251). — Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Nitrohippursäure über (BERTAGNINI).

Salze: MULDER; SOKOLOW, *J.* 1864, 343. — $NH_4.C_7H_4(NO_2)O_2 + C_7H_5(NO_2)O_2$. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Grofse Tafeln (HÜBNER, *A.* 210, 381; 222, 72). — $K.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. 1 Thl. löst sich in 7 Thln. kaltem Wasser und in 0,5 Thln. Wasser bei 100° (S.). — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Trikline Krystalle (MÜGGE, *J.* 1880, 375). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$, 1 Thl. löst sich in 30 Thln. kaltem Wasser und in 18 Thln. bei 100° (S.). — Doppelsalz mit Calciumbenzoat. $C_7H_5O_2.Ca.C_7H_4(NO_2)O_2 + 3H_2O$ (SALKOWSKI, *B.* 10, 1258). — $Sr.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (M.). Hält $4H_2O$. Nadeln (SALKOWSKI, *B.* 10, 1259). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Glänzende Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich in 265 Thln. kalten Wassers und in 19 Thln. Wasser bei 100° (S.). Die kalt gesättigte, wässerige Lösung des Salzes wird durch Salpetersäure nicht gefällt (Unterschied von p- und o-nitrobenzoësaurem Baryum) (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 136). — $Zn.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (M.). Hält $4H_2O$; 1 Thl. löst sich in 63 Thln. kaltem Wasser und in 13 Thln. Wasser bei 100° (S.). — $Cd.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — $Pb.\bar{A}_2$. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Fe.\bar{A}_3$. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_8H_7NO_4 = C_7H_4NO_4.CH_3$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 70°; Siedep.: 279° (CHANCEL, *A.* 72, 275).

Aethylester $C_9H_9NO_4 = C_7H_4NO_4.C_2H_5$. Monokline Säulen (ARZRUNI, *J.* 1877, 736). Schmelzp.: 47° (E. KOPP, *J.* 1847/48, 737); 42° (CHANCEL, *A.* 72, 275). Siedep.: 296° (K.); 298° (CH.). Zerfällt mit Brom bei 170—200° in Nitrobenzoësäure und gebromtes Aethylbromid (NAUMANN, *A.* 133, 202).

s-**Trichlorphenylester** $C_{13}H_6Cl_3NO_4 = C_7H_4NO_4.C_6H_2Cl_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoësäure-s-Trichlorphenylester mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (DACCOMO, *B.* 18, 1165). — Nadeln oder grofse, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 131—132°. Wird von Kalilauge in Trichlorphenol und m-Nitrobenzoësäure zerlegt.

Dibromphenylester s. S. 731.

Nitrophenylester $C_{13}H_8N_2O_6 = C_7H_4NO_4.C_6H_4(NO_2)$. 1. o-Nitroderivat. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 2 g o-Nitrophenylbenzoat in 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (NEUMANN, *B.* 18, 3320). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Wird von alkoholischem Natron in o-Nitrophenol und m-Nitrobenzoësäure zerlegt.

2. m-Nitroderivat. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzoësäure-m-Nitrophenylester mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (NEUMANN, *B.* 19, 2980). — Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird m-Nitrobenzoësäure gebildet.

3. p-Nitroderivat. *Bildung.* Durch Eintragen von 2 g p-Nitrophenolbenzoat in 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (NEUMANN, *B.* 19, 2020). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 135,5°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Weingeist und Eisessig. Wird von alkoholischem Natron in p-Nitrophenol und m-Nitrobenzoësäure zerlegt.

Dinitrophenylester $C_{13}H_7N_3O_8 = C_7H_4NO_4.C_6H_3(NO_2)_2$. 1. op-Derivat. *Bildung.* Beim Eintragen von 2 g o- oder p-Nitrophenylbenzoat in 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) (NEUMANN, *B.* 18, 3322; 19, 2021). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 161°. Aeufserst schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn; leicht in warmem Benzol oder Aceton, weniger in $CHCl_3$ und Eisessig. Wird von alkoholischem Kali in op-Dinitrophenol und m-Nitrobenzoësäure zerlegt.

2. mp-Derivat. Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 149° (NEUMANN, *B.* 19, 2980). Wenig löslich in Aether und Ligroïn.

Dinitrophenylester (?) s. S. 731.

s-**Trichlornitrophenylester** $C_{13}H_5Cl_3N_2O_6 = C_7H_4NO_4.C_6HCl_3(NO_2)$. *Bildung.* Aus Benzoësäure-s-Trichlorphenylester und Salpeterschwefelsäure (DACCOMO, *B.* 18, 1165). — Grofse Tafeln. Schmelzp.: 146,3° (kor.). Wird von Kalilauge in m-Nitrobenzoësäure und Trichlornitrophenol zerlegt.

s-Tribromnitrophenylester $C_{13}H_5Br_3N_2O_6 = C_7H_4NO_4.C_6HBr_3(NO_2)$. *Bildung.* Wie der analoge s-Trichlornitrophenylester (DACCOMO, *B.* 18, 1168). — Sehr kleine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 153,8°. 100 Thle. Alkohol (von 95 %) lösen bei 14,2° 0,253 Thle. und beim Kochen 2,706 Thle. Wird von Kali in m-Nitrobenzoësäure und Tribromnitrophenol zerlegt.

Nitro-p-Amidophenylester $C_{13}H_9N_3O_6 = OH.C_6H_3(NO_2).NH.C_7H_4(NO_2)O$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Benzoylamidophenol $OH.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$ in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (HÜBNER, *A.* 210, 380). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 225°. Spurenweise löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn; schwer löslich in Eisessig, leicht in Anilin. Wird von Kalilauge, schon in der Kälte, gespalten, von Sodalösung und verdünnten Säuren erst in der Hitze; dabei entstehen m-Nitrobenzoësäure und Nitro-p-Amidophenol.

m-Nitrobenzoylchlorid $C_7H_4ClN_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.Cl$. Wird zunächst als Oel erhalten (CAHOURS, *A. ch.* [3] 23, 339). Erstarrt bei niederer Temperatur und bildet dann Krystalle. Schmelzp.: 35°; Siedep.: 275—278° (HUGH, *B.* 7, 1267). Schmelzp.: 33—34°; siedet nur im Vakuum unzersetzt bei 183—184° (bei 50—55 mm) (CLAISEN, THOMPSON, *A.* 12, 1943).

Cyanid $C_8H_4N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.CN$. *Darstellung.* Durch Destillation des Chlorids $C_7H_4(NO_2)O.Cl$ über Cyansilber (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1943). Entsteht in kleiner Menge, neben viel Nitrobenzoësäure, beim Eintragen von Salpeter in eine stark gekühlte Lösung von Benzoylcyanid in Vitriolöl (THOMPSON, *B.* 14, 1186). — Hellgelbes Oel. Siedep.: 230—231,5° bei 142—147 mm. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Mischbar mit Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich in koncentrirter Kalilauge unter Bildung von Nitrobenzoësäure und KCN. Löst sich in rauchender Salzsäure unter Bildung von Nitrobenzoylameisensäureamid $C_6H_4(NO_2).CO.CO.NH_2$.

Anhydrid $C_{14}H_8N_2O_7 = [C_7H_4(NO_2)O]_2O$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz und $POCl_3$ (GERHARDT, *A.* 87, 158). — Fest. In siedendem Alkohol oder Aether fast unlöslich. Wird durch Wasser rasch in Nitrobenzoësäure übergeführt.

Essignitrobenzoëanhydrid $C_9H_7NO_5 = C_2H_3O.O.C_7H_4(NO_2)O$. *Bildung.* Aus nitrobenzoësaurem Silber und Acetylchlorid (L. LIEBERMANN, *B.* 10, 863). — Lange Prismen. Schmelzp.: 130—132°. Explodirt bei raschem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, zerfällt aber durch starke Säuren in Essigsäure und Nitrobenzoësäure. L. hält den Körper für eine einbasische Säure und nicht für ein Anhydrid. Beim Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Bleioxyd erhielt er ein in Nadeln krystallisirendes Salz $Pb(C_9H_6NO_5)_2 + 2H_2O$.

Benzoënitrobenzoëanhydrid $C_{14}H_9NO_5 = C_7H_5O.O.C_7H_4(NO_2)O$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und Natriumnitrobenzoat (GERHARDT, *A.* 87, 158). — Krystallinisch.

m-Nitrobenzoylsuperoxyd $C_{14}H_8N_2O_8 = [C_6H_4(NO_2).CO]_2O_2$. *Bildung.* Beim Lösen von Benzoylsuperoxyd in rauchender Salpetersäure (BRODIE, *J.* 1863, 317). — Hellgelbe Flocken (aus CS_2).

Amid $C_7H_6N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Ammoniumnitrobenzoat (FIELD, *A.* 65, 54), wobei aber zuweilen Explosion erfolgt. Aus Nitrobenzoësäureäthylester und Ammoniak (CHANCEL, *J.* 1849, 327). — *Darstellung.* Aus Nitrobenzoylchlorid $C_7H_4(NO_2)O.Cl$ und Ammoniak (REICHENBACH, BEILSTEIN, *A.* 132, 141). — Nadeln. Schmelzp.: 140—142° (B., R.).

Anilid $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Nitrobenzoësäure mit Anilin auf 100—120° (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* 8, 35). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; sehr schwer in kaltem Wasser. Sublimirbar.

m-Nitranilid $C_{13}H_9N_3O_5 = C_7H_4(NO_2)O.NH(C_6H_4.NO_2)$. *Bildung.* Aus Nitrobenzoylchlorid und m-Nitranilin (in ätherischer Lösung) (HUGH, *B.* 7, 1268). — Nadeln (aus Amylalkohol). Schmelzp.: 187°. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether. Löslich in heifsem Wasser (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* 8, 37).

(a-)m-Dinitranilid $C_{13}H_8N_4O_7 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzoë-p-Nitranilid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(NO_2)$ oder von Benzoë-o-Nitranilid (SCHWARTZ, *B.* 10, 1708). — Schmelzp.: 165°. Zerfällt beim Spalten in m-Nitrobenzoësäure und (a-)m-Dinitranilin (Schmelzp.: 175°).

p-Toluid $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_4(CH_3)$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von geschmolzenem m-Nitrobenzoylchlorid in eine Benzollösung von p-Toluidin (HÜBNER, *A.* 210, 335). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Nitro-p-Toluid $C_{14}H_{11}N_3O_5 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von m-Nitrobenz-p-Toluid $C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_4.CH_3$ mit rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 210, 335). — Lange, seideglänzende,

gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 188,5°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Eisessig. Wird beim Erhitzen mit verdünnter Potaschelösung auf 175—200° zerlegt in m-Nitrobenzoësäure und m-Nitro-p-Toluidin (Schmelzp.: 114°).

Mesidid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. Monokline (WICKEL, *J.* 1884, 463) Prismen. Schmelzp.: 205° (SCHACK, *B.* 10, 1711).

Nitromesidid $C_{16}H_{15}N_3O_5 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6H(NO_2)(CH_3)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben m-Nitrobenzoëdinitromesidid, beim Nitriren von Nitrobenzoëmesidid (SCHACK). — Krystalle. Schmelzp.: 207°. Zerfällt mit Salzsäure bei 150° in m-Nitrobenzoësäure und Nitromesidin.

Dinitromesidid $C_{16}H_{14}N_4O_7 = C_7H_4(NO_2)O.NH.C_6(NO_2)_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Siehe m-Nitrobenzoënitromesidid (SCHACK). — Nadeln. Schmelzp.: 307°.

m-**Nitrobenzoylharnstoff** $C_8H_7N_3O_4 = NH_2.CO.NH.C_7H_4(NO_2)O$. *Bildung.* Aus Harnstoff und m-Nitrobenzoylchlorid (GRIESS, *B.* 8, 222). — Sehr schwer lösliche, rhombische Blättchen.

m-Nitrobenzamid und Oenanthol. **Oenanthylidennitrobenzamid** $C_{21}H_{24}N_4O_6 = C_6H_{13}.CH[NH.C_7H_4(NO_2)O]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oenanthol $C_7H_{14}O$ mit Nitrobenzamid (MEDICUS, *A.* 157, 47). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 170°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in kochendem Aether. Wird beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge nicht verändert, zerfällt aber durch Kochen mit Salzsäure leicht in Oenanthol und Nitrobenzamid.

m-**Nitrobenzonitril** $C_7H_4N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CN$. *Bildung.* Beim Nitriren von Benzonitril (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 146, 336; vgl. GERLAND, *Grh.* 3, 130). Beim Behandeln von Nitrobenzamid mit PCl_5 (B., K.) oder mit P_2O_5 (ENGLER, *A.* 149, 297). Aus m-Nitrodiazobenzolchlorid und Kaliumkupfercyanür (SANDMEYER, *B.* 18, 1494). — *Darstellung.* Man trägt (1 Mol.) Benzonitril in die abgekühlte Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.) KNO_3 in Vitriolöl ein (SCHÖPFF, *B.* 18, 1063). — Nadeln. Schmelzp.: 115° (E.; FRICKE, *B.* 7, 1321); 117—118° (B., K.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig (FRICKE). Geht durch Zinn und Salzsäure sofort in Amidobenzoësäure über, wird aber durch Schwefelammonium oder Zink und Salzsäure zu Amidobenzonitril reducirt.

m-**Nitrobenzenylamidoxim** $C_7H_7N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C(N.OH).NH_2$. *Bildung.* Bei 5stündigem Digeriren von 3 g m-Nitrobenzonitril mit 1,75 g salzsaurem Hydroxylamin und 3 g Soda bei 100° (SCHÖPFF, *B.* 18, 1063). — Orangefarbene Nadeln. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $C_7H_7N_3O_3.HCl$. Krystallinisch. — $(C_7H_7N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangefarbene Prismen.

Aethyläther $C_9H_{11}N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C(N.OC_2H_5).NH_2$. *Bildung.* Aus Nitrobenzenylamidoximnatrium mit Aethyljodid und Alkohol (SCHÖPFF, *B.* 18, 1064). — Prismen. Nicht destillirbar. — $C_9H_{11}N_3O_3.HCl$.

Benzyläther $C_{14}H_{13}N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C(N.OC_7H_7).NH_2$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz des Nitrobenzenylamidoxims und Benzylchlorid (SCHÖPFF, *B.* 18, 1065). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 58°. Löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, leicht in Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

m-**Nitrobenzenylamidoximcarbonsäure-Aethylester** $C_{10}H_{11}N_3O_5 = C_6H_4(NO_2).C(NH_2).N.O.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzenylamidoxim und Chlorameisensäureäthylester (SCHÖPFF, *B.* 18, 1066). — Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Löslich in warmem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

m-**Nitrobenzenylazoximäthenyl** $C_9H_7N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C\langle{N.O \atop N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzenylamidoxim und Essigsäureanhydrid (SCHÖPFF, *B.* 18, 1066). Man reinigt das Produkt durch Destillation mit Wasser. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 109°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether; etwas löslich in Wasser. Wird von Säuren und Alkalien nicht angegriffen.

m-**Nitrobenzenylazoximbenzenyl** $C_{14}H_9N_3O_3 = C_6H_4(NO_2).C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzenylamidoxim und Benzoylchlorid (SCHÖPFF, *B.* 18, 1067). — Nadeln. Schmelzp.: 160°. Sublimirbar. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol; unlöslich in Wasser und Ligroïn.

3. p-Nitrobenzoësäure (Nitrodracylsäure). *Bildung.* Beim Oxydiren von p-Nitrotoluol mit starker Salpetersäure (FISCHER, *A.* 127, 137; BEILSTEIN, WILBRAND, *A.* 128, 257) oder mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 335; KÖRNER, *Z.* 1869, 636; ROSENSTIEHL, *Z.* 1869, 701). Bei der Oxydation von p-Nitrobenzylalkohol, p-Nitrozimmtsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG) u. s. w. Bildet sich in kleiner Menge, neben o- und

m-Nitrobenzoësäure, beim Nitriren von Benzoësäure (GRIESS, *B.* 8, 528; LADENBURG, *B.* 8, 536). — *Darstellung.* Man oxydirt (1 Mol.) p-Nitrotoluol mit ($2^1/_2$ Mol.) Kaliumpermanganat (gelöst in der 40fachen Menge Wasser) (MICHAEL, NORTON, *B.* 10, 580). Man verwendet 50 g Nitrotoluol, 250 g CrO_3, 110 g H_2SO_4 und 450 g H_2O (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* 2, 519). — Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 238°. (WIDNMANN, *A.* 193, 226). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 348. In Wasser viel weniger löslich als m- und besonders als o-Nitrobenzoësäure. Leicht löslich in Aether, in heifsem Alkohol viel leichter als in kaltem. Geht durch Nitriren in (a-)m-Dinitrobenzoësäure über. Liefert beim Erhitzen mit Brom auf 270—290° p-Brombenzoësäure, Tetrabrombenzol (Schmelzp.: 160°) und daneben wenig Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 228°) und p-Dibrombenzol (HALBERSTADT, *B.* 14, 907). Wird von Zinn und Salzsäure oder von Schwefelammonium zu p-Amidobenzoësäure reducirt; ein Gemenge von Zink und Salzsäure ist aber ohne Wirkung auf p-Nitrobenzoësäure (BEILSTEIN, WILBRAND). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure (WIDNMANN).

Salze: WILBRAND, BEILSTEIN; SOKOLOW, *J.* 1864, 343. — $NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. Blätter. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Trikline Krystalle (BILFINGER, *A.* 135, 154). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser und in 0,5 Thln. Wasser bei 100° (SOKOLOW). — Das Magnesiumsalz krystallisirt triklin (MÜGGE, *J.* 1879, 678). — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (WILBRAND, BEILSTEIN). Nadeln. Löslich in 32 Thln. kaltem Wasser und in 12 Thln. Wasser bei 100° (SOKOLOW). Hält $9H_2O$ (FISCHER). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Gelbliche Säulen. Monokline Krystalle (BÜCKING, HAUSHOFER, *A.* 193, 212). Löslich in 250 Thln. kaltem Wasser und in 8 Thln. Wasser von 100° (SOKOLOW). — $Ba(C_7H_4.NO_2.O_2)_2 + C_7H_5(NO_2)O_2$ (SALKOWSKI, *B.* 9, 25). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Löslich in 135 Thln. kaltem Wasser und in 80 Thln. Wasser bei 100° (S.). — $Pb.\bar{A}_2$ (GLÉNARD, BOUDAULT, *Gm.* 6, 396; FISCHER). — Doppelsalze mit benzoësauren Salzen: SALKOWSKI. — $C_7H_5O_2.Ca.C_7H_4(NO_2)O_2 + 3H_2O$ (*B.* 10, 1258). — $C_7H_5O_2Sr.C_7H_4(NO_2)O_2 + H_2O$. Kleine Drusen (*B.* 10, 1258). — $C_7H_5O_2.Ba.C_7H_4(NO_2)O_2$. Drusen (*B.* 9, 24).

Methylester $C_8H_7NO_4 = C_7H_4NO_4.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 96° (BEILSTEIN, WILBRAND).

Aethylester $C_9H_9NO_4 = C_7H_4NO_4.C_2H_5$. Trikline Krystalle (ARZRUNI, *J.* 1877, 736). Schmelzp.: 57° (B., W.).

Chlorid $C_7H_4NClO_3 = C_6H_4(NO_2).COCl$. *Darstellung.* Aus p-Nitrobenzoësäure und PCl_5 (GEVEKOHT, *A.* 221, 335). — Feine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75°; Siedep.: 202—205° bei 105 mm.

Amid $C_7H_6N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 197—198° (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 143). In Wasser weniger löslich als m-Nitrobenzamid.

Anilid $C_{13}H_{10}N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)O.NH(C_6H_5)$. Kleine Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 204° (LEO, *Kekulé Lehrb. d. organ. Chem.* 3, 552). Kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in absolutem Alkohol und Aether.

Nitril $C_6H_4(NO_2).CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (ENGLER, *A.* 149, 298). Aus p-Nitrodiazobenzolchlorid und Kaliumkupfercyanür (SANDMEYER, *B.* 18, 1492). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147° (FRICKE, *B.* 7, 1322). Wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Dinitrobenzoësäuren $C_7H_4N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$. Die Konstitution der Dinitrobenzoësäuren ergiebt sich: 1. aus ihrer Bildungsweise aus den Mononitrobenzoësäuren und 2. dadurch, dass man sie durch Reduktion in Diamidobenzoësäuren überführt und Diese dann mit Baryt glüht. Die Diamidobenzoësäuren zerfallen hierbei in CO_2 und ein Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$, dessen Struktur bekannt ist. — Beim Nitriren von m-Nitrobenzoësäure entsteht nur eine Dinitrosäure, beim Nitriren von o-Nitrobenzoësäure aber entstehen drei Dinitrobenzoësäuren.

1. mp- oder (a-)o-Dinitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben (a-)m-Dinitrobenzoësäure, beim Erhitzen von p-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (1 Vol. HNO_3, 2 Vol. H_2SO_4) im Rohr (CLAUS, HALBERSTADT, *B.* 13, 815). — *Darstellung.* Man bindet das gebildete Säuregemenge an Baryt und scheidet das meiste m-Salz durch Krystallisiren aus Alkohol aus. Aus dem Rest scheidet man die freien Säuren ab und krystallisirt diese aus Wasser um. Die o-Säure ist in Wasser weniger löslich als die m-Säure. — Kleine Krystallaggregate. Schmelzp.: 161°. Sublimirbar. Schmeckt intensiv bitter. 100 Thle. Wasser von 25° lösen 0,673 Thle. Säure; leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$.

2. mm- oder (s-)m-Dinitrobenzoësäure (gewöhnliche) ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (CAHOURS, *J.* 1847/48, 533). Bei der Oxydation von (s-)m-Dinitrotoluol mit Chromsäuregemisch (STÄDEL, *A.* 217, 194; HÜBNER, *A.* 222, 75). — *Darstellung.* Man kocht 4 Stunden

lang 1 Thl. m-Nitrobenzoësäure mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) und 6 Thln. Vitriolöl (MURETOW, *Z.* 1870, 641). — Man kocht 2 Tage lang am Kühler Benzoësäure mit einem Gemenge von 2 Thln. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. Vitriolöl (MICHLER, *A.* 175, 152). HÜBNER (*A.* 222, 73) wendet auf 100 g m-Nitrobenzoësäure 500 g HNO_3 (spec. Gew. = 1,5) und 600 g H_2SO_4 an und erhitzt das Gemisch 10 bis 12 Stunden lang, so dass nur eine sehr geringe Gasentwickelung erfolgt. — Dünne, quadratische Tafeln (aus Wasser). Monokline Krystalle (HENNIGES, *J.* 1882, 902). Schmelzp.: 202° (TIEMANN, JUDSON, *B.* 3, 224); 204—205° (MURETOW). Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 53 Thln. kochendem Wasser (M.). Sehr löslich in Alkohol und Eisessig; wenig in Aether, CS_2 und Benzol. In verdünnter Salpetersäure löslicher als in Wasser. Wird durch Schwefelammonium oder Zinn und Salzsäure in (s-)m-Diamidobenzoësäure übergefüht. Mit Schwefelammonium entsteht zunächst m-Nitro-m-Amidobenzoësäure. Mit Natriumamalgam entsteht Diazoxybenzoësäure $C_6H_3(N_2O).CO_2H$.

Salze: HÜBNER. — $Na.\bar{A}$. Grofse, gelbe, hexagonal-rhomboëdrische (HENNIGES, *J.* 1882, 902) Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $K.\bar{A}$. Grofse, leicht lösliche, monokline (BERTRAM, *J.* 1882, 368) Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange, seideglänzende, leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Krystalle. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Soll nach MURETOW $5H_2O$ enthalten. — $Mg.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Dicke, leicht lösliche Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Gallertartiger Niederschlag. Löst sich sehr schwer in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. In Wasser schwerer löslich als das Silbersalz der m-Nitrobenzoësäure (MURETOW).

Aethylester $C_9H_8N_2O_6 = C_7H_3(NO_2)_2O_2.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 91° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 223); 94° (HÜBNER). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem (VOIT, *A.* 99, 105). 100 Thle. Alkohol (von 90%) lösen bei 13° 0,562 Thle. Ester (B., K.).

Amid $C_7H_5N_3O_5 = C_7H_3(NO_2)_2O.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und NH_3. — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 183° (VOIT), 177° (MURETOW).

3. op- oder (a-)m-Dinitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei zweiwöchentlichem Digeriren von (a-)m-Dinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure im Rohr bei 100° (TIEMANN, JUDSON, *B.* 3, 223). Entsteht, neben zwei isomeren Säuren, beim Behandeln von o-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (GRIESS, *B.* 7, 1225). Beim Erwärmen von p-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (HÜBNER, *A.* 222, 79). — Lange Nadeln oder grofse, rhombische Tafeln oder Prismen (beim langsamen Verdunsten aus Wasser). Schmelzp.: 179°. Sublimirbar. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 1,849 Thle. Säure (CLAUS, HALBERSTADT, *B.* 13, 816). Leicht löslich in Alkohol, Benzol. Schmeckt sehr bitter. Schmilzt unter kochendem Wasser. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in CO_2 und m-Phenylendiamin. — $Mg.\bar{A}_2 + 9H_2O$ (H.). Kleine, glänzende, leicht lösliche Krystalle. — $Ca.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (?). Nadeln (H.); hält $2H_2O$ (CLAUS, HALBERSTADT). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rhombische oder sechsseitige Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

4. (v-)m oder oo-Dinitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 6$). *Bildung.* Entsteht, neben Styphninsäure $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ und zwei isomeren Dinitrobenzoësäuren, beim Nitriren von o-Nitrobenzoësäure (GRIESS, *B.* 7, 1225). — *Darstellung.* Man trägt in 10 Thle. einer gelinde erwärmten Mischung (gleicher Mengen) rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure allmählich 1 Thl. o-Nitrobenzoësäure ein, hält 15 Minuten lang in gelindem Sieden und fällt mit Wasser. Nach 3—4wöchentlichem Stehen filtrirt man die Säuren ab und bindet sie an Baryt. Zunächst krystallisirt das Baryumsalz der Styphninsäure, dann jenes der p-Dinitrobenzoësäure, hierauf dasjenige der (a-)m-Dinitrosäure und zuletzt das der (v-)m-Dinitrobenzoësäure (GRIESS). — Nadeln. Schmelzp.: 202°. In kochendem Wasser reichlich löslich. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und m-Dinitrobenzol. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure entstehen sofort CO_2 und m-Phenylendiamin. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Entwickelt oberhalb 130° m-Dinitrobenzol. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

5. p-Dinitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (GRIESS) [s. (v-)m-Dinitrobenzoësäure]. — Scheidet sich aus der heifsen, wässerigen Lösung ölig ab und erstarrt allmählich zu nadelförmigen Krystallen. Beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung entstehen Prismen. Schmelzp.: 177°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem. Wird von Zinn und Salzsäure zu p-Diamidobenzoësäure reducirt. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sechsseitige, längliche Blättchen. In heifsem Wasser schwer löslich, sehr schwer in kaltem.

Trinitrobenzoësäure $C_7H_3N_3O_8 = C_6H_2(NO_2)_3.CO_2H$ ($CO_2H : NO_2 : NO_2 : NO_2 =$

1 : 2 : 4 : 6) (?). *Bildung.* Bei 2wöchentlichem Erhitzen von Trinitrotoluol mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 100° (TIEMANN, JUDSON, *B.* 3, 224). — Grofse, rhombische Krystalle (aus Wasser) (FRIEDLÄNDER, *J.* 1877, 742). Schmelzp.: 190°. Sublimirbar. — Ag.Ā. Röthliche Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Chlornitrobenzoësäuren $C_7H_4ClNO_4 = C_6H_3Cl(NO_2).CO_2H$. 1. (a-)o-Chlor-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. o-Chlorbenzoësäure in 5 Thle. rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 222, 195). Aus Nitrosalicylsäure und PCl_5 (?) (HÜBNER, *Z.* 1866, 615). — Lange, monokline Nadeln (BODEWIG, *J.* 1881, 770). Schmelzp.: 165°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 277,5 Thln. Wasser (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Geht durch Reduktion in a-m-Chloramidobenzoësäure und zuletzt in m-Amidobenzoësäure über (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 263).

Salze: HÜBNER, *A.* 222, 196. — $NH_4.\bar{A}$. Grofse Tafeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbe, hexagonale Nadeln. Leicht löslich in Wasser. $Sr.\bar{A}_2 + 4^1/_2H_2O$. Grofse Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Lange Nadeln. Sehr löslich in Wasser. — $Cd.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Lange, gelbliche Nadeln (aus sehr verdünnter, wässeriger Lösung). Sehr schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_8ClNO_4 = C_7H_3Cl(NO_2)O_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 28—29° (HÜBNER, *Z.* 1866, 615).

Nitril $C_7H_3ClN_2O_2 = C_6H_3Cl(NO_2).CN$. *Bildung.* Durch Auflösen von o-Chlorbenzonitril in Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* 2, 493). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 105—106°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem, unlöslich in Wasser.

2. o-Chlor-p-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Oxydiren von o-Chlor-p-Nitrotoluol mit alkalischer Chamäleonlösung (WACHENDORFF, *A.* 185, 275). — Schmelzp.: 136—137°. In Wasser leicht löslich.

3. a-m-Chlor-o-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 6$). *Bildung.* Entsteht, neben (v-)m-Chlor-o-Nitrobenzoësäure beim Behandeln von m-Chlorbenzoësäure mit HNO_3 (HÜBNER, *A.* 222, 95). — *Darstellung.* Man trägt m-Chlorbenzoësäure in rauchende Salpetersäure ein, so lange noch Lösung erfolgt, kocht dann 10 Minuten lang und fällt mit dem 10fachen Volumen Wasser. Hierbei fällt etwas (v-)m-Chlornitrobenzoësäure aus. Die Lösung verdampft man zur Trockene und kocht den Rückstand so oft mit sehr wenig Wasser aus, bis der ungelöste Theil (v-m-Chlornitrobenzoësäure) nicht mehr unter Wasser schmilzt. Die in Lösung gegangene a-Säure wird in gleicher Weise gereinigt. — Schmelzp.: 137—138°. Liefert mit salpetriger Säure Chlorsalicylsäure. — $K.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Grofse Tafeln und vierseitige Pyramiden. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser); Prismen (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag; krystallisirt aus viel Wasser in Nadeln.

Aethylester $C_7H_3Cl(NO_2)O_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 282° (CUNZE, HÜBNER, *A.* 135, 113).

Anilid $C_{13}H_9ClNO_3 = C_7H_3Cl(NO_2)O.NH.C_6H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 164° (HÜBNER, *A.* 222, 98).

4. (v-)m-Chlor-o-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Beim Nitriren von m-Chlorbenzoësäure (s. a-m-Chlor-o-Nitrobenzoësäure) (HÜBNER, *A.* 222, 96). — Lange, dünne Nadeln oder sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 235°. Aeufserst schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Silberglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Anilid $C_{13}H_9ClNO_3 = C_7H_3Cl(NO_2)O.NH(C_6H_5)$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186° (HÜBNER).

Vielleicht ist mit dieser Säure diejenige Chlornitrobenzoësäure identisch, welche beim Erwärmen von o-Dichlorbenzoësäure (Schmelzp.: 201°) mit Salpeterschwefelsäure entsteht (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 230). — Das Baryumsalz dieser Säure war $[C_7H_3Cl(NO_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$.

5. (s-)m-Chlor-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : Cl : NO_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Aus (s-)m-Dinitrobenzoësäure wird durch partielle Reduktion m-Amido-m-Nitrobenzoësäure dargestellt und dann in Letzterer die NH_2-Gruppe gegen Chlor ausgetauscht (HÜBNER, *A.* 222, 89). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 147°. Schwer löslich in Wasser; leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag; unlöslich in Wasser.

6. p-Chlor-o-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : Cl = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Chlor-o-Nitrotoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1), im Rohr, auf 185° (VARNHOLT, *J. pr.* [2] 36, 30). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 138—139°.

7. p-Chlor-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : Cl : NO_2 = 1 : 4 : 3$). *Bildung.* Durch Nitriren von p-Chlorbenzoësäure oder beim Oxydiren von p-Chlor-m-Nitrotoluol (HÜBNER, *Z.* 1866, 615). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 178—180°. In kaltem Wasser wenig löslich, viel leichter in heifsem. Geht durch Reduktion in Chloramidobenzoësäure und dann in m-Amidobenzoësäure über (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 258).

Salze: HÜBNER, *A.* 222, 182. — $Na.\bar{A} + H_2O$ (?). Lange, glänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (HÜBNER, *Z.* 1866, 615). — $Ca.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Gelbliche Nadeln. In Wasser leichter löslich als das Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, verfilzte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_9H_8ClNO_4 = C_7H_3ClNO_4.C_2H_5$. Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Anilid $C_{13}H_9ClN_2O_3 = C_6H_3Cl(NO_2).CO.NH(C_6H_5)$. Prismen. Schmelzp.: 131° (H., *A.* 222, 183). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

o-Chlordinitrobenzoësäure $C_7H_3ClN_2O_6 = C_6H_2Cl(NO_2)_2.CO_2H$ ($CO_2H : Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5$) (?). *Bildung.* Beim Nitriren von o-Chlorbenzoësäure (HÜBNER, *A.* 222, 201). — Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 238°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Ligroïn, schwer in Benzol.

Dichlornitrobenzoësäuren $C_7H_3Cl_2NO_4 = C_6H_2Cl_2(NO_2).CO_2H$. 1. Säure ($CO_2H : Cl_2 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Man löst (v)-om-Dichlorbenzoësäure in kochender, nicht rauchender Salpetersäure und giefst allmählich, unter fortwährendem Erwärmen, Vitriolöl (1 Thl. auf 3—4 Thle. HNO_3) nach (CLAUS, BÜCHER, *B.* 20, 1624). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 214—215°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser. Sublimirbar. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln.

2. Säure ($CO_2H : Cl_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Durch Nitriren von mp-Dichlorbenzoësäure (CLAUS, BÜCHER, *B.* 20, 1624). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 160°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Trichlornitrobenzoësäure $C_7H_2Cl_3NO_4 = C_6HCl_3(NO_2).CO_2H$ ($CO_2H : Cl_3 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6 : 3$). *Bildung.* Beim Behandeln von s-Trichlorbenzoësäure mit Salpeterschwefelsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 239). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220°. In kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in siedendem. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Kurze Nadeln. In kochendem Wasser ziemlich schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallpulver, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem.

Bromnitrobenzoësäuren $C_7H_4BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).CO_2H$. 1. (a-)o-Brom-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : Br : NO_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Durch Auflösen von o-Brombenzoësäure in kalter, rauchender Salpetersäure (BURGHARD, *B.* 8, 560). Durch Erhitzen von (a-)o-Brom-m-Nitrotoluol mit verdünnter Salpetersäure auf 130° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 181). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179—180° (RAHLIS, *A.* 198, 109). Sublimirt unzersetzt. In kaltem Wasser etwas löslich. Wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° theils in p-Nitranilin, theils in (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure umgewandelt (R.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Nadeln (R.).

Aethylester $C_9H_8BrNO_4 = C_7H_3BrNO_4.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 65—66° (R.).

2. o-Brom-p-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : Br : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Erhitzen von o-Brom-p-Nitrotoluol mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,5 und 2,5 Vol. H_2O) auf 130—140° (SCHEUFELEN, *A.* 231, 172). — Lange, prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 163—164°. Leicht löslich in Aether und in verdünntem Alkohol. Sublimirt von 155° an. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in CO_2 und m-Bromanilin. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nädelchen.

3. (v-)(α-)m-Brom-o-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : Br = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der β-Säure, beim Auflösen der m-Brombenzoësäure in kalter, rauchender Salpetersäure (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 234). — *Darstellung.* Man trennt beide Säuren durch Umkrystallisiren aus Wasser: die α-Säure ist darin bedeutend schwerer löslich; oder man bindet an Natron und erhält dann zunächst das Natriumsalz der β-Säure (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 132). — Grofse, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 250° (H., P.). In Wasser äufserst schwer löslich. Geht durch Reduktion schliefslich in m-Amidobenzoësäure über (H., P.). — $Na.\bar{A} + H_2O$. Tafeln; äufserst leicht löslich in Wasser (HÜBNER, *A.* 222, 102). — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen.

Aethylester $C_9H_8BrNO_4 = C_7H_3BrNO_4.C_2H_5$. Lange, monokline Säulen. Schmelzp.: 80° (H., O., PH.).

4. (a-)(β-)m-Brom-o-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : Br : NO_2 = 1 : 3 : 6$). *Bildung* und *Darstellung.* Siehe α-m-Brom-o-Nitrobenzoësäure. — Monokline Säulen. Schmelzp.: 139—140° (HÜBNER, PETERMANN). Geht durch Reduktion in (a-)m-Brom-o-Amidobenzoë-

säure und dann in o-Amidobenzoësäure über. Liefert mit alkoholischem Schwefelammonium o-Amido-m-Thioxybenzoësäure $SH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$.

Salze: HÜBNER, PHILIPP, OHLY. — $Na.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Grofse, vierseitige Tafeln. Hält $3H_2O$ (HÜBNER, *A.* 222, 102) und krystallisirt dann monoklin (LEWIN, *J.* 1882, 902). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. Krystallisirt auch wasserfrei in asbestartigen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystalle. In kaltem und heifsem Wasser fast gleich löslich (HÜBNER, *A.* 222, 103). — $Pb.\bar{A}_2$. — $Cu.\bar{A}_2$. Kleine, grünliche Krystalle. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_9H_8BrNO_4 = C_7H_3BrNO_4.C_2H_5$. Grofse, monokline Säulen. Schmelzp.: 55° (H., PH., O.).

5. m-Brom-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : Br : NO_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Lösen von m-Nitro-m-Amidobenzoësäure in Eisessig, Versetzen der Lösung mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49), Einleiten von N_2O_3 in die kalt gehaltene Lösung und Erhitzen des Gemisches (HÜBNER, *A.* 222, 166). — Lange Nadeln (aus Wasser), dünne sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Lange, gelbliche Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Sr.\bar{A}_2$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cd.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Krystallisirt aus viel heifsem Wasser in langen Nadeln.

6. p-Brom-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : Br = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Auflösen von p-Brombenzoësäure in rauchender Salpetersäure; beim Oxydiren von p-Brom-m-Nitrotoluol (HÜBNER, PHILIPP, OHLY, *A.* 143, 248). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 199°. Sublimirt in Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol. Geht durch Reduktion in m-Amidobenzoësäure über (RAVEILL, *A.* 222, 180).

Salze: H., PH., O. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Schwer lösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_7H_3Br(NO_2)O_2.C_2H_5$. Monokline Säulen. Schmelzp.: 74° (H., PH., O.).

Chlorid C_7H_4BrClO. Nadeln (RAVEILL, *A.* 222, 178).

Anilid $C_{13}H_{10}BrNO = C_6H_4Br.CO.NH(C_6H_5)$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 197° (RAVEILL). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Eisessig.

Dinitroanilid $C_{13}H_8BrN_3O_5 = C_6H_4Br.CO.NH.C_6H_3(NO_2)_2$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen des Anilids $C_6H_4Br.CO.NH(C_6H_5)$ in kalte, rauchende Salpetersäure (RAVEILL). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 214°. Fast unlöslich in kochendem Alkohol.

Dibromnitrobenzoësäuren $C_7H_3Br_2NO_4 = C_6H_2Br_2(NO_2).CO_2H$. 1. mm-Dibrom-o-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g mm-Dibrombenzoësäure in 50 ccm erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) (HÜBNER, *A.* 222, 173). Man erwärmt 2 Stunden lang, kühlt dann ab und bindet die auskrystallisirte Säure an Baryt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 233—234°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol und Eisessig, leicht in Aether und in warmem Alkohol. Sublimirt unzersetzt. — $K.\bar{A}$. Glänzende Blättchen oder derbe Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

2. mp-Dibrom-o-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : Br : Br = 1 : 2$ [od. 6] $: 3 : 4$). *Bildung.* Beim Auflösen von mp-Dibrombenzoësäure in erwärmter, rauchender Salpetersäure (HÜBNER, *A.* 222, 188). — Nadeln. Schmelzp.: 162°. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Geht durch Reduktion schliefslich in o-Amidobenzoësäure über. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln oder Tafeln. — $K.\bar{A}$. Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2$. Ziemlich schwer lösliche Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr schwer löslich in Nadeln. $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag; unlöslich in Wasser.

Identisch mit mm-Dibrom-o-Nitrobenzoësäure.

3. Säure aus Dibrombenzoësäure (durch Bromiren von Benzoësäure dargestellt). *Bildung.* Beim Auflösen von Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 223—227°) in rauchender Salpetersäure und Abdampfen der Lösung im Wasserbade. Zur Reinigung bindet man die Säure an Natron und krystallisirt das Natriumsalz um (ANGERSTEIN, *A.* 158, 13). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 162°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird durch Reduktion in Dibromamidobenzoësäure (Schmelzp.: 196°) und dann in o-Amidobenzoësäure übergeführt. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Krystallisirt aus koncentrirter Lösung in Blättchen, aus verdünnter, in langen, feinen Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln.

Jodnitrobenzoësäuren $C_7H_4JNO_4 = C_6H_3J(NO_2).CO_2H$. m-Jodnitrobenzoë-

säuren. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure entstehen drei Jodnitrobenzoësäuren, die man durch fraktionnirte Krystallisation ihrer Baryumsalze trennt. Die α- und β-Säure gehören der o-Reihe an. Die γ-Säure entsteht in kleinster Menge (GROTHE, *J. pr.* [2] 18, 324).

1. α-Säure (v-)m-Jod-o-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : J = 1 : 2 : 3$) (?). Schmelzp.: 235° (vgl. HÜBNER, CUNZE, *A.* 135, 111). Schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, gelbe Blätter. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln.

Aethylester $C_9H_8JNO_4 = C_7H_3JNO_4.C_2H_5$. Schmelzp.: 84° (GROTHE).

2. β-Säure (a-)m-Jod-o-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : J = 1 : 2 : 5$) (?). Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. — $Li.\bar{A} + H_2O$. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. — $K.\bar{A} + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellgelbe Nadeln.

Aethylester $C_9H_8JNO_4 = C_7H_3JNO_4.C_2H_5$. Grofse, gelbe Tafeln. Schmelzp.: 64° (GROTHE). Sehr wenig löslich in Alkohol.

3. γ-Säure (s-)m-Jod-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : J = 1 : 3 : 5$) (?). Schmelzp.: 192°. Leicht löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Blättchen. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Blättchen.

4. p-Jod-m-Nitrobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : J = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Nitriren von p-Jodbenzoësäure mit rauchender Salpetersäure (GLASSNER, *B.* 8, 562). — Schmelzp.: 210°. Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Schwefelgelbe Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Sechsseitige Säulen. — $Ca.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe, leicht lösliche Nadeln.

Amidobenzoësäuren $C_7H_7NO_2 = NH_2.C_6H_4.CO_2H$. Die Amidosäuren der aromatischen Reihe können nicht wie jene der Fettreihe durch Behandeln der halogensubstituirten Säuren mit Ammoniak dargestellt werden. Chlor-, Brom- oder Jodbenzoësäure widerstehen der Einwirkung von Ammoniak. Dafür bietet die Reduktion der Nitrosäuren ein bequemes Mittel dar, um Amidosäuren zu bereiten. Diese sind fest, reichlich in Wasser löslich, verbinden sich mit Basen und Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure (Abscheidung der Amidosäuren aus Salzen). Sie sind im Allgemeinen viel reaktionsfähiger als die Amidosäuren der Fettreihe. Mit Bromwasser erzeugen sie sofort Bromsubstitutionsprodukte, die durch den Eintritt des Broms an basischen Eigenschaften eingebüfst haben. Beim Glühen mit Baryumoxyd zerfallen sie in CO_2 und Basen $C_nH_{2n-5}N$. Gegen salpetrige Säure verhalten sie sich wie das Anilin und dessen Homologe. Auch gegen andere Körper stimmt das Verhalten der Amidosäuren mit jenem des Anilins überein. So erhält man aus m-Amidobenzoësäure, Methyljodid und Kali das Jodid $CO_2H.C_6H_4.N(CH_3)_3J$. Der Wasserstoff der NH_2-Gruppe in den Amidosäuren kann auch durch Säureradikale vertreten werden. Beim Kochen von Amidobenzoësäure mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol wird ein Thioharnstoff $(CO_2H.C_6H_4.NH)_2.CS$ gebildet. Cyan addirt sich direkt an Amidosäuren. Operirt man in wässerigen Lösungen, so lagert sich 1 Mol. Cyan $(CN)_2$ an (1 Mol.) Amidobenzoësäure an. Verwendet man alkoholische Lösungen, so nehmen die Elemente des Alkohols an der Reaktion Theil.

1. o-Amidobenzoësäure (Anthranilsäure). *Bildung.* Beim Kochen von Indigo mit Kalilauge (FRITZSCHE, *A.* 39, 83). Beim Reduciren von α- oder β-m-Brom-o-Amidobenzoësäure mit Natriumamalgam (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 133). Bei der Reduktion von o-Nitrobenzoësäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 138). Beim Kochen von Phtalylhydroxylamin mit Alkohol und (1 Mol.) Kali (COHN, *A.* 205, 302). $N.C_8H_4O_2.HO + H_2O = CO_2 + C_7H_7NO_2$. Acetyl-o-Amidobenzoësäure entsteht bei der Oxydation von o-Acettoluid $NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_3$ mit $KMnO_4$ (BEDSON, *Soc.* 37, 752). Beim Schmelzen von o-Toluidin-p-Sulfonsäure mit Kali (HAYDUCK, *A.* 172, 207). Anthranil (S. 794) wandelt sich, beim Erwärmen mit Natronlauge, in Anthranilsäure um. Beim Kochen von Isatosäure mit koncentrirter Salzsäure (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 124). $C_8H_5NO_3 + H_2O = C_7H_7NO_2 + CO_2$ (Darstellung von Anthranilsäure). Chinolinbasen, welche ein Alkoholradikal im Pyridinkern an der o-Stelle enthalten, werden von angesäuerter Chamäleonlösung in Säurederivate der Anthranilsäure umgewandelt (DÖBNER, MILLER, *B.* 19, 1195). $C_6H_4\langle^{CH:CH}_{N:C.CH_3} + O_4 = C_6H_4\langle^{CO_2H}_{NH.CO.CH_3} + CO_2$. — *Darstellung.* 1. Man reducirt o-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure, fällt aus der Lösung das Zinn durch Schwefelwasserstoff, verdunstet die Lösung zur Trockne, versetzt den Rückstand mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und säuert dann mit Essigsäure an. Die meiste Anthranilsäure krystallisiert dann aus. Den Rest gewinnt man durch Fällen der Lösung mit Kupferacetat und Zerlegen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff.

2. Aus Indigo. Man kocht 9—10 Stunden lang 400 g feingeriebenen Indigo mit 4000 g einer starken Kalilauge, unter Ersatz des verdampfenden Wassers und Zugabe kleiner Mengen pulverisirten Braunsteins (LIEBIG, *A.* 39, 91). Die Lösung neutralisirt man genau mit Schwefelsäure, entfernt das meiste Kaliumsulfat durch Krystallisation und verdunstet die Lösung zur Trockne. Durch Alkohol wird das anthranilsaure Kalium dem Rückstande entzogen, der Alkohol abdestillirt, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit Kupferacetat gefällt (HÜBNER, PETERMANN). — Blättchen. Beim langsamen Verdunsten entstehen rhombische Krystalle (HAUSHOFER, *A.* 193, 233). Schmelzp.: 144—145°. Sublimirt unzersetzt. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Anilin. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Die wässerige Lösung schillert blau und schmeckt süfs. Wird von salpetriger Säure in Salicylsäure übergeführt. Zerfällt, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in NH_3 und Benzoësäure (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 148). Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Chloranil $C_6Cl_4O_2$. Verbindet sich mit Imidokohlensäureester $NH:C(OC_2H_5)_2$ zu dem Körper $CO_2H.C_6H_4.NH.C(OC_2H_5):N.C_6H_4.CO_2H$ (s. u.).

Salze: HÜBNER, PETERMANN. — Verbindungen mit Säuren: KUBEL, *A.* 102, 236. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Feine Nadeln (K.); Schmelzp.: 191° (H., P.). — $C_7H_7NO_2.HNO_3$. Grofse Prismen. — $(C_7H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Schmelzp.: 188° (H., P.). Krystallisirt aus Alkohol mit $1H_2O$ (H., P.) — Oxalat $(C_7H_7NO_2)_2.C_2H_2O_4$. Schuppen. — $Ba(C_7H_6NO_2)_2$. Platte Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Leicht löslich in warmem Wasser oder Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellgrüner Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_9H_{11}NO_2 = C_7H_6NO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Die salzsaure Verbindung des Aethylesters entsteht beim Behandeln von Anthranilcarbonsäure mit Alkohol und Salzsäuregas (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 474). — Flüssig. Siedep.: 260°. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 170°. Sublimirt nicht ganz unzersetzt. Unlöslich in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt an Wasser alle Salzsäure ab.

o-Oxyphenylester $C_{13}H_{11}NO_3 = C_7H_6NO_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anthranilcarbonsäure mit Brenzkatechin auf 120—140° (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 22). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N.CO_2H\end{matrix}\right. + C_6H_4(OH)_2 = C_{13}H_{11}NO_3 + CO_2$. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Reducirt Silberlösung.

Anhydrid (Anthranil) $C_7H_5NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer essigsauren Lösung von o-Nitrobenzaldehyd mit Zinn (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 15, 2105). Man neutralisirt die Lösung mit Soda und destillirt mit Wasser. Beim Kochen von o-Nitrophenyl-Oxyakrylsäure $C_9H_7(NO_2)O_3$ mit Wasser (SCHILLINGER, WLEÜGEL, *B.* 16, 2222). — Oel; bleibt bei —18° flüssig. Beginnt bei 210—215° unter starker Zersetzung zu sieden. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwerer in heifsem Wasser. Riecht nach Pflanzenbasen und Bittermandelöl. Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Verharzt allmählich an der Luft. Dampfdichte = 4,1 (ber. = 4,1). Leicht löslich in kalten koncentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser fällbar. Löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, beim Erwärmen dabei in Anthranilsäure übergehend. Die gleiche Reaktion gelingt mit NH_3 erst bei 120°, während Wasser selbst bei 130° ohne Einwirkung ist. Wird von Eisenvitriol und NH_3 zu o-Amidobenzaldehyd reducirt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetanthranilsäure. Reducirt in der Wärme Gold- und Silberlösungen. Sehr schwache Base; das Platinsalz ist sehr leicht zersetzlich. Liefert mit $CaCl_2$ und $ZnCl_2$ in Wasser leicht lösliche Additionsprodukte. Mit Eisenvitriol entsteht ein sehr schwer löslicher, hellgelbbrauner, krystallinischer Niederschlag. — $C_7H_8NO + HgCl_2$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 174°. Wird durch heifse Chlorkaliumlösung in die Komponenten gespalten.

Amid $C_7H_8N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anthranilcarbonsäure mit Ammoniak (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 475). — Blätter (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 108°; destillirt unter schwacher Zersetzung gegen 300°. Reichlich löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, schwer in Aether, kaum löslich in Benzol. Wird von Natronlauge langsam, sehr leicht von Salzsäure verseift. Mit HNO_2 entsteht die Verbindung $C_7H_5N_3O$ (s. o-Diazobenzoësäure).

Anilid $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Anthranilcarbonsäure mit Anilin auf 60° (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 476). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 126°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton; schwer in Benzol.

Anthraniloxyamid (o-Amidobenzhydroxamsäure) $C_7H_8N_2O_2 = NH_2.C_6H_4.CO.NH.OH$. *Bildung.* Aus Anthranilcarbonsäure und Hydroxylamin (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 20). $C_8H_5NO_3 + NH_3O = C_7H_8N_2O_2 + CO_2$. — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

o-Amidobenzonitril $C_7H_6N_2 = NH_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus dem Nitril der o-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Eisessig, der mit Salzsäure gesättigt ist (BAERTHLEIN, *B.* 10, 1714). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

Anilidobenzoësäure $C_{13}H_{11}NO_2 = NH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Phenylakridinmethylchlorid $C_{19}H_{13}N.CH_3Cl$ mit $KMnO_4$ (CLAUS, NICOLAYSEN, *B.* 18, 2709). Man fällt die filtrirte Lösung mit HCl. — Kleine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 222°. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem, absolutem Alkohol, leicht löslich in Aether und $CHCl_3$. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine Blättchen, schwer löslich in Wasser.

Dinitrophenylamidobenzoësäure (Dinitrodiphenylamin-o-Carbonsäure) $C_{13}H_9N_3O_6 = C_6H_3(NO_2)_2[2,4].NH[1]C_6H_4.CO_2H[2]$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Anthranilsäure mit Chlor-op-Dinitrobenzol, Alkohol und überschüssigem NH_3 (JOURDAN, *B.* 18, 1448). — Feine, orangegelbe, verfilzte Nädelchen (aus essigsäurehaltigem Alkohol). Schmelzp.: 262—264°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol, Ligroïn; kaum löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Wird von Sn + HCl zu Diamidohydroakridinketon $C_{13}H_{11}NO$ (s. Basen $C_nH_{2n-15}N$) reducirt. — Die Salze sind meist schwer oder unlöslich. — $Ba.\bar{A}_2$. Dunkelzinnoberrother, krystallinischer Niederschlag.

Chlordinitrophenylamidobenzoësäure $C_{13}H_8ClN_3O_6 = C_6H_2Cl[4](NO_2)_2[2,6].NH[1].C_6H_4.CO_2H[2]$. *Bildung.* Aus Anthranilsäure, p-Dichlordinitrobenzol ($Cl : NO_2 : Cl : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$), Alkohol und soviel NH_3 als zur Neutralisation erforderlich (JOURDAN, *B.* 18, 1454). — Kleine, dicke, rubinrothe Prismen mit grünlichem Flächenschimmer (aus Eisessig). Schmelzp.: 254—256°. Unlöslich in Wasser; mäfsig löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

Chlordiamidophenylamidobenzoësäure $C_{13}H_{12}ClN_3O_2 = C_6H_2Cl[4](NH_2)_2[2,6].NH[1].C_6H_4.CO_2H[2]$. *Bildung.* Beim Behandeln von Chlordinitrophenylamidobenzoësäure mit Sn und HCl (JOURDAN, *B.* 18, 1455). — Kleine Nadeln. Erweicht gegen 235° und schmilzt bei 245° unter starker Gasentwickelung. Schwer löslich in heifsem Wasser, Aether und in heifsem Alkohol; kaum löslich in Benzol und Ligroïn. Wird, in salzsaurer Lösung, durch Eisenchlorid braunviolett gefärbt. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entweicht CO_2.

Formylamidobenzamid $C_8H_8N_2O_2 = NH(CHO).C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus o-Amidobenzamid und Ameisensäure (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 31, 125). — Schmelzp.: 123°. Geht beim Erhitzen in das Anhydroamid $C_8H_6N_2O$ (Schmelzp.: 209—210°) über.

Formylanthranilsäure $C_{16}H_{16}N_2O_7 = [NH(CHO).C_6H_4.CO_2H]_2 + H_2O$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{31}H_{20}N_4O_6$, bei mehrstündigem Kochen gleicher Gewichtstheile Anthranilcarbonsäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N.CO_2H\end{matrix}\right.$ und Ameisensäure (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 23). Man verjagt die überschüssige Ameisensäure durch Verdampfen auf dem Wasserbade und kocht den Rückstand mit Aether aus. Hierbei geht Formylanthranilsäure in Lösung, während die Verbindung $C_{31}H_{20}N_4O_6$ ungelöst bleibt. Entsteht auch beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Ameisensäure (M., B.). — Haarfeine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol. Löst sich leicht in HCl; beim Verdunsten der Lösung entstehen Ameisensäure und salzsaure Anthranilsäure. Aehnlich, aber viel langsamer, wirkt kochendes Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser auf 130—140° erfolgt Spaltung in Ameisensäure, CO_2 und Anilin.

Verbindung $C_{31}H_{20}N_4O_6$. *Bildung.* Siehe Formylanthranilsäure (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 25). Den in Aether unlöslichen Antheil des Einwirkungsproduktes von Ameisensäure auf Anthranilcarbonsäure löst man in wenig koncentrirter warmer Salzsäure, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmilzt bei 280° unter Zersetzung. 1 Thl. löst sich bei 15° in 3330 Thln. Wasser und bei 19° in 920 Thln. absolutem Alkohol. Kaum löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Bildet mit HCl eine Verbindung, die schon durch Wasser zerlegt wird. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140° entstehen CO_2, Ameisensäure, Anthranilsäure, Anilin. PCl_5 erzeugt ein nicht flüchtiges **Chlorid**, aus welchem durch Methylalkohol das **Derivat** $C_{16}H_{16}N_2O_5$ entsteht. Dasselbe krystallisirt aus Holzgeist in kleinen Nadeln und schmilzt bei 210°. Ebenso liefert das Chlorid mit Aethylalkohol das in Nadeln krystallisirende **Derivat** $C_{17}H_{18}N_2O_5$ vom Schmelzp.: 170°. Aus diesem Derivate werden, durch HCl bei 120°, C_2H_5Cl und Anthranilsäure absgespalten (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 28). Beim Schütteln von Anthranilcarbonsäure mit Chlorkalk und $CHCl_3$ entsteht **Isoanthranilcarbonsäure** (M., B.). Dieselbe bildet kleine Nadeln,

schmilzt bei 240° und löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Benzol. Sie ist unlöslich in Ligroïn. Mit NH_3 liefert sie kein Anthranilamid.

Acetyl-o-Amidobenzoësäure $C_9H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Acettoluid (BEDSON, *Soc.* 37, 752), Methylketol $C_9H_8N_2$ (JACKSON, *B.* 14, 885) oder Chinaldin $C_{10}H_9N$ (DÖBNER, MILLER, *B.* 15, 3077) mit $KMnO_4$. Aus o-Amidobenzoësäure und Essigsäureanhydrid (JACKSON). Bei der Oxydation von Acetylpseudoisatin mit CrO_3 und Eisessig (MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 31). — *Darstellung.* Man oxydirt o-Acettoluid mit einer Lösung von (2 Mol.) $KMnO_4$ (10 g im Liter haltend), unter Zusatz von etwas Essigsäure. Die filtrirte Lösung wird mit HCl gefällt (BEDSON). — Lange, flache, rhombische Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 179 bis 180° (J.); 185° (D., M.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Benzol, Aether, in heifsem Alkohol und Eisessig. Wird von Salzsäure leicht gespalten. Liefert kein Platindoppelsalz. Mit PCl_5 entstehen die Chloride der Mono- und Dichloracetylamidobenzoësäure. — Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 101. — $Pb(C_9H_8NO_3)_2$. Flockiger Niederschlag. Wenig löslich in kochendem Wasser; löslich in Eisessig. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln.

Amid $C_9H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus 1 Mol. Essigsäureanhydrid und 2 Mol. o-Amidobenzamid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 31, 124; 36, 142). — Dicke, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171°. Zerfällt bei längerem Schmelzen in H_2O und Anhydroamid.

Anhydroamid $C_9H_8N_2O$. *Bildung.* Bei längerem Schmelzen von o-Acetylamidobenzamid $C_9H_{10}N_2O_2$ (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 31, 125; 36, 143). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 232—233°. Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Aether. Löslich in Natronlauge.

Diacetyl-o-Amidobenzoësäure $C_{11}H_{11}NO_4 = N(C_2H_3O)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Amidobenzoësäure mit Essigsäureanhydrid (BEDSON). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 220°. — $Ag.C_{11}H_{10}NO_4$. Käsiger Niederschlag.

Chloracetyl-o-Amidobenzoësäure $C_9H_8ClNO_3 = CH_2Cl.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Acetyl-o-Amidobenzoësäure und PCl_5 (JACKSON, *B.* 14, 888). — Warzen.

Dichloracetyl-o-Amidobenzoësäure $C_9H_7Cl_2NO_3 = CHCl_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Acetyl-o-Amidobenzoësäure und (2 Mol.) PCl_5 und Behandeln des Produktes mit Wasser (JACKSON). — Gelbliche Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmilzt gegen 173°. Salzsäure spaltet erst bei 160° o-Amidobenzoësäure ab. — $Ag.C_9H_6Cl_2NO_3$. Käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag.

Anthranilcarbonsäure (Isatosäure) $C_8H_5NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CO\\ N.CO_2H\end{array}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anthranil mit überschüssigem Chlorameisensäureester auf 140° (FRIEDLÄNDER, WLEÜGEL, *B.* 16, 2227). Bei der Oxydation von Isatin durch Chromsäure (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 469). — *Darstellung.* Man giefst in sechs Portionen die Lösung von 200 g CrO_3 in 600 g Eisessig in ein Gemisch aus 100 g Isatin und 600 g Eisessig, unter stetem Kühlen. Das Gemenge bleibt 12 Stunden lang in kaltem Wasser stehen und wird dann einige Stunden lang bei 40—50° und dann ebenso lang bei 60° gehalten. Nun giefst man das Ganze in 500 ccm stark verdünnte Schwefelsäure und krystallisiert den mit kaltem Wasser gewaschenen Niederschlag aus Aceton um (KOLBE). Die erhaltene Säure ist gelb; durch Behandeln mit Eisessig und CrO_3 (oder $KMnO_4$ oder Zinkstaub) wird sie farblos (E. MEYER, *J. pr.* [2] 30, 485). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 230°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leichter in Eisessig. Löst sich in 23 Thln. heifsem Aceton (KOLBE). Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in CO_2 und Anthranilsäure. $C_8H_5NO_3 + H_2O = CO_2 + NH_2.C_6H_4.CO_2H$. Rascher erfolgt diese Spaltung durch Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure. Beim Behandeln mit Alkohol und HCl entsteht sofort Anthranilsäureäthylester. Ammoniak erzeugt Anthranilsäureamid, Anilin erzeugt Anilinanthranilsäureanilid. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt Nitroanthranilcarbonsäure. Mit salpetriger Säure entsteht (a-)m-Nitrosalicylsäure. Mit PCl_5 entstehen: $COCl_2$, CO_2 u. s. w. (E. MEYER, *J. pr.* [2] 30, 486). Löst sich in kalter, einprocentiger Natronlauge mit blauer Fluorescenz; die Fluorescenz verschwindet bald, und die Lösung hält dann Anthranilsäure. Mit alkoholischem Kali (und $CHCl_3$) entsteht Anthranilsäureäthylester. Hydroxylamin bewirkt Spaltung in CO_2 und o-Amidobenzhydroxamsäure $NH_2.C_6H_4.CO.NH.OH$. Mit Phenylhydrazin entstehen CO_2 und o-Amidobenzoylphenylhydrazin. Mit Phenol entsteht Anthranilsäurephenylester (MEYER, BELLMANN). Beim Erwärmen mit Ameisensäure werden die Körper $C_{16}H_{16}N_2O_7$ und $C_{31}H_{20}N_4O_6$ (s. u.) gebildet.

o-Amidobenzoyldiphenylharnstoff $C_{20}H_{17}N_3O_2 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_4.CO.$

$NH(C_6H_5) = NH(C_6H_5).CO.N(C_6H_5).C_7H_5O$ (?). *Bildung.* Beim Vermischen von Anthranilsäure mit Phenylcarbimid (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 292). $NH_2.C_6H_4.CO_2H + 2C_6H_5.NCO = C_{20}H_{17}N_3O_2 + CO_2$. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°.

o-Uramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus salzsaurer o-Amidobenzoësäure und Kaliumcyanat (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 371). Entsteht nicht wie die p- oder m-Säure beim Schmelzen von o-Amidobenzoësäure mit Harnstoff (s. Benzoylenharnstoff). — Giebt beim Nitriren nur eine Dinitrouramidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1730). Dieselbe zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, NH_3 und (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure.

Aethoxylmethenyldianthranilsäure $C_{17}H_{16}N_2O_5 = \begin{matrix} CO_2H.C_6H_4.NH \\ CO_2H.C_6H_4.N \end{matrix} \!\!>\! C.OC_2H_5$. *Bildung.* Beim Vermischen von 6 g salzsaurer Amidobenzoësäure mit 4 g Imidokohlensäurediäthylester (SANDMEYER, *B.* 19, 2656). $2NH_2.C_6H_4.CO_2H.HCl + NH{:}C(OC_2H_5)_2 = C_{17}H_{16}N_2O_5 + NH_4Cl + C_2H_5.OH + HCl$. — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 223°. Kaum löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in Aether, leicht in Eisessig und in heifsem Alkohol. Unlöslich in HCl, leicht löslich in NH_3. — $Ag.C_{17}H_{15}N_2O_5$ (bei 120°). Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $Ag.NO_3$.

o-Amidobenzoësäure und Brenztraubensäure (BÖTTINGER, *A.* 188, 340). Beim Zusammenschmelzen beider Körper tritt eine sehr heftige Reaktion ein unter Entwicklung von CO_2. Man erhält eine gelbe pulverige Säure $C_{10}H_9NO_4$ (?), die sich nicht in Wasser oder Aether löst. Bei 135° verliert sie Kohlensäure. — Das Baryumsalz entspricht der Formel $Ba.C_{10}H_7NO_4$.

Oxalylamidobenzoësäure (Oxalylanthranilsäure, Kynursäure) $C_9H_7NO_5 + H_2O = CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CO_2H + H_2O = CO_2H.C_6H_4.NH.C(OH)_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Isatin, bei der Oxydation von Carbostyril mit alkalischer Chamäleonlösung (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 15, 332). Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung von Acetyltetrahydrochinolin (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 734), von Kynurin oder von Kynurensäure (KRETSCHY, *M.* 4, 157). Beim Erhitzen von 1 Thl. trockener Oxalsäure mit 1 Thl. o-Amidobenzoësäure auf 115—135° und zuletzt vorübergehend auf 145—150° (KRETSCHY, *M.* 5, 30). Bei der Oxydation von Py-Bromchinolin durch $KMnO_4$ (CLAUS, COLLISCHONN, *B.* 19, 2767). — *Darstellung.* Aus Oxalsäure und Anthranilsäure. Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser, löst es dann in NH_3 und fällt mit HCl. Die gefällte Säure wird in Aether gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt und dann theilweise abdestillirt. Die rückständige Lösung giefst man in wenig laues Wasser, wäscht die gefällte Säure mit kaltem Wasser, presst sie ab, trocknet sie an der Luft und reinigt sie nochmals durch Lösen in Aether und Fällen mit Wasser (KRETSCHY, *M.* 5, 21). — Nadeln (aus Aether). Ist bei 100° wasserfrei und schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter völliger Zersetzung bei 188—189° (K.). Ist bei 100° beständig. 1 Thl. löst sich bei 10° in 890 Thln. Wasser. Beträchtlich löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol oder Aether. Eisenchlorid färbt die verdünnte, wässerige Lösung karminroth und bewirkt in der gesättigten Lösung einen Niederschlag. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, zum Theil auch schon beim Kochen mit Wasser in Oxalsäure und Anthranilsäure. $C_9H_7NO_5 + H_2O = C_2H_2O_4 + C_7H_7NO_2$. Beim Glühen mit Kalk entweicht Anilin. Zweibasische Säure.

Salze: KRETSCHY, *M.* 5, 22. — $(NH_4)_2.C_9H_5NO_5$. Mikroskopische Nadeln. — $K.C_9H_6NO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Amorph. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.C_9H_5NO_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (charakteristisch). Scheidet sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ in glänzenden Körnern ab. — $Ba(C_9H_6NO_5)_2 + H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Wird erhalten durch Fällen des sauren Kaliumsalzes mit $BaCl_2$. — $Ba.C_9H_5NO_5 + H_2O$. Pulveriger Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Wird durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$ bereitet. — $2Cu.C_9H_5NO_3 + CuO + 4H_2O$. Blass blaugrüner, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Vermischen des neutralen Ammoniaksalzes mit Kupferacetat, in der Kälte. Verliert bei 100° $2H_2O$. — $Ag_2.C_9H_5NO_5$. Dicker, gallertartiger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ (K., *M.* 4, 157). Schwer löslich in heifsem Wasser.

Monoäthylester $C_{11}H_{11}NO_5 = CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Indoxylsäureester $C_6H_4 \!<\! \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} \!>\! C(OH).CO_2.C_2H_5$ mit Chromsäuregemisch (BAEYER, *B.* 15, 778). — *Darstellung.* Eine Lösung von 1 Thl. Indoxylsäureester in 30 Thln. sehr verdünnter Natronlauge wird in eine auf 85° erwärmte und mit einem Ueberschuss von verdünnter H_2SO_4 versetzte Lösung von $2\frac{1}{2}$ Thln. $K_2Cr_2O_4$ in 20 Thln. Wasser gegossen. Sowie die Abscheidung farbloser Nadeln beginnt, wird ab-

gekühlt. Die ausgeschiedenen Nadeln krystallisirt man aus Alkohol um (B.). — Verfilzte Nadeln. Schmelzp. 180—181°. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Alkohol, Oxalsäure und Anthranilsäure.

Benzoyl-o-Amidobenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Amidobenzoësäure und Benzoylchlorid; durch Oxydation von Benzoyl-o-Toluid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(CH_3)$ mit einer schwach alkalischen Chamäleonlösung (BRÜCKNER, *A.* 205, 130). Beim Behandeln von Py-2-Phenylchinolin $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.CH\\N\ .\ \dot{C}.C_6H_5\end{matrix}\right.$ mit $KMnO_4$, in saurer Lösung (DÖBNER, MILLER, *B.* 19, 1196). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na.C_{14}H_{10}NO_3 + 4H_2O$. Lange, glänzende Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln; schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ und $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ ähneln dem Magnesiumsalz. — $Ag.\bar{A}$. Fast unlöslich in Wasser (FRIEDLÄNDER, WLEÜGEL, *B.* 16, 2229).

Benzoylanthranil $C_{14}H_9NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\\dot{N}(C_7H_5O)\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus Anthranil und Benzoylchlorid (FRIEDLÄNDER, WLEÜGEL, *B.* 16, 2229). Aus Anthranilcarbonsäure und Benzoylchlorid bei 210° (E. MEYER, *J. pr.* [2] 30, 486; 33, 19). — Lange Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 122—123°. Destillirt fast unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Unlöslich in verdünnter, kalter Natronlauge; löst sich beim Erwärmen darin unter Bildung von Benzoylanthranilsäure.

o-Amidobenzoësäure und Cyan. Beim Einleiten von Cyangas in eine wässerige Lösung von o-Amidobenzoësäure entsteht Dicyanamidobenzoyl. $C_7H_7NO_2 + 2CN = C_9H_5N_3O + H_2O$. Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung der Amidosäure erhält man Aethoxylcyanamidobenzoyl. $C_7H_7NO_2 + 2CN + C_2H_5(OH) = C_{10}H_{10}N_2O_2 + CNH + H_2O$.

Dicyanamidobenzoyl $C_9H_5N_3O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.C.CN\\CO.\ddot{N}\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Man leitet Cyan in eine kalte, koncentrirte, wässerige Lösung von o-Amidobenzoësäure und krystallisirt den nach einiger Zeit entstehenden Niederschlag aus Alkohol um (GRIESS, *B.* 11, 1986). — Kleine, gelbliche Prismen. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in kaltem und in heifsem Wasser. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung. Reagirt sauer, verbindet sich mit Basen. Wird von Mineralsäuren nicht verändert. Wandelt sich beim Erhitzen mit koncentrirtem Ammoniak, im Rohr, in Carboxamidocyanamidobenzoyl $C_9H_7N_3O_2$ um. Liefert ebenso mit $(NH_4)_2S$ die Verbindung $C_9H_7N_3SO$. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser, in NH_3 und Carboxylcyanamidobenzoyl $C_9H_6N_2O_3$. Verbindet sich direkt mit Methylamin zu Methylamidocarbimidcyanamidobenzoyl $C_{10}H_{10}N_4O$. Verbindet sich mit (1 Mol.) p-Phenylendiamin und mit m-Amidobenzoësäure, unter Ausscheidung von CNH.

Carboxamidocyanamidobenzoyl $C_9H_7N_3O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.C.CO.NH_2\\CO.\ddot{N}\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Dicyanamidobenzoyl mit koncentrirtem Ammoniak, im Rohr (GRIESS, *B.* 18, 2417). $C_9H_5N_3O + H_2O = C_9H_7N_3O_2$. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Reagirt stark sauer.

Carbothiamidocyanamidobenzoyl $C_9H_7N_3SO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.C.CS.NH_2\\CO.\ddot{N}\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei viertägigem Stehen von Dicyanamidobenzoyl mit wässerigem Schwefelammonium (GRIESS, *B.* 18, 2418). — Kanariengelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter NH_3, in Carboxamidocyanamidobenzoyl und H_2S.

Carboxylcyanamidobenzoyl $C_9H_6N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.C.CO_2H\\CO.\ddot{N}\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dicyanamidobenzoyl mit Barytwasser (GRIESS, *B.* 18, 2418). $C_9H_5N_3O + 2H_2O = C_9H_6N_2O_3 + NH_3$. — Kleine Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verliert das Krystallwasser bei 115°. Zerfällt, beim Kochen mit Säuren oder Wasser und ebenso bei der trockenen Destillation, in CO_2 und Carbimidamidobenzoyl. — Zweibasische Säure. — $Ba.C_9H_4N_2O_3 + 3H_2O$. Glänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser. Wird erst bei 205° wasserfrei.

Carbimidamidobenzoyl $C_8H_6N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.CH\\CO.\ddot{N}\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Carboxylcyanamidobenzoyl oder beim Kochen dieses Körpers mit Wasser (oder Säuren) (GRIESS, *B.* 18, 2419). $C_9H_6N_2O_3 = C_8H_6N_2O + CO_2$. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 214°. Destillirt unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $C_8H_6N_2O.HCl$. — $(C_8H_6N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$.

Methylamidocarbimidcyanamidobenzoyl $C_{10}H_{10}N_4O = C_6H_4\langle{NH.C.C(NH).NH(CH_3) \atop CO.\dot{N}}$. *Bildung.* Bei 12 stündigem Stehen einer Lösung von 1 Thl. Dicyanamidobenzoyl mit 3 Thln. wässeriger Methylaminlösung (von 33%) (GRIESS, *B.* 18, 2420). $C_9H_5N_3O + NH_2.CH_3 = C_{10}H_{10}N_4O$. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Soda, in Carboxamidocyanamidobenzoyl und Methylamin. — $C_{10}H_{10}N_4O.HCl$. Sechsseitige Blättchen. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser.

Carboxylphenylbenzglykocyamidin $C_{15}H_{11}N_3O_3 = C_6H_4\langle{NH.C.NH.C_6H_4.CO_2H \atop CO.\dot{N}}$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Dicyanamidobenzoyl mit 2 Thln. m-Amidobenzoësäure und viel Wasser (GRIESS, *B.* 18, 2420). $C_9H_5N_3O + NH_2.C_6H_4.CO_2H = C_{15}H_{11}N_3O_3 + CNH$. — Sehr kleine Nadeln oder Blättchen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien. — $Ba(C_{15}H_{10}N_3O_3)_2 + 10H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Aethoxylcyanamidobenzoyl $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle{NH.C.OC_2H_5 \atop CO.\dot{N}}$. *Bildung.* Eine mit Cyangas gesättigte alkoholische Lösung von o-Amidobenzoësäure bleibt 8 Tage lang stehen und wird dann bei gelinder Wärme verdunstet. Den Rückstand wäscht man mit verdünntem Ammoniakcarbonat und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um (GRIESS, *B.* 2, 415). — Nadeln. Schmelzp.: 173°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kochendem Alkohol oder Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Alkohol und Benzoylenharnstoff $C_7H_6N_2O_2$. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr auf 100°, tritt Spaltung in Alkohol und o-Benzkreatinin $C_8H_7N_3O$ ein.

Benzoylenharnstoff (Uramidobenzoyl) $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4\langle{NH.CO \atop CO.\dot{N}H}$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethoxylcyanamidobenzoyl mit Salzsäure: $C_{10}H_{10}N_2O_2 + H_2O = C_2H_5(OH) + C_8H_6N_2O_2$. Beim Zusammenschmelzen von o-Amidobenzoësäure mit Harnstoff (GRIESS, *B.* 2, 416). $C_7H_7NO_2 + CH_4N_2O = C_8H_6N_2O_2 + NH_3 + H_2O$. — Schmale Blättchen. Schmilzt über 350°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, Alkohol, Aether. Löslich in kaustischen Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Reagirt neutral. Giebt mit Silberlösung einen weifsen Niederschlag.

Nitrobenzoylenharnstoff $C_8H_5(NO_2)N_2O_2$ entsteht beim Behandeln von Benzoylenharnstoff mit rauchender Salpetersäure (GRIESS). Er krystallisirt in honiggelben Prismen und geht durch Reduktion in **Amidobenzoylenharnstoff** $C_8H_5(NH_2)N_2O_2$ über. Dieser bildet schwer lösliche Nadeln und verbindet sich mit Säuren zu sehr schwer löslichen Salzen.

o-Benzglykocyamidin (Benzoylenguanidin) $C_8H_7N_3O = C_6H_4\langle{NH.C:NH \atop CO.\dot{N}H}$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Aethoxylcyanamidobenzoyl mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (GRIESS). Durch Zusammenbringen von Anthranilsäure mit Cyanamid (GRIESS, *B.* 13, 977). — Blättchen. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. Einsäurige Base. — Das charakteristische salpetersaure Salz krystallisirt in schmalen Blättchen und löst sich nicht in Wasser oder Alkohol. — $(C_8H_7N_3O.HCl)_2.PtCl_4$.

α-Methyl-o-Benzglykocyamidin (α-o-Benzkreatinin) $C_9H_9N_3O = C_6H_4\langle{N(CH_3).C:NH \atop CO\ .\ \dot{N}H}$. *Bildung.* Durch mehrtägiges Zusammenstehen einer stark alkalischen Lösung von o-Benzglykocyamidin mit Methyljodid und Holzgeist (GRIESS, *B.* 13, 978). — Nadeln. Reagirt neutral. Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, sehr schwer in Aether, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Wird von Alkalien nicht angegriffen. — $C_9H_9N_3O.HCl + H_2O$. Schmale Blättchen, leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_9H_9N_3O.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallisirt aus kochendem Wasser, worin es schwer löslich ist, in hellgelben Nadeln oder kleinen Prismen.

β-Methyl-o-Benzglykocyamidin (β-o-Benzkreatinin) $C_9H_9N_3O + H_2O = C_6H_4\langle{NH.C:N(CH_3) \atop CO.\dot{N}H} + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethoxylcyanamidobenzoyl (s. o.) mit wässerigem Methylamin auf 100° (GRIESS, *B.* 13, 979). — Nadeln. Gleicht im Allgemeinen dem α-Methyl-o-Benzglykocyamidin, löst sich aber sehr leicht in Barytwasser und kalter Kalilauge (das α-Derivat ist in diesen Flüssigkeiten unlöslich). —

$C_9H_9N_3O.HCl$. Kleine Tafeln oder Prismen. Leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Wird durch reines Wasser zersetzt (Unterschied vom salzsaurem Salz des α-Benzkreatinins). — $(C_9H_9N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen oder Warzen. Schwer löslich in kochendem Wasser.

2. m-Amidobenzoësäure (Benzaminsäure). *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (ZININ, *Berzelius Jahresb.* 26, 450), mit Essigsäure und Eisen (SCHIFF, *A.* 101, 94) oder mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, WILBRAND, *A.* 128, 265). Aus Nitrophtalsäure mit Zinn und Salzsäure (FAUST, *A.* 160, 61). — *Darstellung.* Man löst m-Nitrobenzoësäure in überschüssigem Ammoniak, sättigt die Lösung, in der Wärme, mit Schwefelwasserstoff, filtrirt vom gefällten Schwefel ab und verdampft das Filtrat im Wasserbade. Den Rückstand säuert man mit Essigsäure an (GERLAND, *A.* 91, 188). — Röthliche Krystallwarzen. Schmelzp.: 174° (WIDNMANN, *A.* 193, 231). Spec. Gew. = 1,5105 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Lösungs- und Neutralisationswärme: LUGININ, *A. ch.* [5] 17, 259. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schmeckt süfs. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und noch leichter in Alkohol und Aether. Die wässerigen Lösungen der Säure und ihrer Salze bräunen sich rasch an der Luft. Zerfällt, beim Glühen mit Aetzkali, in CO_2, NH_3 und etwas Anilin (GERLAND, *A.* 86, 155). Beim Kochen mit Wasser und Braunstein, beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung oder beim Behandeln mit Chamäleonlösung wird Benzoësäure gebildet (GERLAND). Wird von Natriumamalgam in NH_3 und Benzoësäure zerlegt (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 148). Beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Chloranil $C_6Cl_4O_2$ (ERLENMEYER, *J.* 1861, 404). Brom erzeugt Tribromamidobenzoësäure. Rauchende Salpetersäure bildet Trinitrooxybenzoësäure. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) auf 180—200°, in Toluidin über (ROSENSTIEHL, *Z.* 1869, 471). Beim Kochen von Amidobenzoësäure mit Anilin wird Amidobenzanilid $NH_2.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$ gebildet, während aus beiden Körpern bei 200° Amidobenzoïd $(C_7H_5NO)_2$ entsteht. Beim Behandeln mit PCl_5 entsteht eine Säure $C_7H_5NO_2$; beim Erhitzen im Salzsäurestrome auf 200° entsteht ein Anhydrid(?) $C_{14}H_{12}N_2O_3$ (HARBORDT, *A.* 123, 290). Albuminartiger Körper, gebildet durch Einwirkung von PCl_5 auf Amidobenzoësäure und Behandeln des erhaltenen Produktes mit NH_3: GRIMAUX, *Bl.* 42, 75. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl, p-Anilinsulfonsäure (CHANCEL, *J.* 1849, 360); mit rauchender Schwefelsäure entstehen zwei isomere Amidosulfobenzoësäuren. Liefert, beim Erhitzen mit $CSCl_2$ auf 100°, Thioharnstoffbenzoësäure (S. 807) und bei 140° Senfölbenzoësäure. Beim Einleiten von Cyanchlorid in eine alkoholische Amidobenzoësäurelösung entsteht Cyanamidobenzoësäure $NH(CN)C_6H_4.CO_2H$, während beim Einleiten von CNCl in geschmolzene Amidobenzoësäure Harnstoffbenzoësäure gebildet wird. Amidobenzoësäure und Cyan: s. S. 810. — m-Amidobenzoësäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn theilweise unverändert über, theilweise als m-Amidohippursäure und als Uramidobenzoësäure (E. SALKOWSKI, *H.* 7, 113).

Salze: CAHOURS, *A. ch.* [3] 53, 322; VOIT, *A.* 99, 102. — $C_7H_7NO_2.HCl$. Prismen, wenig löslich in Salzsäure, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (C.). — $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (C.). — $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.SnCl_2$. Krystallblätter (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* 128, 265). — $C_7H_7NO_2.HBr$ (C.). — $C_7H_7NO_2.HNO_3$. Blättchen (GERLAND, *A.* 86, 152). — $(C_7H_7NO_2)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Schmilzt bei 225° und wasserfrei bei 230° (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 147, 263). — $C_7H_7NO_2.H_3PO_4$. *Bildung.* Man erwärmt m-Amidobenzoësäure mit PCl_5 und kocht das Produkt mit Wasser aus. Hierbei geht das Phosphat in Lösung, und eine unlösliche Säure $C_7H_5NO_2$ (?) bleibt zurück (HARBORDT, *A.* 123, 190). — Lange Nadeln, sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

$Na.C_7H_6NO_2$ (bei 100°) (V.). — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$ (V.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In Wasser äufserst leicht löslich (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 147, 269). — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (V.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr löslich in Wasser, sehr schwer in starkem Alkohol (H., P.). — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Körniger Niederschlag (FOSTER, *A.* 117, 166). — $Pb.\bar{A}_2$. Schwer lösliche Nadeln (H., P.). — $Cu.\bar{A}_2$. Grünes, sehr schwer lösliches Pulver (H., P.). — $Ag.\bar{A}$ (CHANCEL, *J.* 1849, 360).

Methylester $C_8H_9NO_2 = C_7H_6NO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzoësäuremethylester mit Schwefelammonium (CHANCEL, *J.* 1850, 419). — Oel, schwerer als Wasser. Verbindet sich mit Säuren (CAHOURS).

Aethylester $C_9H_{11}NO_2 = C_7H_6NO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus m-Nitrobenzoësäureäthylester mit alkoholischem Schwefelammonium (CHANCEL, *J.* 1850, 418). Durch Behandeln von m-Amidobenzoësäure mit Alkohol und HCl wird weniger Aethylester erhalten (H. SCHIFF, *A.* 201, 366; vgl. G. MÜLLER, *B.* 19, 1494). — Schweres Oel. Siedep.: 294° (MÜLLER). Ziemlich löslich in Wasser. $C_9H_{11}NO_2.HCl$ (CAHOURS). Schmelzp.: 185° (MÜLLER). — $(C_9H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_9H_{11}NO_2.HNO_3$. Dünne Prismen (C.).

m-Amidobenzoësäureanhydrid (?) $C_{14}H_{12}N_2O_3 = NH_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Amidobenzoësäure im trockenen Salzsäurestrome auf 200° (HARBORDT, *A.* 123, 289). — Graues Pulver, unlöslich in Wasser, Kalilauge, koncentrirter Salzsäure. Löslich in koncentrirter Schwefelsäure, daraus durch Wasser fällbar.

Amidobenzoïd $C_{14}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle{CO.NH \atop NH.CO}\rangle C_6H_4$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Polyamidobenzoïd, beim Erhitzen von Amidobenzoësäure mit Anilin auf 200° (PIUTTI, *B.* 16, 1321). Beim Auskochen des Produktes mit Alkohol geht Amidobenzoïd in Lösung, während Polyamidobenzoïd ungelöst bleibt. — Warzen. Schmilzt gegen 225°. Wird von NH_3 oder Anilin, auch bei hoher Temperatur, nicht angegriffen. Spaltet, beim Erwärmen mit starker Kalilauge, Amidobenzoësäure ab.

Polyamidobenzoïd $(C_{14}H_{10}N_2O_2)_x$. *Bildung.* Siehe Amidobenzoïd (PIUTTI). — Amorphes Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar. Verhält sich gegen Anilin und Salzsäure wie Amidobenzoïd.

m-Amidobenzoësäureamid $C_7H_8N_2O + H_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH_2 + H_2O$. *Bildung.* Man versetzt eine siedend heiſse wässerige Lösung von m-Nitrobenzamid mit wässerigem Schwefelammonium (CHANCEL, *J.* 1849, 358). — Groſse gelbe Krystalle. Schmelzp.: 75° (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 142). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in Ammoniak und m-Amidobenzoësäure. Einsäurige Base.

Salze: CHANCEL. — $C_7H_8N_2O.HCl$. — $(C_7H_8N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_7H_8N_2O.HNO_3$. Krystallkrusten, wenig löslich in Wasser. — $C_7H_8N_2O.AgNO_3$. Nadeln.

m-Amidobenzanilid $C_{13}H_{12}N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzanilid mit Zinn und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (ENGLER, VOLKHAUSEN, *B.* 8, 35). Beim Kochen von m-Amidobenzoësäure mit Anilin (SCHIFF, PIUTTI, *G.* 13, 337). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 114° (E., V.); 129° (SCH., P.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heiſsem. Einsäurige Base. — $C_{13}H_{12}N_2O.HCl$. Nadeln. — $(C_{13}H_{12}N_2O)_2.H_2SO_4$. Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich.

m-Amidobenzenylamidoxim $C_7H_9N_3O = NH_2.C_6H_4.C(NH_2):N.OH$. *Bildung.* Beim Schütteln von 10 g m-Nitrobenzenylamidoxim mit der Lösung von 37 g krystallisirtem Zinnchlorür in 250 ccm koncentrirter Salzsäure (SCHÖPFF, *B.* 18, 2472). — Langsam krystallinisch erstarrendes Oel. Löslich in Wasser und Aether. — $C_7H_9N_3O.2HCl$. Prismen. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, gefällt.

m-Amidobenzenylazoximbenzenyl $C_{14}H_{11}N_3O = NH_2.C_6H_4.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von m-Nitrobenzenylazoximbenzenyl (S. 787) mit alkoholischem Schwefelammonium, im Rohr auf 100° (SCHÖPFF, *B.* 18, 2473). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_{14}H_{11}N_3O.HCl$. Aeuſserst schwer löslich in Salzsäure. — $(C_{14}H_{11}N_3O.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer löslich in Alkohol.

Benzoylderivat $C_{21}H_{15}N_3O_2 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Amidobenzenylazoximbenzenyl und Benzoylchlorid (SCHÖPFF, *B.* 18, 2474). — Nadeln. Schmelzp.: 213°. Unlöslich in Wasser, Ligroïn, Alkalien und Säuren; löslich in siedendem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

m-Amidobenzonitril $C_7H_6N_2 = NH_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzonitril mit Salzsäure und Zink (HOFMANN, *B.* 1, 196) oder mit Zinn und Essigsäure (FRICKE, *B.* 7, 1321). Bei der Destillation von m-Amidobenzoësäurecyanid $C_7H_7NO_2.(CN)_2$ (GRIESS, *B.* 1, 191). Beim Erhitzen von m-Uramidobenzoësäure mit (1/4 Thle.) P_2O_5 (GRIESS, *B.* 8, 861). $C_8H_8N_2O_3 = C_7H_6N_2 + CO_2 + H_2O$ (Darstellung von Amidobenzonitril). — Lange Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 53—54° (GR.). Destillirt unzersetzt bei 288—290° (H.). Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Wird durch Essigsäure und Eisen in NH_3 und Benzonitril zerlegt. Liefert mit $(NH_4)_2S$ Amidothiobenzamid. Einsäurige Base. — $C_7H_6N_2.HCl$. Sehr lösliche Prismen. — $(C_7H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $2C_7H_6N_2.AgNO_3$. Blättchen (GRIESS, *B.* 1, 192).

Verbindung mit Schwefelwasserstoff $C_6H_4(NH_2).CN.H_2S = C_6H_4(NH_2).CS.NH_2$ s. Amidothiobenzamid.

Alkylderivate der m-Amidobenzoësäure.

Methylamidobenzoësäure $C_8H_9NO_2 = NH(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Benzkreatin $C_9H_{11}N_3O_2$ mit koncentrirtem Barytwasser (GRIESS, *B.* 8, 325). $C_9H_{11}N_3O_2 + H_2O = C_8H_9NO_2 + CO(NH_2)_2$ (Harnstoff). — Warzenförmig vereinigte

Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Kaliumnitrit einen Niederschlag von Nitrosomethylamidobenzoësäure $C_6H_4(N.CH_3,NO).CO_2H$. — $C_8H_9NO_2.HCl$. Sechsseitige Blättchen.

Dimethylamidobenzoësäure $C_9H_{11}NO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Dimethylamidobenzoësäuremethylester entsteht beim Erhitzen des isomeren Trimethylbenzbetaïns bis zum Schmelzen (GRIESS, *B.* 6, 587). $C_6H_4\langle{N(CH_3)_3 \atop CO}\rangle O = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Die freie Dimethylamidobenzoësäure erhält man durch Kochen des Methylesters mit starken Säuren oder mit alkoholischem Kali. — Sie krystallisirt in mattglänzenden, selbst in heifsem Wasser nur wenig löslichen Nadeln. Schmelzp.: 151°.

Methylester $C_{10}H_{13}NO_2 = C_9H_{10}NO_2.CH_3$. Gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 270° (GRIESS). Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Löslich in Säuren. — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $C_{10}H_{13}NO_2.H_2SO_4$. Sehr kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und schwer in verdünnter Schwefelsäure.

Trimethylamidobenzoësäure $C_{10}H_{15}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.C_6H_4.CO_2H$ existirt nicht im freien Zustande. Man kennt nur das Anhydrid derselben: Benzbetaïn $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{N(CH_3)_3 \atop CO\ -}\rangle O$. — Das Jodid $C_{10}H_{14}NO_2.J$ entsteht bei mehrtägigem Stehen einer Mischung von m-Amidobenzoësäure mit Holzgeist, (3 Mol.) Kalilauge und (3 Mol.) Methyljodid (GRIESS, *B.* 6, 586). Man destillirt den Holzgeist ab, übersättigt den Rückstand mit Jodwasserstoff und zerlegt das sich ausscheidende Jodid mit Bleioxydhydrat. — Benzbetaïn $C_{10}H_{13}NO_2 + H_2O$ krystallisirt in kleinen Nadeln, welche bei 105° das Krystallwasser verlieren. Es schmeckt bitter, reagirt neutral und zerfliefst an der Luft. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Geht beim Schmelzen über in den isomeren Dimethylamidobenzoësäuremethylester. — $C_{10}H_{13}NO_2.HJ + H_2O = J.N(CH_3)_3.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. Kleine, kurze Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $(C_{10}H_{14}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$.

Aethylamidobenzoësäure $C_9H_{11}NO_2 = NH(C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Diäthylamidobenzoësäure, bei 2stündigem Kochen von m-Amidobenzoësäure mit Alkohol, Aetzkali und Aethyljodid. Man bindet das Produkt an Salzsäure und erhält, durch Krystallisation aus verdünnter Salzsäure zunächst, salzsaure Monoäthylamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 5, 1038). — Aethylamidobenzoësäure krystallisirt in kleinen Säulen oder Prismen. Schmelzp.: 112°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heifsem. In jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. Reagirt sauer. Fast geschmacklos. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, fast unlöslich in kalter Salzsäure. — $Ba(C_9H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. Undeutliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Wasser.

Nitrosoäthylamidobenzoësäure $C_9H_{10}N_2O_3 = N(NO,C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Man versetzt eine mäfsig koncentrirte, wässerige Lösung von salzsaurer Aethylamidobenzoësäure mit Kaliumnitrit (GRIESS). — Gelblichweifse, lange, schmale Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in kaltem Alkohol oder Aether. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. Reagirt stark sauer. — $Ag.C_9H_9N_2O_3$. Weifsgelbe, sechsseitige Blättchen, sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

Diäthylamidobenzoësäure $C_{11}H_{15}NO_2 + 2H_2O = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Siehe Aethylamidobenzoësäure (GRIESS). — Säulen oder Prismen. Schmelzp.: 90°. Destillirt unzersetzt. — $C_{11}H_{15}NO_2.HCl + H_2O$. Glasglänzende Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in verdünnter Salzsäure. — $Ba(C_{11}H_{14}NO_2)_2 + 10H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Diallylamidobenzoësäure $C_{13}H_{15}NO_2 = N(C_3H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Amidobenzoësäure mit Allyljodid und Kali entsteht nur Diallylamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 5, 1041). — Blättchen. Schmelzp.: 90°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. — $C_{13}H_{15}NO_2.HCl + H_2O$. Grofse Prismen, sehr schwer löslich in kalter, verdünnter Salzsäure.

Aethylendibenzamsäure $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_2H_4(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei eintägigem Kochen von m-Amidobenzoësäure mit Aethylenbromid und Alkohol (SCHIFF, PARENTI, *A.* 226, 244). Man verdunstet das Rohprodukt, wäscht den Rückstand mit warmem Wasser und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. Hierbei scheidet sich zunächst ein bei 300° nicht schmelzendes Kondensationsprodukt aus. — Krystallpulver. Schmelzp.: 222—225°. Kaum löslich in Wasser, leicht in kochendem Weingeist, sehr leicht in Alkalien. — $Cu.C_{16}H_{14}N_2O_4 + H_2O$ (über H_2SO_4). Grünblaues Pulver. Etwas löslich in heifsem Wasser.

Teträthylderivat $C_{24}H_{32}N_2O_4 = C_2H_4[N(C_2H_5).C_6H_4.CO_2.C_2H_5]_2$ (?). *Bildung.* Beim

Erhitzen von (1 Mol.) Aethylendibenzamsäure mit (4 Mol.) KOH, (6 Mol.) C_2H_5J und Alkohol, im Rohr, auf 100° (SCHIFF, PARENTI, *A.* 226, 247). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—100°. Unlöslich in Wasser.

Benzylamidobenzoësäure $C_{14}H_{13}NO_2 = NH(C_7H_7).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure und Benzylformylamidobenzoësäure, beim Erwärmen einer verdünnten, wässerigen Lösung von Chinolinbenzylchlorid $C_9H_7N.C_7H_7Cl$ mit Chamäleonlösung (CLAUS, GLYCKHERR, *B.* 16, 1285). — Feine, lange Nadeln oder dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. — Das salzsaure Salz krystallisirt in grofsen Tafeln. Schmelzp.: 104—106°. — $(C_{14}H_{13}NO_2.HCl)_2PtCl_4$. Krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Täfelchen. Schmelzp.: 158°.

Säurederivate der m-Amidobenzoësäure.

Benzylformylamidobenzoësäure $C_{15}H_{13}NO_3 = N(C_7H_7)(CHO).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure und Benzylamidobenzoësäure, bei der Oxydation von Chinolinbenzylchlorid mit $KMnO_4$ (CLAUS, GLYCKHERR, *B.* 16, 1285). — Feine Nadeln (aus Wasser); grofse Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, reichlich in kochendem Alkohol. Wird von alkoholischem Kali leicht zerlegt in Ameisensäure und Benzylamidobenzoësäure.

Acetamidobenzoësäure $C_9H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amidobenzoësäure mit Essigsäure auf 160° oder von amidobenzoësaurem Zink mit Acetylchlorid auf 100° (FOSTER, *A.* 117, 165). — Pulver, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmelzp.: 220—230° (F.); 238—240° (ASCHAN, *B.* 17, 429). Sublimirbar. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol. Wird beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren nicht zerlegt. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, im Rohr, in Essigsäure und Amidobenzoësäure; ebenso beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure. Mit salpetriger Säure entstehen Nitroderivate. — $Na.C_9H_8NO_3$ (bei 120°). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne, rhombische Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln, sehr löslich in Wasser.

m-Amidobenzoylharnstoff $C_8H_9N_3O_2 = NH_2.CO.NH.CO.C_6H_4.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von m-Nitrobenzoylharnstoff mit wässerigem Schwefelammonium (GRIESS, *B.* 8, 222). — Nadeln (aus Wasser). Verwandelt sich bei 200°, unter Ammoniakentwickelung, in eine neutrale, unlösliche Substanz. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser oder Alkohol, fast gar nicht in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, zunächst in NH_3 und Uramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3$ und dann in CO_2, NH_3 und Amidobenzoësäure. Wird von heifser Salzsäure in Amidobenzoësäure und Harnstoff zerlegt. Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Einsäurige Base. Giebt mit Quecksilberchlorid eine weifse Fällung. — $C_8H_9N_3O_2.HCl + H_2O$. Feine Nadeln. — $(C_8H_9N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

m-Carbodibenzamsäure (Harnstoffbenzoësäure, Carboxamidobenzoësäure, Carbonylamidobenzoësäure) $C_{15}H_{12}N_2O_5 = CO(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Uramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3$ auf 200° oder bei wiederholtem Eindampfen der wässerigen Lösung ihres Baryumsalzes (GRIESS, *Z.* 1868, 650). $2C_8H_8N_2O_3 = C_{15}H_{12}N_2O_5 + CO(NH_2)_2$. Beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von m-Uramidobenzoësäure und m-Amidobenzoësäure auf 175° (TRAUBE, *B.* 15, 2128). $C_8H_8N_2O_3 + C_7H_7NO_2 = C_{15}H_{12}N_2O_5 + NH_3$. Beim Digeriren von Thioharnstoffbenzoësäure $CS(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$ mit Wasser und Quecksilberoxyd (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 103). Nach GRIESS (*A.* 172, 169) erfolgt die Entschwefelung durch HgO nur bei Gegenwart von Kali oder Soda. Beim Erhitzen von Urethanbenzoësäure über den Schmelzpunkt (WACHENDORFF, *B.* 11, 701). $3C_{10}H_{11}NO_4 = C_{15}H_{12}N_2O_5 + C_{12}H_{15}NO_4$ (Urethanbenzoëester) $+ C_2H_5(OH) + CO_2$. Beim Einleiten von $COCl_2$ durch, in Benzol suspendirte, m-Amidobenzoësäure (SARAUW, *B.* 15, 43). Beim Einleiten von CNCl in geschmolzene m-Amidobenzoësäure (TRAUBE, *B.* 15, 2117). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Mol. Harnstoff und 2 Mol. m-Amidobenzoësäure einige Stunden lang auf 130°. Das Produkt wird mit Wasser und Alkohol gewaschen, dann in NH_3 gelöst und durch $BaCl_2$ das Baryumsalz der Harnstoffbenzoësäure gefällt (TRAUBE, *B.* 15, 2128). — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether (GRIESS, *Z.* 1868, 390) und Benzol. — $Ba.C_{15}H_{10}N_2O_5 + 3H_2O$. Wird aus der kochenden ammoniakalischen Lösung der Säure, auf Zusatz von $BaCl_2$, in Blättchen gefällt (GRIESS, *A.* 172, 170; MENSCHUTKIN, *A.* 153, 94). — $Pb.C_{15}H_{10}N_2O_5$ Niederschlag (SARAUW). — Das Silbersalz ist ein fast unlöslicher, flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{19}H_{20}N_2O_5 = C_{15}H_{10}N_2O_5.(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Destilliren oder längerem Schmelzen von Uramidobenzoësäurester (GRIESS, *J. pr.* [2] 4, 294). $2C_8H_7N_2O_3.C_2H_5 = C_{15}H_{10}N_2O_5(C_2H_5)_2 + CO(NH_2)_2$. — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 160,5° (WACHENDORFF); 162° (GRIESS). Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt.

Carbodibenzamdiamid $C_{15}H_{14}N_4O_3 = CO(NH.C_6H_4.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Harnstoff mit einem geringen Ueberschuss von m-Amidobenzamid auf 140° (H. SCHIFF, *A.* 232, 140). — Pulver. Zersetzt sich oberhalb 270°. Sehr wenig löslich in kochendem Weingeist.

Urethanbenzoësäure (Oxäthylcarboxamidobenzoësäure) $C_{10}H_{11}NO_4 = NH.(CO_2.C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure (s. S. 811) in verdünnter Salzsäure (GRIESS, *B.* 9, 796). $C_{10}H_{12}N_2O_3 + H_2O = NH_3 + C_{10}H_{11}NO_4$. Aus m-Amidobenzoësäure und Chlorameisensäureester (GRIESS). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in heifsem Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt wenige Grade über dem Schmelzpunkt in CO_2, Alkohol, Urethanbenzoësäureester und Harnstoffbenzoësäure $C_{15}H_{12}N_2O_5$ (WACHENDORFF, *B.* 11, 701). Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 180°, in m-Amidobenzoësäure, Harnstoff und Alkohol, und beim. Kochen mit Baryt in Amidobenzoësäure, CO_2 und NH_3. — $Ba(C_{10}H_{10}NO_4)_2 + 2H_2O$ Undeutliche Blättchen oder Warzen (G.). — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_{10}H_{10}NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Urethanbenzoësäure oder beim Behandeln dieser Säure mit Alkohol und Salzsäure (WACHENDORFF). — Dünne Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether u. s. w. Siedet unter geringer Zersetzung (Abspaltung von CO_2 und Alkohol). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Harnstoff und Amidobenzoësäureester, ebenso mit Anilin in Amidobenzoësäureester und Diphenylharnstoff.

Amid $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_{10}H_{10}NO_3.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester $C_{10}H_{10}NO_4.C_2H_5$ (s. o.) und wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,91) bei 100° (WACHENDORFF). — Platte Nädelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 157—158°. In kaltem Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer selbst in heifsem Benzol. Besitzt schwach basische Eigenschaften. Lässt sich in Ammoniak und Urethanbenzoësäure spalten.

m-**Uramidobenzoësäure** $C_8H_8N_2O_3 + H_2O = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kochendheifsen, wässerigen Lösung von schwefelsaurer Amidobenzoësäure mit Kaliumcyanat (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 84). Beim Behandeln von Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure mit Salzsäure (GRIESS, *Z.* 1866, 35; 1867, 535; 1868, 389). $C_{10}H_{12}N_2O_3 + H_2O = C_8H_8N_2O_3 + C_2H_5(OH)$. Beim Eintragen von Amidobenzoësäure in geschmolzenen Harnstoff (GRIESS, *B.* 2, 47). $C_7H_7NO_2 + CO(NH_2)_2 = C_8H_8N_2O_3 + NH_3$ Beim Kochen von m-Benzglykocyamin (s. S. 811) mit Baryt (GRIESS). Beim Kochen von m-Cyanamidobenzoësäure $NH(CN).C_6H_4.CO_2H$ mit verdünnter HCl (TRAUBE, *B.* 15, 2117). m-Amidobenzoësäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn zum Theil als Uramidobenzoësäure über (E. SALKOWSKI, *H.* 7, 113). Beim Versetzen von Cyancarboxamidobenzoësäure mit verdünntem, wässerigem Ammoniak (GRIESS, *B.* 18, 2415). $CN.CO.NH.C_6H_4.CO_2H + NH_3 = C_8H_8N_2O_3 + CNH$. Ebenso entstehen die Alkylderivate. $CN.CO.NH.C_6H_4.CO_2H + NH_2(CH_3) = C_8H_7N_2(CH_3)O_3 + HCN$. — *Darstellung.* Man versetzt eine kalte, wässerige Lösung von salzsaurer Amidobenzoësäure mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat und behandelt den ausgeschiedenen Niederschlag mit Thierkohle (MENSCHUTKIN). — Sehr kleine Nadeln (aus Wasser). 1 Thl. löst sich in 98,5 Thln. Wasser von 100° (M.). Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, aber bei 100°. 1 Thl. wasserfreier Säure löst sich, bei gewöhnlicher Temperatur, in 139 Thln. Alkohol (von 96 %) und in 786 Thln. Aether (TRAUBE). Zersetzt sich beim Schmelzen (bei 200°) in Harnstoff und Harnstoffbenzoësäure (GRIESS, *Z.* 1868, 650). $2C_8H_8N_2O_3 = C_{15}H_{12}N_2O_5 + CO(NH_2)_2$. Zerfällt, bei der Destillation mit P_2O_5, in CO_2 und Amidobenzonitril. $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.C_6H_4.CN + CO_2 + H_2O$. Spaltet sich, beim Kochen mit Kalilauge, in Amidobenzoësäure, CO_2 und NH_3.

Salze: MENSCHUTKIN. — $NH_4.C_8H_7N_2O_3 + H_2O$. — K.Ā (über Schwefelsäure getrocknet). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Aus der freien Säure und $CaCO_3$. — Nadeln, zu kugeligen Aggregaten vereinigt. Leicht löslich in Wasser. — Das Baryumsalz ist ein in Wasser leicht lösliches Gummi. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Niederschlag, löslich in siedendem Wasser. Schmilzt in kochendem Wasser (charakteristisch). — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag; wird unter Wasser krystallinisch.

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7N_2O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von Amidobenzoësäureester mit Harnstoff oder bequemer beim Versetzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Amidobenzoësäureester mit Kaliumcyanat. Bei vorsichtigem Schmelzen von Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure (GRIESS, *J. pr.* [2] 4, 293). $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7N_2O_3.C_2H_5$. — Blättchen. — Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in siedendem Wasser. Zerfällt bei längerem Schmelzen, oder rascher bei der trockenen Destillation, in Harnstoff und Harnstoffbenzoësäureester.

Amid $C_8H_9N_3O_2 = C_8H_7N_2O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus salzsaurem Amidobenzamid und Kaliumcyanat (MENSCHUTKIN). — Schuppen und Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung. In kaltem Wasser oder Weingeist schwer löslich, viel leichter in kochendem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure oder Baryt, in NH_3 und Uramidobenzoësäure.

Methyluramidobenzoësäure $C_9H_{10}N_2O_3 = NH(CH_3).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cyancarboxamidobenzoësäure und wässeriger Methylaminlösung (GRIESS, *B.* 18, 2415. — Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol.

Aethyluramidobenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 = NH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Man versetzt eine kaltgesättigte alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure mit Aethylcarbimid (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 454). — Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol. Reagirt stark sauer. Wird von kochender, koncentrirter Salzsäure nicht verändert, zersetzt sich aber bei längerem Kochen mit koncentrirter Kalilauge. — $Ba(C_{10}H_{11}N_2O_3)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln, in kaltem Wasser leicht löslich. — $Ag.\bar{A}$ Schmale Blättchen.

Amidoäthyluramidobenzoësäure $C_{10}H_{13}N_3O_3 = NH_2.C_2H_4.NH.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cyancarboxamidobenzoësäure und Aethylendiamin (GRIESS, *B.* 18, 2416). Glänzende Säulen und Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Soda, aber leicht in Ammoniak. — $C_{10}H_{13}N_3O_3.HCl + 2^1/_2H_2O$.

Phenyluramidobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Amidobenzoësäure und Phenylcarbimid bei 100° (KÜHN, *B.* 17, 2882). Man behandelt das Produkt mit Natronlauge, fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 270° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalien, wenig löslich in Aether.

Nitrouramidobenzoësäuren $C_8H_7N_3O_5 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen der drei isomeren Dinitro-m-Uramidobenzoësäuren mit verdünntem Ammoniak entstehen drei isomere Nitrouramidobenzoësäuren (GRIESS, *B.* 5, 193). $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 + H_2O = C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + HNO_3$. Man versetzt die heiſse Lösung mit $BaCl_2$ und erhält zunächst das Baryumsalz der β-Säure. Das Filtrat davon liefert beim Koncentriren das α-Salz; in den letzten Laugen ist das γ-Salz enthalten.

α-Nitrouramidobenzoësäure ($CO_2H : NH : NO_2 = 1 : 3 : 6$). Hellgelbe Nadeln oder schmale Blättchen. Schwer löslich in heiſsem Wasser, sehr schwer in kaltem, leicht in heiſsem Alkohol. Die Salze sind meist schwer löslich. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Amidouramidobenzoësäure über.

β-Nitrouramidobenzoësäure ($CO_2H : NH : NO_2 : 1 : 3 : 4$). Sehr feine, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heiſsem, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure in β-Amidouramidobenzoësäure übergeführt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in CO_2 und β-Azimidobenzoësäure $C_7H_5N_3O_2$. — Das Baryumsalz bildet gelbe, nadelförmige Krystalle.

γ-Nitrouramidobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NH = 1 : 2 : 3$). Kleine, gelbe, sehr schwer lösliche Blättchen. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in CO_2, NH_3 und Nitroamidobenzoësäure. $C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2$. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in γ-Amidocarboxamidobenzoësäure $C_8H_6N_2O_3$ über.

m-Nitro-m-Uramidobenzoësäure $C_8H_7N_3O_3 + H_2O$ ($CO_2H : NH : NO_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Entsteht, neben Diuramidonitrobenzoësäure, beim Eintragen von m-Nitro-m-Amidobenzoësäure in eine kalt gesättigte, wässerige Lösung von cyansaurem Kalium (GRIESS, *B.* 17, 2184). Man erwärmt einige Stunden lang auf 50—60°, übersättigt dann mit Essigsäure und giebt, nach mehreren Stunden, sehr viel verdünnte HCl hinzu. Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht, wobei Diuramidonitrobenzoësäure ungelöst bleibt. Oder man bindet das Säuregemenge an Baryt; das Salz der Nitrouramidobenzoësäure ist viel leichter löslich als jenes der Diuramidosäure. — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Sehr mäſsig löslich in Aether, löst sich in Alkohol leichter als in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Gelbe Warzen. Leicht löslich in heiſsem Wasser, ziemlich leicht in kaltem.

Dinitrouramidobenzoësäuren $C_8H_6N_4O_7 = NH_2.CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Lösen von Uramidobenzoësäure in kalter, rauchender Salpetersäure, welche durch Aufkochen von salpetriger Säure befreit ist, entstehen drei Dinitrouramidobenzoësäuren, deren Trennung nicht gelingt. Rein erhält man diese Säuren durch Auflösen der drei Mononitrouramidobenzoësäuren in rauchender, von salpetriger Säure freier Salpetersäure (GRIESS, *B.* 5, 197). — Die drei Dinitrouramidobenzoësäuren zerfallen, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, N_2O und Nitroamidobenzoësäuren. $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 = C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2 + CO_2 + N_2O$. Beim Kochen mit ammoniakalischem Wasser zerfallen sie in Salpetersäure und (drei) Nitrouramidobenzoësäuren.

α-Dinitrouramidobenzoësäure. Gelblichweifse Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Selbst eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit $BaCl_2$ einen hellgelben Niederschlag, aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

β-Dinitrouramidobenzoësäure. Gleicht sehr der α-Säure: scheint in Alkohol und Aether etwas schwerer löslich zu sein. — Das Baryumsalz ist ein gelbgrüner, amorpher Niederschlag.

γ-Dinitrouramidobenzoësäure. Gelblichweifse Blättchen oder Nadeln. — Das Baryumsalz ist etwas leichter löslich als jene der α- oder β-Säure und scheidet sich in langen, feinen, gelben Nadeln aus.

Amidouramidobenzoësäuren $C_8H_9N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$.

α-Säure ($CO_2H : NH : NH_2 : 1 : 3 : 6$). *Bildung.* Aus α-Nitrouramidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (Griess, *B.* 5, 195). — Weifsgraue Blättchen. Schwer löslich in kochendem Wasser und noch weniger in kochendem Alkohol. — $C_8H_9N_3O_3.HCl$. Blättchen, sehr schwer löslich, selbst in sehr verdünnter Salzsäure. — $Ag.C_8H_8N_3O_3$. Unlöslicher Niederschlag.

β-Säure ($CO_2H : NH : NH_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Aus β-Nitrouramidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure. — Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser in NH_3 und Amidocarboxamidobenzoësäure. $C_8H_7(NO_2)N_2O_3 = C_8H_6N_2O_3 + NH_3$. Liefert mit salpetriger Säure Azimidouramidobenzoësäure $C_8H_6N_4O_3$.

Amidocarboxamidobenzoësäure $C_8H_6N_2O_3 = CO_2H.C_6H_3\langle{NH \atop NH}\rangle CO$ (?). β-Säure ($CO_2H : NH : NH = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Siehe β-Amidouramidobenzoësäure (Griess). — Krystallisirt in kleinen, körnigen Krystallen. Ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. — Das charakteristische Ammoniaksalz bildet schwer lösliche, lange Nadeln. — Aus seiner mit $BaCl_2$ versetzten Lösung krystallisirt das Baryumsalz $Ba(C_8H_5N_2O_3)_2 + 4H_2O$ in Nadeln.

γ-Säure ($CO_2H : NH : NH = 1 : 2 : 3$). γ-Nitrouramidobenzoësäure geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, sofort in eine Säure $C_8H_6N_2O_3$ über (Griess). $C_8H_7(NO_2)N_2O_3 + 6H = C_8H_6N_2O_3 + NH_3 + 2H_2O$. — Die Säure bildet mikroskopische Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether fast vollkommen unlöslich sind.

m-**Diuramido-m-Nitrobenzoësäure** $C_9H_8N_4O_6 + 2H_2O = (NH_2.CO)_2.N.C_6H_3(NO_2).CO_2H + 2H_2O$ ($CO_2H : N : NO_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Entsteht, neben m-Nitrouramidobenzoësäure, aus m-Nitro-m-Amidobenzoësäure und Kaliumcyanat (Griess, *B.* 17, 2186). — *Darstellung.* Siehe m-Nitro-m-Uramidobenzoësäure. — Warzen aus mikroskopischen Nadeln oder Blättchen bestehend (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, kochendem Alkohol oder Aether. — $Ba.\bar{A} + 7^1/_2H_2O$. Hellgelbe Kügelchen oder Nädelchen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

β-**Azimidouramidobenzoësäure** $C_8H_6N_4O_3 = CO_2H.C_6H_3\langle{N \atop N}\rangle N.CO.NH_2$. ($CO_2H : N : N = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Versetzen der salzsauren Lösung von β-Amido-m-Uramidobenzoësäure oder Amido-p-Uramidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : NH = 1 : 3 : 4$) mit Kaliumnitrit (Griess, *B.* 15, 1881). $C_8H_9N_3O_3 + HNO_2 = C_8H_6N_4O_3 + 2H_2O$. — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, NH_3 und β-Azimidobenzoësäure. $C_8H_6N_4O_3 + H_2O = C_7H_5N_3O_2 + CO_2 + NH_3$.

m-**Thiouramidobenzoësäure** $C_8H_8N_2O_2S = NH_2.CS.NH.C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Versetzt man eine wässerige Lösung von schwefelsaurer m-Amidobenzoësäure mit Rhodankalium, so scheidet sich K_2SO_4 aus, und in Lösung geht die leicht in Wasser und Alkohol lösliche Rhodanamidobenzoësäure $C_7H_7NO_2.SCNH$. Durch wiederholtes Lösen und Abdampfen geht Letztere in die isomere Thiouramidobenzoësäure über (Arzruni *B.* 4, 407). Bei eintägigem Stehen von m-Cyanamidobenzoësäure mit Schwefelammonium (Traube, *B.* 15, 2118). $NH(CN).C_6H_4.CO_2H + H_2S = C_8H_8N_2O_2S$. — Nadeln. Schmilzt bei 187°, dabei NH_3 und H_2S entwickelnd. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Fast unlöslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion (Unterschied von Rhodanamidobenzoësäure). Wird nicht entschwefelt durch HgO oder Ag_2O; beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht aber Cyanamidobenzoësäure. Die heifse, wässerige Lösung giebt Niederschläge mit $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und $AgNO_3$.

m-**Aethylthiouramidobenzoësäure** $C_{10}H_{12}N_2SO_2 = NH(C_2H_5).CS.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von m-Amidobenzoësäure mit Alkohol und Aethylsenföl (Aschan, *B.* 17, 430). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 194—195°.

m-Allylthiouramidobenzoësäure $C_{11}H_{12}N_2SO_2 = NH(C_3H_5).CS.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Amidobenzoësäure, Allylsenföl und Alkohol (ASCHAN, *B.* 17, 431). — Fettglänzende Krystallblätter (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 189°.

m-Phenylthiouramidobenzoësäure $C_{14}H_{12}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).CS.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylthiocarbanilid, bei einstündigem Erhitzen von 10 g m-Amidobenzoësäure mit 10 g Phenylsenföl, im Rohr, auf 100° (ASCHAN, *B.* 17, 428). Man behandelt das Produkt mit verdünntem Ammoniak, welches Diphenylthiocarbanilid ungelöst lässt. — Feine Nadeln. Schmilzt unter stürmischer Gasentwickelung bei 260 bis 262°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, schwer in Benzol und Ligroïn. Wird von kochendem Wasser langsam zersetzt. Aus der Lösung der Alkalisalze wird durch $AgNO_3$ sofort Ag_2S gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, unter Bildung von Phenylsenföl, Acetamidobenzoësäure und einem bei 159—160° schmelzenden Acetylderivat $C_{14}H_{11}N_2SO_2(C_2H_3O)$ (?), das aus Benzol in silberglänzenden Aggregaten krystallisirt.

Phenyloxybenzoylthioharnstoff (Phenylthiouramidobenzoësäure) $C_{14}H_{12}N_2SO_2 = NH(C_6H_5).C(NH).S.C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen der alkoholischen Lösungen von Phenylsenföl und Amidobenzoësäure (MERZ, WEITH, *B.* 3, 244). Aus Senfölbenzoësäure und Anilin (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 106). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 190—191° (R., S.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten und daraus durch Säuren fällbar. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht sofort Schwefelsilber.

Thioharnstoffbenzoësäure $C_{15}H_{12}N_2SO_4 = CS(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidobenzoësäure mit CS_2 und Alkohol (MERZ, WEITH, *B.* 3, 812). $2C_7H_7NO_2 + CS_2 = C_{15}H_{12}N_2SO_4 + H_2S$. Entsteht, neben Senfölbenzoësäure, beim Erwärmen von Amidobenzoësäure mit $CSCl_2$ auf 100° (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 101). Aus Thioharnstoff und Amidobenzoësäure bei 130° (R., SCH.). — Feine Nadeln (aus heifsem, verdünntem Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich unter H_2S-Entwickelung oberhalb 300°. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Senfölbenzoësäure und Amidobenzoësäure. Geht beim Erhitzen mit $CSCl_2$ auf 140° in Senfölbenzoësäure über. Geht, beim Digeriren mit Kali und Quecksilberoxyd, über in Harnstoffbenzoësäure; mit HgO und Ammoniak entsteht Carbimidamidobenzoësäure $C_{15}H_{13}N_3O_4$. — $Ba.C_{15}H_{10}N_2SO_4$ (getrocknet). Körnige Masse (M., W.).

Senfölbenzoësäure $C_8H_5NSO_2 = CS.N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Amidobenzoësäure und $CSCl_2$ bei 140° (RATHKE, SCHÄFER, *A.* 169, 103). Beim Kochen von Thioharnstoffbenzoësäure mit Salzsäure (R., SCH.). $CS(HN.C_7H_5O_2)_2 = C_8H_5NSO_8 + NH_2.C_6H_4.CO_2H$. — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Zersetzt sich oberhalb 310°. Geht beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd über in das Cyanat: $CON.C_6H_4(CO_2H)$ (?). Alkalische Bleilösung scheidet sofort Schwefelblei aus. Verbindet sich mit Anilin zu Phenyloxybenzoylthioharnsoff.

Oxalbenzamsäure (Oxalamidobenzoësäure, Benzamoxalsäure) $C_9H_7NO_5 = OH.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen gleicher Moleküle wasserfreier Oxalsäure und m-Amidobenzoësäure auf 180° (GRIESS, *B.* 18, 2412). Entsteht auch beim Kochen des Baryumsalzes der Cyancarbimidamidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 18, 2412). $CN.C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H + 3H_2O = C_9H_7NO_5 + 2NH_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt 7 Thle. m-Amidobenzoësäure mit 6 Thln. entwässerter Oxalsäure $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden lang auf 150—155°, wäschst das Produkt mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um (H. SCHIFF, *A.* 232, 142). — Schmale Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem, fast gar nicht in Alkohol. Wandelt sich bei 210° in Oxalyldibenzamsäure um. Hält $1H_2O$ (?) (SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Anilin erst Anilbenzamoxalsäure, dann Aniloxalbenzamanilid und schliefslich Oxanilid und Amidobenzanilid. Mit Alkohol und HCl entstehen die Ester der Oxalsäure und m-Amidobenzoësäure. — $Ba.C_9H_5NO_5 + 2H_2O$.

Aethoxalbenzamsäure $C_{11}H_{11}NO_5 = C_2H_5O.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxaläther mit Amidobenzoësäure und Alkohol (H. SCHIFF, *A.* 232, 131). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 225° dabei in Oxaläther und Oxaldibenzamsäure zerfallend.

Aethoxalbenzamid $C_{11}H_{12}N_2O_4 = C_2H_5O.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Oxaläther und m-Amidobenzamid (SCHIFF, *A.* 232, 136). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191,5°. Zerfällt beim Erhitzen in Oxaläther und Oxaldibenzamdiamid $C_2O_2(NH.C_6H_4.CO.NH_2)_2$.

Aethoxalbenzamanilid $C_{17}H_{16}N_2O_4 = C_2H_5O.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen bis nahe zum Sieden von m-Amidobenzanilid mit etwas über 1 Mol.

Oxaläther (H. SCHIFF, *A.* 232, 137). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Amidoxalbenzamsäure (Oxalamidobenzoësäure) $C_9H_8N_2O_4 = NH_2.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Carboxamidocarbimidamidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 18, 2411). $C_9H_9N_3O_3 + H_2O = C_9H_8N_2O_4 + NH_3$. Durch Erhitzen von Oxamethan mit Amidobenzoësäure (H. SCHIFF, *A.* 232, 133). Das Ammoniaksalz scheidet sich aus bei 12stündigem Stehen von Aethoxalbenzamsäure mit alkoholischem Ammoniak (SCHIFF). — Kleine Schuppen (aus sehr viel Alkohol). Wenig oder gar nicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt bei 160—170° in Oxamid und Oxaldibenzamsäure $C_{16}H_{12}N_2O_6$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$ (GR.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (SCH.).

Aniloxalbenzamsäure (Benzamoxalanilid) $C_{15}H_{12}N_2O_4 = NH(C_6H_5).C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Oxalbenzamsäure oder Aethoxalbenzamsäure in kochendem Anilin (H. SCHIFF, *A.* 232, 135). — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 300—305° unter theilweiser Zersetzung.

Amidoxalbenzamanilid $C_{15}H_{13}N_2O_3 = NH_2.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Aethoxalbenzamanilid und alkoholischem NH_3 (SCHIFF, *A.* 232, 137). — Kleine Krystalle.

Aniloxalbenzamanilid $C_{21}H_{17}N_3O_3 = NH(C_6H_5).C_2O_2.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethoxalbenzamsäure, Oxalbenzamsäure oder Aethoxalbenzamanilid mit Anilin (SCHIFF). — Kleine glänzende Nadeln. Schmelzp.: 290—295°.

Oxaldibenzamsäure $C_{16}H_{12}N_2O_6 = C_2O_2(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethoxalbenzamsäure (SCHIFF, *A.* 232, 137). $2C_2H_5O.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H = C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_{16}H_{12}N_2O_6$. Beim Erhitzen von Benzamoxalsäure auf 210° (GRIESS, *B.* 18, 2412). Beim Erhitzen von Aethoxalbenzamsäure mit m-Amidobenzoësäure; bei längerem Kochen von m-Amidobenzoësäure mit Oxaläther (SCHIFF). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wenig löslich in kochendem Eisessig. Wird durch Kochen mit Kalilauge in Oxalsäure und m-Amidobenzoësäure zerlegt.

Oxaldibenzamamidsäure $C_{16}H_{13}N_3O_5 = CO_2H.C_6H_4.NH.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Aethoxalbenzamsäure mit m-Amidobenzamid auf 105—110° (H. SCHIFF, *A.* 232, 138). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Schmelzen. Kaum löslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Weingeist. Löslich in Alkalien.

Oxaldibenzamdiamid $C_{16}H_{14}N_4O_4 = C_2O_2(NH.C_6H_4.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethoxalbenzamamid über den Schmelzpunkt oder Erhitzen desselben mit m-Amidobenzamid (SCHIFF, *A.* 232, 139). — Kaum krystallinisches, nicht schmelzbares Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Aethoxylmalonbenzamsäure $C_{12}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_3H_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Malondibenzamsäure, beim Kochen von Malonsäurediäthylester mit m-Amidobenzoësäure und etwas Alkohol (H. SCHIFF, *A.* 232, 144). Die Malonyldibenzamsäure fällt hierbei unlöslich aus. — Lange, silberglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 172—173°, dabei in Malonsäureester und Malondibenzamsäure zerfallend.

Malondibenzamsäure $C_{17}H_{14}N_2O_6 = C_3H_2O_2(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Siehe Aethoxylmalonbenzamsäure (SCHIFF). — Nicht schmelzbares Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Weingeist.

Oxysuccinamidobenzoësäure (Benzamsuccinsäure) $C_{11}H_{11}NO_5 = NH(CO.C_2H_4.CO_2H).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Succinamidobenzoësäure mit Wasser oder schneller mit Baryt oder Ammoniak (MURETOW, *Ж.* 4, 298). — Blättchen. Schmelzp.: 230° (M.); 222—223° (PELLIZZARI, *G.* 15, 550). Geht beim Schmelzen in Succinamidobenzoësäure über. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_{11}H_9NO_5 + 1^1/_2 H_2O$. Warzen, schwer löslich in kochendem Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt und hält dann nur $^1/_2 H_2O$.

Aethylester $C_{13}H_{15}NO_5 = C_{11}H_{10}NO_5.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Bernsteinsäurediäthylester mit Amidobenzoësäure und Alkohol (vgl. Succindiamidobenzoësäure) (PELLIZZARI, *G.* 15, 548). — Glänzende Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 174°.

Amid $C_{11}H_{12}N_2O_4 = NH_2.CO.C_2H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (PELLIZZARI, *G.* 15, 548). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 218—219°. Verbindet sich mit Basen.

Anilid $C_{17}H_{16}N_2O_4 = NH(C_6H_5).C_4H_4O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Aethylester mit Anilin (PELLIZZARI, *G.* 15, 549). — Sehr kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 252°.

Anhydrid (Succinamidobenzoësäure) $C_{11}H_9NO_4 = C_2H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Succindiamidobenzoësäure, beim Zusammenschmelzen von m-Amidobenzoësäure mit Bernsteinsäure bei 200°. Durch kochenden Alkohol (von 45%)

wird die Succinamidobenzoësäure dem Gemenge entzogen (MURETOW, Ж. 4, 295). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absolutem Alkohol. Zerfällt beim Einleiten von Salzsäuregas, in die absolut-alkoholische Lösung, in Bernsteinsäureester und Amidobenzoësäure. Leitet man aber HCl in eine Lösung der Säure in gewöhnlichem Alkohol, so tritt Spaltung in Bernsteinsäure und Succindiamidobenzoësäure ein. — $Ba(C_{11}H_8NO_4)_2 + 2H_2O$. — Ag.Ā.

Succindiamidobenzoësäure (Succinyldibenzamsäure) $C_{18}H_{16}N_2O_6 = C_4H_4O(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Amidobenzoësäure mit Bernsteinsäure auf 200° entstehen Succinamido- und Succindiamidobenzoësäure, beim Erhitzen von Succinamidobenzoësäure mit Amidobenzoësäure auf 200° aber nur Succindiamidobenzoësäure (MURETOW, Ж. 4, 300). Man löst die Säure in Barytwasser, in der Kälte, fällt mit CO_2 und versetzt die kochendheifse Lösung mit Salzsäure. Entsteht auch aus Succinamidobenzoësäure beim Behandeln mit gewöhnlichem Alkohol und Salzsäuregas (MURETOW). $2C_{11}H_9NO_4 + 2H_2O = C_{18}H_{16}N_2O_6 + C_4H_6O_4$. Entsteht, neben Benzamsuccinsäureäthylester bei 2tägigem Kochen von 10 g m-Amidobenzoësäure mit 20 ccm Bernsteinsäurediäthylester und 10 ccm Alkohol (PELLIZZARI, G. 15, 547). Kochender Alkohol nimmt aus dem Gemische den Benzamsuccinester auf. — Krystallpulver. Fällt aus kalter Lösung amorph nieder. Schmilzt unter Zersetzung gegen 300°. Unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in Bernsteinsäure und Amidobenzoësäure. Alkoholische Salzsäure ist ohne Wirkung. — $Ca.C_{18}H_{14}N_2O_6 + 7H_2O$. Warzen. 1 Thl. Salz löst sich in 492 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Lange Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

Benzamsebacylsäure $C_{17}H_{23}NO_5 = CO_2H.C_8H_{16}.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Monäthylester dieser Säure entsteht, neben Sebacyldibenzamsäure, bei 2tägigem Kochen von 10 g Amidobenzoësäure mit 30 ccm Sebacylsäurediäthylester und 10 ccm Alkohol (PELLIZZARI, G. 15, 550). Beim Erkalten krystallisirt die Sebacyldibenzamsäure aus, während der Benzamsebacylester gelöst bleibt. Entsteht auch aus Sebacylsäure und Amidobenzoësäure bei 170° (P.). — Kleine Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 192—193°.

Aethylester $C_{19}H_{27}NO_5 = C_2H_5O.CO.C_8H_{16}.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. Glänzende Schuppen (aus Alkohol) Schmelzp.: 146° (PELLIZZARI, G. 15, 551). NH_3, sowie Anilin, wirken erst bei hoher Temperatur ein und liefern dann Sebamid, resp. Sebanilid. — $Ba(C_{19}H_{26}NO_5)_2 + 2H_2O$. Silberglänzende Blättchen.

Sebacyldibenzamsäure $C_{24}H_{28}N_2O_6 = C_8H_{16}(CO.NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzamsebacylsäure, beim Schmelzen von Amidobenzoësäure mit Sebacylsäure; man trennt beide Säuren durch Alkohol (PELLIZZARI, G. 15, 550). Vgl. auch Benzamsebacylsäure. — Pulver. Schmelzp.: 275°. Wenig löslich in Lösungsmitteln. — $Ba.C_{24}H_{26}N_2O_6 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Malyldibenzamsäure $C_{18}H_{16}N_2O_7 = CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CH_2.CH(OH).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 4 Thln. m-Amidobenzoësäure mit 3 Thln. krystallisirter Aepfelsäure auf 140—150° (H. SCHIFF, A. 232, 166). Man wäscht das Produkt mit heifsem Wasser, dann mit Alkohol, löst es hierauf in NH_3 und fällt durch HCl. — Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Acetamidobenzoësäure. — $Cu_3(C_{18}H_{13}N_2O_7)_2$ (bei 120°). Hellbraunes Pulver, unlöslich in Wasser.

Weinsäurederivate der Amidobenzoësäure. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 150—160° von 1 Mol. m-Amidobenzoësäure mit etwas über 1 Mol. Weinsäure entstehen Tartrylbenzamsäure, Tartranbenzamsäure, Tartryldibenzamsäure und Tartrandibenzamsäure. Durch Digeriren mit Wasser werden die ersten zwei Verbindungen ausgezogen. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt, beim Verdunsten, erst Tartrylbenzamsäure und dann Tartranbenzamsäure (H. SCHIFF, A. 232, 157).

1. **Tartrylbenzamsäure** $C_{11}H_{11}NO_7 = CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO.NH.C_6H_4.CO_2.H$. Krusten (aus Alkohol) oder fettglänzende Schuppen. Geht bei 170° in Tartranbenzamsäure über. Liefert, beim Erhitzen mit m-Amidobenzoësäure, Tartryldibenzamsäure.

2. **Tartranbenzamsäure** $C_{11}H_9NO_6 = CO_2H.CH(OH).CH{<}^{CO}_{}{>}N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Siehe oben. Entsteht auch durch Erhitzen von Tartrylbenzamsäure auf 160—170° (SCHIFF, A. 232, 162). — Krusten oder blumenkohlartige Aggregate. Geht beim Kochen mit Wasser allmählich in Tartrylbenzamsäure über. Zerfällt bei 200° in H_2O und Benzamtartridsäure. — $Ba.C_{11}H_7NO_6$ (bei 140°). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu.C_{11}H_7NO_6$ (bei 115°). Grüner, pulveriger Niederschlag.

Tartranilbenzamsäure $C_{17}H_{14}N_2O_5 = NH(C_6H_5).CO.CH(OH).CH{<}^{CO}_{}{>}N.C_6H_4.CO_2H$.

Bildung. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Tartranbenzamsäure mit Anilin (SCHIFF, *A.* 232, 163). — Seideglänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmilzt unter Zersetzung bei 245—246°. Kaum löslich in Wasser, löslich in Alkalien. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 197—200° schmelzendes Acetylderivat.

3. **Benzamtartridsäure** $C_{11}H_7NO_5 = \overline{CO.\overset{-O-}{}CH}.\dot{C}H{\Big\rangle}^{CO}N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tartrylbenzamsäure oder Tartranbenzamsäure auf 200—210° (SCHIFF, *A.* 232, 164). — Pulver. Löslich in Alkalien. — $C_{11}H_6NO_5.Cu.OH$. Grüner Niederschlag.

4. **Tartryldibenzamsäure** $C_{18}H_{16}N_2O_8 = [-CH(OH).CO.NH.C_6H_4.CO_2H]_2$. *Bildung.* Siehe oben. Den in Wasser nicht löslichen Antheil des Einwirkungsproduktes von Weinsäure auf m-Amidobenzoësäure kocht man mit Weingeist aus, wobei sich Tartryldibenzamsäure löst und Tartrandibenzamsäure ungelöst bleibt (SCH., *A.* 232, 159). — Krystallpulver. Leicht löslich in Natronlauge. — $C_{18}H_{14}N_2O_8(Cu.OH)_2$. Blaue Krystallflocken.

5. **Tartrandibenzamsäure** $C_{18}H_{14}N_2O_7 = CO_2H.C_6H_4.NH.CO.CH(OH).\dot{C}H{\Big\rangle}^{CO}N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Siehe Tartryldibenzamsäure. Entsteht auch beim Erhitzen von Tartryldibenzamsäure auf 180—200° (SCHIFF). — Pulver. — $Cu_3(C_{18}H_{11}N_2O_7)_2$ (bei 190°). Blaugrüner Niederschlag.

6. **Tartryldibenzamamidsäure** $C_{18}H_{17}N_3O_7 = NH_2.CO.C_6H_4.NH.CO.CH(OH).CH(OH).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 3 Thln. Tartrylbenzamsäure mit 2 g wasserfreiem m-Amidobenzamid auf 140° (SCHIFF, *A.* 232, 165). Man behandelt das Produkt mit verdünnter NH_3 und fällt die Lösung durch HCl. — Pulver. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Weingeist, leicht in Alkalien. — $Cu.C_{18}H_{15}N_3O_7 + H_2O$. Hellblauer Niederschlag.

7. **Tartrandibenzamimid** $C_{18}H_{13}N_3O_5 = \begin{matrix} OH.CH.CO.NH.C_6H_4.CO \\ \dot{C}H \\ \dot{C}O \end{matrix}$ (CH und CO $\rangle N.C_6H_4.CO$; beide CO $\rangle NH$). *Bildung.* Beim Erhitzen von Tartryldibenzamamidsäure auf 150—160° (SCHIFF, *A.* 232, 165). — Schuppen (aus Eisessig). Unlöslich in verdünnter NH_3 und in kochendem Weingeist.

Benzoylamidobenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O_2).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus amidobenzoësaurem Silber und Benzoylchlorid (CAHOURS, *A.* 103, 90). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, etwas löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und kochendem Wasser (FOSTER, *A.* 117, 172).

m-Amidobenzoësäure und Cyan. Beim Einleiten von Cyan in eine wässerige Lösung von m-Amidobenzoësäure werden Amidobenzoësäurecyanid und Cyancarbimidoamidobenzoësäure gefällt. Leitet man Cyan in eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësäure, so entstehen drei Körper: Amidobenzoësäurecyanid, Carbimidamidobenzoësäure $C_{15}H_{13}N_3O_4$ und Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_3$. — Die Derivate der m-Amidobenzoësäure: das Percyanid $C_7H_7NO_2(CN)_2$ und die Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure unterscheiden sich von den analogen Derivaten der o-Amidobenzoësäure: Dicyanamidobenzoyl $C_9H_5N_3O$ und Aethoxylcyanamidobenzoyl $C_{10}H_{10}N_2O_2$ nur durch 1 Mol. Wasser. Bei der Bildung der Derivate der o-Amidobenzoësäure ist, wie häufig in der Orthoreihe, Kondensation und Abscheidung von Wasser eingetreten.

Amidobenzoësäurecyanid $C_{16}H_{14}N_4O_4 = (C_7H_7NO_2.CN)_2$. *Darstellung.* Das Produkt der Einwirkung von Cyan auf eine wässerige Lösung von Amidobenzoësäure wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und dann mit kalter, verdünnter Salzsäure behandelt, welche nur die Cyancarbimidamidobenzoësäure auszieht (GRIESS, *B.* 11, 1985). — Gelb, krystallinisch, unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Basen (GRIESS, LEIBIUS, *A.* 113, 332). Zerfällt bei der Destillation in Wasser, CO_2, NH_3, $NH_4.CN$ und m-Amidobenzonitril (GRIESS, *B.* 1, 191; HOFMANN, *B.* 1, 194). Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol auf 130°, in NH_3, Amidobenzoësäure und Oxalamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 16, 336). $C_{16}H_{14}N_4O_4 + 3H_2O = 2NH_3 + C_7H_7NO_2 + OH.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, Benzglykocyamin $C_8H_9N_3O_2$ (GRIESS, *B.* 1, 192; *B.* 3, 703), daneben werden etwas Oxalsäure und Amidobenzoësäure gebildet. Eine gleiche Zerlegung, wie durch Kalilauge, erleidet das Cyanid auch durch Salzsäure (GRIESS, *B.* 1, 194; *Z.* 1866, 35; *Z.* 1867, 535).

Cyancarbimidamidobenzoësäure $C_9H_7N_3O_2 + \frac{1}{3}H_2O = CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).CN$. *Darstellung.* Siehe Amidobenzoësäurecyanid. Die salzsaure Lösung wird mit NH_3 übersättigt und dann durch Essigsäure gefällt. — Elliptische Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; wird von kochendem zersetzt. Leicht und unzersetzt löslich in kochendem Alkohol. Reagirt sauer. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Phenylbenzglykocyamin und HCN. Wird von kalten ver-

dünnten Säuren langsam in Carboxamidocarbimidamidobenzoësäure $C_9H_9N_3O_3$ übergeführt. Das Baryumsalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in NH_3 und oxalamidobenzoësaures Baryum; daneben entsteht auch die Säure $C_9H_9N_3O_3$. Verbindet sich direkt mit Dimethylamin. Salpetrige Säure erzeugt Cyancarboxamidobenzoësäure.

Dimethylamidodicarbimidamidobenzoësäure $C_{11}H_{14}N_4O_2 = CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).C(NH).N(CH_3)_2$. *Bildung.* Bei 4—6tägigem Stehen von 1 Thl. Cyancarbimidamidobenzoësäure mit 8 Thln. Dimethylaminlösung (von 10%) (GRIESS, *B.* 18, 2413). $C_9H_7N_3O_2 + NH(CH_3)_2 = C_{11}H_{14}N_4O_2$. — Glänzende, sechsseitige Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Soda, nach der Gleichung: $C_{11}H_{14}N_4O_2 + 2H_2O = NH_2.C_2O_2.NH.C_6H_4.CO_2H + NH_3 + NH(CH_3)_2$. — $C_{11}H_{14}N_4O_2.HCl$.

Carboxamidocarbimidamidobenzoësäure $C_9H_9N_3O_3 + H_2O = NH_2.CO.C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei einmonatlichem Stehen von Cyancarbimidamidobenzoësäure mit verdünnter Salzsäure (gleiche Theile Salzsäure und Wasser) (GRIESS, *B.* 18, 2411). $C_9H_7N_3O_2 + H_2O = C_9H_9N_3O_3$. — Kleine Säulen oder Prismen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in NH_3 und Oxalamidobenzoësäure. — $C_9H_9N_3O_3.HCl.AuCl_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe, glänzende Nadeln.

Cyancarboxamidobenzoësäure $C_9H_6N_2O_3 = CN.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalte Lösung von Cyancarbimidamidobenzoësäure in verdünnter Salzsäure (GRIESS, *B.* 18, 2415). $CN.C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H + HNO_2 = C_9H_6N_2O_3 + N_2 + H_2O$. — Glänzende Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch kochendes Wasser zerlegt in CO_2, HCN und Carboxamidobenzoësäure. Wässeriges Ammoniak bewirkt sofort Spaltung in Uramidobenzoësäure $NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$ und Blausäure. Verbindet sich direkt mit Hydroxylamin.

Verbindung mit Hydroxylamin $C_9H_9N_3O_4 = OH.NH.C(NH).CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Cyancarboxamidobenzoësäure in (1 Mol.) wässerigem Hydroxylamin (GRIESS, *B.* 18, 2416). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ba(C_9H_8N_3O_4)_2 + 4H_2O$.

Carbimidamidobenzoësäure (Guanidodibenzoësäure) $C_{15}H_{13}N_3O_4 = NH.C(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyangas in eine alkoholische Lösung von Amidobenzoësure scheidet sich das gelbe Amidobenzoësäurecyanid sofort aus. Bleibt das Filtrat einige Wochen stehen, so entsteht ein neuer, farbloser Niederschlag, den man mit Wasser auskocht. Hierbei geht Carbimidamidobenzoësäure in Lösung, während Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure zurück bleibt. Man reinigt erstere Säure durch Lösen in heifser, verdünnter Salzsäure, Uebersättigen der Lösung mit Ammoniak und Ansäuern mit Essigsäure (GRIESS, *Z.* 1867, 534). Entsteht auch beim Behandeln von Thioharnstoffbenzoësäure mit Quecksilberoxyd und Ammoniak (GRIESS, *A.* 172, 172). $C_{15}H_{12}N_2O_4S + NH_3 = C_{15}H_{13}N_3O_4 + H_2S$.

Wird aus alkalischer Lösung, durch Essigsäure, amorph gefällt. Der Niederschlag wandelt sich bald in Nadeln um. Leicht löslich in heifser, verdünnter Salzsäure. Verbindet sich mit Säuren und Basen. — $Ba(C_{15}H_{12}N_3O_4)_2$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $C_{15}H_{13}N_3O_4.HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Salzsäure. — $(C_{15}H_{13}N_3O_4.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O = CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).OC_2H_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Siehe Carbimidamidobenzoësäure (GRIESS). $C_7H_7NO_2 + C_2H_6O + 2CN = C_{10}H_{12}N_2O_3 + HCN$. — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heifsem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Hält $1\frac{1}{2}H_2O$, die beim Trocknen, im Vakuum über Schwefelsäure, entweichen (GRIESS, *J. pr.* [2] 4, 296). Geht beim vorsichtigen Schmelzen über in den isomeren Uramidobenzoësäureester; bei längerem Schmelzen entsteht Carboxamidobenzoësäureester $C_{15}H_{10}N_2O_5(C_2H_5)_2$. Löst sich leicht in kalten, verdünnten Säuren oder Alkalien, zerfällt aber, beim Erwärmen damit, in Alkohol und Uramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3$. Mit salpetriger Säure entsteht Urethanbenzoësäure $C_{10}H_{11}NO_4$.

Benzglykocyamin $C_8H_9N_3O_2 + H_2O = NH_2.C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Cyancarbimidamidobenzoësäure mit mäfsig starker Kalilauge (GRIESS, *B.* 1, 192; *B.* 3, 703). $C_9H_7N_3O_2 + H_2O = CO + C_8H_9N_3O_2$. Bildet sich bei längerem Stehen einer, mit Cyanamid und etwas Ammoniak versetzten, alkoholischen Lösung von Amidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 7, 575). $C_7H_7NO_2 + CN.NH_2 = C_8H_9N_3O_2$. Bei mehrwöchentlichem Stehen eines Gemenges von Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure mit koncentrirtem Ammoniak (GRIESS, *B.* 8, 323). $C_{10}H_{12}N_2O_3 + NH_3 = C_8H_9N_3O_2 + C_2H_5.OH$. — Dünne vierseitige Tafeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kochendem Alkohol. Löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar. Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Uramidobenzoësäure, Amidobenzoësäure, Harnstoff und Ammoniak. $C_8H_9N_3O_2 +$

$H_2O = C_7H_7NO_2 + CO(NH_2)_2$. — $C_8H_9N_3O_2.HCl$. Rechtwinkelige Täfelchen, sehr leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in kaltem. — $(C_8H_9N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

β-**Naphtylbenzglykocyamin** $C_{18}H_{15}N_3O_2 = CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).NH(C_{10}H_7)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cyancarbimidamidobenzoësäure mit viel überschüssigem β-Naphtylamin (GRIESS, *B.* 16, 338). $CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).CN + C_{10}H_7.NH_2 = C_{18}H_{15}N_3O_2 + HCN$. — Kleine krystallinische Kügelchen. Unlöslich in $CHCl_3$ und Aether, sehr wenig löslich in heifsem Wasser und heifsem Alkohol. — $C_{18}H_{15}N_3O_2.HCl$. Sechsseitige, dünne Blättchen. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem.

α-**Benzglykocyaminbenzkreatin** $C_9H_{11}N_3O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O = NH_2.C(NH).N(CH_3).C_6H_4.CO_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Ein Gemenge von Benzglykocyamin, sehr koncentrirter Kalilauge, Methyljodid und Holzgeist bleibt einige Tage in der Kälte stehen (GRIESS, *B.* 8, 324). — Kleine, nadelförmige Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem, schwer in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Methylamidobenzoësäure und Harnstoff (resp. CO_2 und NH_3). — $C_9H_{11}N_3O_2.HCl + H_2O$. Rhombische Blättchen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. — $(C_9H_{11}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$.

β-**Benzkreatin** $NH(CH_3).C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Aethoxylcarbimidamidobenzoësäure und koncentrirter, wässeriger Methylaminlösung, in der Kälte (GRIESS, *B.* 8, 325). — Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Amidobenzoësäure, CO_2 und Methylamin. — $C_9H_{11}N_3O_2.HCl$. Säulen oder Prismen (aus verdünnter Salzsäure). Leicht löslich in kaltem Wasser. — $(C_9H_{11}N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$.

Phenylbenzkreatin $C_{14}H_{13}N_3O_2 = NH(C_6H_5).C(NH).NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von m-Cyanamidobenzoësäure mit Anilin (TRAUBE, *B.* 15, 2120). $NH(CN).C_6H_4.CO_2H + C_6H_5.NH_2 = C_{14}H_{13}N_3O_2$. — Warzen. Schmilzt unter Zersetzung bei 165°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol und Aether, leicht löslich in siedendem Wasser. Verbindet sich mit Säuren und Alkalien. Entwickelt, beim Kochen mit Natronlauge, Anilin.

Offenbar entsteht dasselbe Phenylbenzkreatin (Phenylbenzglykocyamin) beim Kochen von Cyancarbimidamidobenzoësäure mit 3—4 Thln. Anilin (GRIESS, *B.* 16, 336). $CO_2H.C_6H_4.NH.C(NH).CN + C_6H_5.NH_2 = C_{14}H_{13}N_3O_2 + CNH$. Man fällt das Produkt mit Alkohol und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Undeutliche Nadeln und Blättchen. Hält $1H_2O$. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Kalilauge und verdünnten Mineralsäuren. Wird aus der kalischen Lösung, durch Essigsäure, gefällt. — $C_{14}H_{13}N_3O_2.HCl + H_2O$. Warzen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Cyanamidobenzoësäure $C_8H_6N_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O = NH(CN).C_6H_4.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyanchlorid in eine kalte, alkoholische Lösung von m-Amidobenzoësäure (TRAUBE, *B.* 15, 2113). Man fällt die Lösung schliefslich mit Wasser aus. Beim Kochen von m-Thiouramidobenzoësäure mit ammoniakalischer Silberlösung (T.). $C_8H_8N_2O_2S = C_8H_6N_2O_2 + H_2S$. — Perlmutterglänzende, flache Nadeln. Hält, nach dem Trocknen über H_2SO_4, $\frac{1}{2}H_2O$, das bei 100—115° entweicht. Zersetzt sich oberhalb 140°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und in Aether, leicht in kochendem Alkohol, weniger in heifsem Chloroform, fast unlöslich in Benzol. Leicht löslich in Alkalien und Erden und daraus durch Säuren fällbar. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, wohl aber bei mehrstündigem Kochen mit koncentrirter Natronlauge oder beim Erhitzen mit Barytwasser auf 140°. Es entstehen hierbei CO_2, NH_3 und Amidobenzoësäure. Kocht man aber eine wässerige Lösung von cyanamidobenzoësaurem Baryum einige Tage lang, so entweicht NH_3 und es entsteht eine krystallisirte Säure $C_{24}H_{17}N_5O_7$ (?), die sich leicht in Alkohol und Aether und ziemlich leicht in Wasser löst. Beim Erhitzen für sich auf 210—220° entweicht Cyansäure, und es entsteht ein amorphes, unlösliches Kondensationsprodukt. Wandelt sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in m-Uramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3$ um. Bei eintägigem Stehen einer Lösung von Cyanamidobenzoësäure in Schwefelammonium entsteht Thiouramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_2S$. Cyanamidobenzoësäure verbindet sich mit Anilin zu Phenylbenzkreatin $C_{14}H_{13}N_3O_2$ und mit Acetamid zu einem amorphen Körper $C_{30}H_{29}N_5O_6$ (?). — Beim Fällen von cyanamidobenzoësaurem Natrium mit $CuSO_4$ entsteht ein brauner Niederschlag, bestehend aus den Salzen $Cu(C_8H_5N_2O_2)_2$ und $Cu.C_8H_4N_2O_2$. Der Niederschlag ist unlöslich in Wasser und Alkohol, aber löslich in NH_3. — $Ag.C_8H_5N_2O_2$. Weifser, gelatinöser Niederschlag.

Carboxylphenylbenzglykocyamidin $C_{15}H_{11}N_3O_3$ s. S. 799.

m-Amidobenzoësäure und Aldehyde.

m-Amidobenzoësäure verbindet sich leicht mit Aldehyden, meist unter Wasseraustritt, indem beide Wasserstoffatome der Amidogruppe durch den zweiwerthigen Rest C_nH_{2n} der Aldehyde $C_nH_{2n}O$ vertreten werden. Die Verbindungen zerfallen, bei höherer

Temperatur, in CO_2 und Verbindungen von Anilin mit Aldehyden. $C_2H_4.N.C_6H_4.CO_2H = CO_2 + C_2H_4.N.C_6H_5$. Die Verbindungen der Amidobenzoësäure mit den Aldehyden $C_nH_{2n}O$ sind dadurch ausgezeichnet, dass wenn man eine Spur derselben in koncentrirter Salpetersäure löst, die vorher mit wenig $K_2Cr_2O_7$ sattgelb gefärbt wurde, eine alsbald verschwindende, intensiv rothviolette Färbung eintritt (SCHIFF, *A.* 210, 121).

Aethylidenamidobenzoësäure $C_9H_9NO_2 = CH_3.CH:N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen der verdünnten, wässerigen Lösungen von Amidobenzoësäure und Aldehyd (SCHIFF, *A.* 210, 117). — Käsige Masse. Aeufserst löslich in Alkohol und Benzol. Schmilzt unter kochendem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, sehr langsam in CO_2 und Aethylidenanilin; dabei scheidet sich eine rothe Masse ab, die zum Theil aus einer Verbindung von Aethylidenanilin und Aethylidenamidobenzoësäure besteht.

Amid $C_{16}H_{18}N_4O_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_4.CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Amidobenzamid mit einer wässerigen Aldehydlösung (SCHIFF, *A.* 218, 186). — Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol. Indifferent. Regenerirt, beim Kochen mit Anilin, Amidobenzamid.

Amidobenzoësäure und Chloral: SCHIFF, *A.* 210, 122.

Isobutylidenamidobenzoësäure $C_{11}H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH:N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Amidobenzoësäure und Isobutyraldehyd, in verdünnter, wässeriger Lösung (SCHIFF). — Aus feinen Nadeln bestehende Flocken. Schmilzt unter Rothfärbung bei 145—150°. Verbindet sich mit Basen. Wird von verdünnten Alkalien, in der Kälte, nicht zersetzt.

Isoamylidenamidobenzoësäure $C_{12}H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH:N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Isovaleraldehyd und Amidobenzoësäure (SCHIFF). — Krystallflocken. Schmilzt gegen 130°. Zerfällt oberhalb 130° leicht in CO_2 und Diamylidendiphenamin.

Isoönanthylidenamidobenzoësäure $C_{14}H_{19}NO_2 = C_7H_{14}.N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Amidobenzoësäure mit Oenanthol (SCHIFF). — Zähflüssiges Oel. Aus der Lösung des Ammoniaksalzes wird, durch Bleisalze, ein Niederschlag $Pb(C_{14}H_{18}NO_2)_2.C_{14}H_{19}NO_2$ erhalten.

Oenantholamidobenzoësäuredisulfit $C_7H_{14}O.C_7H_7NO.H_2SO_3$. *Bildung.* Beim Schütteln einer mit SO_2 gesättigten, wässerigen Lösung von Amidobenzoësäure mit Oenanthol (SCHIFF, *A.* 210, 125). — Unbeständige Krystalle. Scheidet, in der Wärme, Isoönanthylidenamidobenzoësäure ab. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird von Säuren oder Alkalien in die Komponenten zerlegt.

Furfuramidobenzoësäure $C_{12}H_{11}NO_4 = C_7H_7NO_2.C_5H_4O_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer verdünnten, wässerigen Lösung von Amidobenzoësäure mit Furfurol (SCHIFF, *A.* 201, 364). — Rothes, sammetartiges Pulver. Löslich in Weingeist mit fuchsinrother Farbe. Indifferent. Löst sich in freien und kohlensauren Alkalien. Wird durch Säuren und Alkalien leicht verändert.

Anilinfurobenzamat $C_{18}H_{18}N_2O_4 = C_5H_4O_2 + NH_2.C_6H_4.CO_2H + C_6H_5.NH_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Furfurol in eine wässerige Lösung von (1 Mol.) m-Amidobenzoësäure und (1 Mol.) Anilin (SCHIFF, *A.* 239, 361). — Kleine, dunkelrothgrüne Blättchen. Löst sich sehr leicht, aber nicht unzersetzt, in Alkohol.

3. p-Amidobenzoësäure (Amidodracylsäure). *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Nitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (FISCHER, *A.* 127, 142) oder besser mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, WILBRAND, *A.* 128, 264). — *Darstellung.* Man kocht Oxysuccinyl-p-Amidobenzoësäure $OH.C_4H_4O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$ mit schwach rauchender Salzsäure (MICHAEL, *B.* 10, 578). Man kocht p-Acetamidobenzoësäure mit koncentrirter Salzsäure (KAISER, *B.* 18, 2943). — Röthliche oder gelbe Krystallbüschel. Schmelzp.: 186—187° (B., W.; WIDNMANN, *A.* 193, 234). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Bromwasser Dibrom-p-Amidobenzoësäure, während m-Amidobenzoësäure, unter diesen Umständen, ein Tribromderivat liefert. Liefert mit HCl und $KClO_3$ mehr Chloranil als m- und besonders als o-Amidobenzoësäure (WIDNMANN). Wird von rauchender Salpetersäure heftig angegriffen und in Pikrinsäure umgewandelt (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 13). Wird von mäfsig starker Salzsäure bei 180° vollständig in CO_2 und Anilin zerlegt (WEITH, *B.* 12, 105). — $C_7H_7NO_2.HCl$. Längliche Blätter oder Säulen (B., W.). — $(C_7H_7NO_2)_2.H_2SO_4$. Krystallbüschel, wenig löslich in kaltem Wasser (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 16). — $Ba(C_7H_6NO_2)_2$. Kleine Blättchen, in Wasser leicht löslich. — $C_7H_6NO_2.Pb.C_2H_3O_2$. Krystallinischer Niederschlag, der beim Versetzen einer wässerigen Lösung von p-Amidobenzoësäure mit Bleiacetat ausfällt. (Charakteristische Reaktion auf p-Amidobenzoësäure) (LADENBURG, *B.* 6, 130). — Das Kupfersalz ist ein dunkelgrüner, körniger Niederschlag (B., G.).

Alkylderivate der p-Amidobenzoësäure. **Dimethyl-p-Amidobenzoësäure** $C_9H_{11}NO_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Amidobenzoësäure

mit (3 Mol.) Aetzkali, (2 Mol.) Methyljodid und Holzgeist (MICHLER, *B.* 9, 401). — Breite, kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Löslich in Kali und Salzsäure, unlöslich in Essigsäure.

Chlorid $C_9H_{10}NOCl = N(CH_3)_2.C_6H_4.COCl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Chlorkohlenoxyd auf 50° (MICHLER). — Zerfällt mit Wasser in HCl und Dimethylamidobenzoësäure.

Trimethylamidobenzoësäure $C_{10}H_{13}NO_2 + H_2O = N(CH_3)_3.C_6H_4.CO + H_2O$ (N und CO durch O verbunden). *Bildung.* Aus p-Amidobenzoësäure, CH_3J, KOH und Holzgeist, in der Kälte (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 195). — Tafeln (aus Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 255°. Leicht löslich in Wasser. — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Grofse, rothe Prismen. — $C_{10}H_{13}NO_2.HJ$. Kleine, viereckige Tafeln. Schmelzp.: 233°.

Aethoxyl-p-Amidobenzoësäure $C_9H_{11}NO_3 = OH.CH_2.CH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzoësäure und Aethylenoxyd bei 50° (LADENBURG, *B.* 6, 130). $C_7H_7NO_2 + C_2H_4O = C_9H_{11}NO_3$. — Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 187°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem, verdünntem Alkohol. Zerfällt bei 210° in CO_2 und Oxäthenanilin $C_8H_{11}NO$. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Die Verbindungen mit Basen sind in Wasser sehr leicht löslich. — $C_9H_{11}NO_3.HNO_3$. Tafeln und Prismen.

Diäthyl-p-Amidobenzoësäure $C_{11}H_{15}NO_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzoësäure mit Aetzkali, Aethyljodid und Alkohol; das Chlorid der Säure $C_{11}H_{14}NO.Cl$ entsteht beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Diäthylanilin (MICHLER, GRADMAMN, *B.* 9, 1912). — Kleine gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188°. Unlöslich in Essigsäure. — $(C_{11}H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. — $Ag.C_{11}H_{14}NO_2$.

Aethylester $C_{13}H_{19}NO_2 = C_{11}H_{14}NO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von p-Amidobenzoësäure mit KOH, Aethylalkohol und C_2H_5J, in der Kälte (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 197). — Flüssig. Krystallisirt im Kältegemisch. Siedep.: 312—314°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Verbindet sich mit Säuren. Wird durch alkoholisches Kali verseift.

Diallylamidobenzoësäure $C_{13}H_{15}NO_2 = N(C_3H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzoësäure, Allyljodid, KOH und Alkohol, in der Kälte (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 198). — Kleine, gelbe Prismen. Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol.

Methylphenylamidobenzoësäure $C_{14}H_{13}NO_2 = N(CH_3,C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, wenn man eine mit $CO.Cl_2$ gesättigte Lösung von Methyldiphenylamin in Benzol auf 100° erhitzt (MICHLER, SARAUW, *B.* 14, 2180). — Die Säure krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 184°. Zerfällt mit koncentrirter Salzsäure bei 200° in CO_2, $CH_3.Cl$ und Diphenylamin. — $Ba.\bar{A}_2$. Perlmutterglänzende Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Säurederivate der p-Amidobenzoësäure. **Acet-p-Amidobenzoësäure** $C_9H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Acettoluid $CH_3.C_6H_4.NH(C_2H_3O)$ mit Kaliumpermanganat (HOFMANN, *B.* 9, 1302). — *Darstellung.* Man trägt allmählich 200 g $KMnO_4$ in ein Gemisch aus 50 g p-Acettoluid und 2 l siedenden Wassers ein, filtrirt und fällt das Filtrat durch HCl (KAISER, *B.* 18, 2942). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Essigsäure und p-Amidobenzoësäure. — Das Kupfersalz ist unlöslich in Wasser. — $Ag.C_9H_8NO_3$. Lange Nadeln, ziemlich löslich in Wasser.

p-Carbodibenzamsäure $C_{15}H_{12}N_2O_5 = CO(NH.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Uramidobenzoësäure, beim Schmelzen von p-Amidobenzoësäure mit Harnstoff (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 370). — Sehr kleine Nadeln. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — $Ba.C_{15}H_{10}N_2O_5$. Körner.

p-Uramidobenzoësäure $C_8H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Harnstoffbenzoësäure, beim Zusammenschmelzen von p-Amidobenzoësäure mit Harnstoff oder aus salzsaurer p-Amidobenzoësäure und Kaliumcyanat (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 369). — Längliche Blättchen, fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kochendem, viel leichter in heifsem Alkohol. — $Ba(C_8H_7N_2O_3)_2$. Blättchen, in kaltem Wasser sehr leicht löslich.

Dinitro-p-Uramidobenzoësäure $C_8H_6N_4O_7 = NH_2.CO.NH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Uramidobenzoësäure in rauchender Salpetersäure entsteht nur eine Dinitrouramidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 5, 855). — Kleine, weifsgelbe, undeutliche Blättchen oder Prismen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Zerfällt, bei Kochen mit Wasser, in CO_2, Stickoxydul und Nitro-p-Amidobenzoësäure.

Oxysuccinyl-p-Amidobenzoësäure $C_{11}H_{11}NO_5 = OH.C_4H_4O_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Tolylsuccinimid $CH_3.C_6H_4.N(C_4H_4O_2)$ mit (6 Mol.) Kaliumpermanganat, in verdünnter, wässeriger Lösung (MICHAEL, *B.* 10, 577). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 225—226°. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Zerfällt beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure in Bernsteinsäure und p-Amidobenzoësäure. — Das Baryumsalz krystallisirt in Blättchen. — $Ag.C_{11}H_{10}NO_5$. Flockiger Niederschlag.

Parabanbenzoësäure $CO.N_2(C_2O_2)(C_6H_4.CO_2H)_2$ s. S. 346.

Benzoyl-p-Amidobenzoësäure $C_{14}H_{11}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Eintragen von CrO_3 in eine eisessigsaure Lösung von Benzoyl-p-Toluid $C_7H_5O.NH.C_6H_4(CH_3)$ (BRÜCKNER, *A.* 205, 127). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 278°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von überschüssiger Chromsäure (und Essigsäure) total verbrannt. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150—170°, in Benzoësäure und p-Amidobenzoësäure. — Die Salze: $Ca(C_{14}H_{10}NO_3)_2$ und $Ba.\bar{A}_2$ sind unlösliche Niederschläge. — Das schwer lösliche Silbersalz krystallisirt aus heifsem Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen.

p-Amidobenzamid $C_7H_8N_2O = NH_2.C_6H_4.CO.NH_2 + {}^1/_4 H_2O$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzamid und Schwefelammonium (BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 144). — Grofse hellgelbe Krystalle. Schmelzp.: 178—179°. In Wasser viel weniger löslich als m-Amidobenzamid.

p-Amidobenzonitril $C_7H_6N_2 = NH_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzonitril mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (ENGLER, *A.* 149, 302) oder mit Zinn und Essigsäure (FRICKE, *B.* 7, 1322). Bei der Destillation von p-Uramidobenzoësäure mit P_2O_5 (GRIESS, *B.* 8, 861). — Nadeln. Schmelzp.: 74° (ENGLER), 86° (GRIESS), 110° (FRICKE). Destillirt nicht ganz unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser. — $C_7H_6N_2.HCl$. Blätterige Krystalle (E.). — $(C_7H_6N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Schwer lösliche Nadeln (E.).

Verbindung mit Schwefelwasserstoff $C_7H_6N_2.H_2S = NH_2.C_6H_4.CS.NH_2$ siehe Amidothiobenzamid.

Diamidobenzoësäuren $C_7H_8N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6H_3.CO_2H$. Die Diamidobenzoësäuren entstehen durch Reduktion der Nitroamidobenzoësäuren oder der Dinitrobenzoësäuren. Sie sind meist in Wasser leicht löslich, verbinden sich mit Säuren und mit Basen. Beim Glühen mit Baryt zerfallen sie in CO_2 und Phenylendiamine $C_6H_4(NH_2)_2$.

1. (v-)o-Diamidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Aus (v-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 2, 435; 5, 199). — Lange Nadeln. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und o-Phenylendiamin. Giebt mit salpetriger Säure Diazoimidobenzoësäure $C_7H_5N_3O_2$. — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4 + 1^1/_2 H_2O$. Sechsseitige Tafeln oder Säulen, sehr schwer löslich in Wasser. Eisenchlorid bewirkt in der wässerigen Lösung des Salzes einen braunrothen Niederschlag, eine besondere Säure darstellend.

Glykodiamidobenzoësäure $C_{13}H_{16}N_2O_7 = CO_2H.C_6H_3(NH)_2.C_6H_{10}O_5$. *Bildung.* Man vermischt die kochenden, koncentrirten, wässerigen Lösungen von 1 Mol. Diamidobenzoësäure und 2 Mol. Traubenzucker, erhält einige Stunden lang bei 90° und verdunstet dann zur Krystallisation (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 2210). Man versetzt das Gemisch mit Alkohol und krystallisirt die ausgeschiedene Verbindung aus Wasser um. — Kleine, längliche, silberglänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit HCl oder Barytwasser nicht verändert. Stark rechtsdrehend. — $Ba(C_{13}H_{15}N_2O_7)_2$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, amorph gefällt. — $C_{13}H_{16}N_2O_7.HCl$. Kleine Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Maltodiamidobenzoësäure $C_{19}H_{26}N_2O_{12} = CO_2H.C_6H_3(NH)_2.C_{12}H_{20}O_{10}$. *Bildung.* Aus Maltose und Diamidobenzoësäure (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 2212). — Mikroskopische Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. — $Ba(C_{19}H_{25}N_2O_{12})_2$. Gummiartig. Sehr leicht löslich in Wasser.

2. (a-)o-Diamidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Reduciren von p-Nitro-m-Amidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 2, 435; 5, 199), von m-Nitro-p-Amidobenzoësäure (SALKOWSKI, *A.* 173, 57; GRIESS, *B.* 5, 856). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210—211°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und o-Phenylendiamin. Giebt mit salpetriger Säure Diazoimidobenzoësäure $C_7H_5N_3O_2$. — $C_7H_8N_2O_2.HCl + 1^1/_2 H_2O$. Nadeln (S.). — $(C_7H_8N_2O_2)_2.H_2SO_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

Anhydracetdiamidobenzoësäure $C_9H_8N_2O_2 + H_2O = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.CH_3$

$+ H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Zinn in eine heiſse Eisessiglösung von 1 Thl. m-Nitro-p-Acetamidobenzoësäure oder von p-Nitro-m-Acetamidobenzoësäure (KAISER, *B.* 18, 2944, 2948). — Derbe Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt bei 301—302° unter Zersetzung. Fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol; leicht löslich in siedendem Eisessig, weniger in heiſsem Alkohol. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verseift. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, glatt in CO_2 und das Amidin $C_6H_4.N_2H.C_2H_3$. — K.Ā. Mikroskopische Nadeln. Sehr zerflieſslich. — $C_9H_8N_2O_2.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. Aeuſserst löslich in kaltem Wasser. — $(C_9H_8N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Dibenzylidenamidobenzoësäure $CO_2H.C_6H_3(N.CH.C_6H_5)_2$ siehe Tolubenzaldehydin $C_{21}H_{18}N_2$.

3. m-m- oder (s-)m-Diamidobenzoësäure $C_7H_8N_2O_2 + H_2O$ ($CO_2H : NH_2 : NH_2$ = 1 : 3 : 5). *Bildung.* Aus (gewöhnlicher) (s-)m-Dinitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (VOIT, *A.* 99, 106) oder mit Zinn und Salzsäure (GERDEMANN, *Z.* 1865, 51). — *Darstellung.* Dinitrobenzoësäure wird in überschüssigem Ammoniak gelöst, die Lösung mit H_2S gesättigt und dann eingedampft, bis der Geruch nach $(NH_4)_2S$ verschwunden ist. Man filtrirt und übersättigt das Filtrat mit Essigsäure (GRIESS, *A.* 154, 326). — Lange Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 110°. Schmilzt bei langsamem Erwärmen bei 228°, bei raschem Erhitzen bei 236° (HÜBNER, *A.* 222, 85). Nicht unzersetzt flüchtig. 1000 Thle. Wasser von 8° lösen 11 Thle. Säure. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol oder Aether. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Stehen. Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, in CO_2 und m-Phenylendiamin (WURSTER, AMBÜHL, *B.* 7, 213). Eine sehr verdünnte, wässerige Lösung von Diamidobenzoësäure färbt sich auf Zusatz von salpetriger Säure gelb. (Sehr empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure; kolorimetrische Bestimmung derselben) (GRIESS). In koncentrirten Lösungen entsteht ein braunrother, amorpher Niederschlag von Triamidoazobenzoësäure $NH_2.C_6H_3(CO_2H).N_2.C_6H_3(NH_2)_2.CO_2H$.

Salze: GRIESS. — $Ba(C_7H_7N_2O_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Säulen oder Spieſse. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kochendem Alkohol. — $Ag.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $C_7H_8N_2O_2.2HCl$. Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (VOIT). — $(C_7H_8N_2O_2.2HCl)_2.PtCl_4$ (?) (VOIT). — $C_7H_8N_2O_2.H_2SO_4$. Nadeln oder Prismen. 1 Thl. löst sich in 95 Thln. Wasser von 11°; noch schwerer löslich in Alkohol (G.).

Amid $C_7H_9N_3O = (NH_2)_2.C_6H_3.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kochenden, wässerigen Lösung von Dinitrobenzamid mit Schwefelammonium (MURETOW, *Z.* 1870, 642). — Groſse, vierseitige, bräunlichgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem. — $C_7H_9N_3O.2HCl$. Seideglänzende Nadeln. — Das Pikrat ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich in 735 Thln. kalten Wassers löst.

Diacetyldiamidobenzamid $C_{11}H_{13}N_3O_3 + 2H_2O = (NH.C_2H_3O)_2.C_6H_3.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Diamidobenzamid und Essigsäureanhydrid (MURETOW). — Lange, dünne Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem. Verliert das Krystallwasser bei 100°; schmilzt weit über 265°.

Hexamethyldiamidobenzoësäure $[N(CH_3)_3.OH]_2.C_6H_3.CO_2H$ (?). *Bildung.* Das Jodid $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.J_2$ bildet sich, wenn ein Gemenge von (1 Thl.) Diamidobenzoësäure, (10 Thln.) Holzgeist, (1 Mol.) Aetzkali und (6 Mol.) Methyljodid 24 Stunden lang sich selbst überlassen bleibt. Die freiwerdende Säure ist durch fortwährendes Neutralisiren mit Kalilauge abzustumpfen. Man filtrirt, destillirt den Holzgeist ab und versetzt den Rückstand mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure. Das auskrystallisirte Jodid reinigt man durch Auskochen mit Alkohol (GRIESS, *B.* 7, 39). — Die freie Hexamethyldiamidobenzoësäure wird aus dem Jodid mit Silberoxyd erhalten. Sie krystallisirt in sehr hygroskopischen Blättchen und ist so stark alkalisch wie Aetzkali. Sie fällt Metalloxyde, zieht begierig Kohlensäure an und macht die Haut schlüpfrig. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.Cl_2 + 4H_2O$. Kleine sechsseitige Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heiſsem Alkohol. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.Cl_2.PtCl_4 + H_2O$. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.J_2 + H_2O$. Sechsseitige Tafeln oder Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser oder in kochendem Alkohol, leicht in heiſsem Wasser. — $C_7H_4N_2(CH_3)_6O_2.CO_3 + 3H_2O$. Alkalisch reagirende Blättchen, leicht löslich in kaltem Wasser.

Diureïdbenzoësäure $C_9H_{10}N_4O_4 = (NH_2.CO.NH)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Diamidobenzoësäure mit Harnstoff (GRIESS, *B.* 2, 47). $C_7H_8N_2O_2 + 2CH_4N_2O = C_9H_{10}N_4O_4 + 2NH_3$. — Kleine, körnige Krystalle. Sehr schwer löslich in heiſsem Wasser und Alkohol. — $Ba(C_9H_9N_4O_4)_2$ (bei 130°). Warzen, leicht löslich in heiſsem Wasser, schwer in kaltem.

4. (a-)m- oder op-Diamidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : NH_2$ = 1 : 2 : 4). Beim Behandeln von (a-)m-Dinitrobenzoësäure (Schmelzp.: 179°) mit Zinn und Salzsäure entsteht

keine (a-)m-Diamidobenzoësäure, weil dieselbe im Momente der Bildung sofort zerlegt wird in CO_2 und m-Phenylendiamin (WURSTER, *B.* 7, 149).

Toluylenroth und **Toluylenviolett** (s. m-Toluylendiamin) sind als Ammoniakderivate der (a-)m-Diamidobenzoësäure zu betrachten.

5. p-Diamidobenzoësäure ($CO_2H:NH_2:NH_2 = 1:3:6$). *Bildung.* Aus (a-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 5, 199). — Sehr kleine Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und p-Phenylendiamin. Giebt beim Behandeln mit salpetriger Säure Amidodiazobenzoësäure. In Gegenwart freier Salzsäure entsteht dieser Körper nicht; man erhält dann eine braune, amorphe Säure. — $C_7H_8N_2O_2$. 2HCl. Kleine Säulen (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 480). — $C_7H_8N_2O_2.H_2SO_4$. Sehr schwer lösliche Nadeln.

Amidodiäthylamidobenzoësäure $C_{11}H_{16}N_2O_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Man nitrirt m-Diäthylamidobenzoësäure $N(C_2H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$ und behandelt das Produkt mit Zinn und Salzsäure. Benzolazo-m-Diäthylamidobenzoësäure zerfällt, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure oder von Schwefelammonium, in Anilin und Amidodiäthylamidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 10, 527). $C_6H_5.N_2.C_6H_3[N(C_2H_5)_2].CO_2H + H_4 = C_6H_5.NH_2 + C_{11}H_{16}N_2O_2$. — Graugefärbte Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

Es ist noch unentschieden, von welcher Diamidobenzoësäure der Körper sich ableitet.

Triamidobenzoësäure $(NH_2)_3.C_6H_2.CO_2H$. 1. v-Säure $C_7H_9N_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O$($CO_2H:NH_2:NH_2:NH_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Aus Dinitro-p-Amidobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (SALKOWSKI, *A.* 163, 12). — Feine Nadeln. Das Krystallwasser ($\frac{1}{2}$ H_2O) entweicht nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 100°. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, fast unlöslich selbst in siedendem Alkohol. Reagirt sauer. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und Triamidobenzol. Verbindet sich mit Basen und mit (2 Mol.) Säuren. Setzt man zu der Lösung der Säure in koncentrirter Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure, so entsteht eine schmutzig-blaugrüne Färbung, die bald in eine schön dunkelblaue übergeht. — $Ca(C_7H_8N_3O_2)_2$. Braune krystallinische Krusten. — $Zn.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Hellbraune Krystallaggregate. — $C_7H_9N_3O_2.2HCl$. Silbergraue Krystallnadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Krystallisirt aus der wässerigen Lösung mit $\frac{1}{2}H_2O$. — $C_7H_9N_3O_2.2HCl.2SnCl_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Monokline Krystalle. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_9N_3O_2.2HNO_3$. Braune Schuppen. — $C_7H_9N_3O_2.H_2SO_4 + H_2O$. Dünne, hellbräunliche Tafeln. Wenig löslich in siedendem Wasser, kaum in kaltem, unlöslich in Alkohol.

2. a-Säure ($CO_2H:NH_2:NH_2:NH_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Anilinsulfonsäure, beim Behandeln von p-Benzolsulfonazo-m-Diamidobenzoësäure mit Sn und HCl (GRIESS, *B.* 15, 2199). $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_6H_2(NH_2)_2.CO_2H + H_4 = NH_2.C_6H_4.SO_3H + (NH_2)_3.C_6H_2.CO_2H$. — Warzen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Aether. Entwickelt bei der trockenen Destillation Ammoniak. In der wässerigen Lösung bewirkt Eisenchlorid einen braunen, amorphen Niederschlag. — $C_7H_9N_3O_2 + H_2SO_4$. Sehr kleine Nadeln. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Chloramidobenzoësäuren $C_7H_6ClNO_2 = NH_2.C_6H_3Cl.CO_2H$.

1. (v-)o-Chlor-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H:Cl:NH_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Chlor-m-Amidobenzoësäure, beim Kochen von m-Diazobenzoësäureimid mit Salzsäure (GRIESS, *B.* 19, 316). Man verdunstet die Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in H_2O, neutralisirt die filtrirte Lösung mit NH_3 und giebt Essigsäure hinzu, wodurch nur die p-Chloramidobenzoësäure ausfällt. — Sechsseitige Täfelchen oder Prismen. Schmelzp.: 185°. Wandelt sich bei längerem Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes in eine indigoblaue Masse um.

2. (a-)m-Chlor-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H:Cl:NH_2 = 1:3:6$). *Bildung.* Aus m-Chlor-o-Nitrobenzoësäure (Schmelzp.: 136°) mit Schwefelammonium (CUNZE, HÜBNER, *A.* 135, 111) oder mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, WEISS, *B.* 6, 175). — Lange, sehr schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 148°. Wird von salpetriger Säure in (a-)m-Chlorsalicylsäure $C_7H_5ClO_3$ übergeführt.

Salze: HÜBNER, CUNZE. — $K.C_7H_5ClNO_2 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{4}H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2$. — $Ag.\bar{A}$.

Dinitrophenylamidochlorbenzoësäure $C_{13}H_8ClN_3O_6 = C_6H_3(NO_2)_2[2,4].NH[1].C_6H_3Cl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloramidobenzoësäure mit Chlor-op-Dinitrobenzol, Alkohol und überschüssigem NH_3 (JOURDAN, *B.* 18, 1450). — Feine, rothgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 280—282°. Schwer löslich. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu Chlordiamidohydroacridinketon $C_{13}H_{10}ClNO$ reducirt. — $Ca.\bar{A}_2$. Niederschlag; löslich in heißem Wasser.

3. m-Chlor-(?)o-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chloranthranilcarbonsäure $C_8H_4ClNO_3$ (s. u.) mit koncentrirter Salzsäure (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 50). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 204°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, leicht in Aether und Benzol, weniger leicht in $CHCl_3$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Amid $C_7H_7ClNO = NH_2.C_6H_3Cl.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Chloranthranilcarbonsäure in heifsem NH_3 (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 50). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 172°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Chloranthranilcarbonsäure $C_8H_4ClNO_3 = C_6H_3Cl\left\langle\begin{matrix}CO\\ \dot{N}.CO_2H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei der Oxydation von 10 g Chlorisatin mit 20 g CrO_3 und 120 g Eisessig (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 49). — Perlmutterglänzende, rektanguläre Blättchen (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 265—268°. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; schwer löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Wird durch Kochen mit koncentrirter Salzsäure in CO_2 und Chlor-o-Amidobenzoësäure zerlegt. Mit NH_3 entstehen CO_2 und Chlorbenzamid.

4. Chor-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : Cl = 1:2:3$ oder 6). **Methylamidochlorbenzoësäure** $C_8H_8ClNO_2 = NH(CH_3).C_6H_3Cl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Methylformylchloramidobenzoësäure (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (LA COSTE, BODEWIG, *B.* 18, 431). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 178°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Methylformylchloramidobenzoësäure $C_9H_8ClNO_3 = N(CH_3)(CHO).C_6H_3Cl.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, nebst dem zugehörigen Anhydrid, beim Versetzen einer Lösung von m-Chlorchinolinmethylchlorid $C_9H_6ClN.CH_3Cl$ (die aus 10 g des entsprechenden Jodids $C_9H_6ClN.CH_3J$ dargestellte Menge, gelöst in 1 l Wasser) mit der kalten, wässerigen Lösung von 18 g $KMnO_4$ (LA COSTE, BODEWIG, *B.* 18, 429). Man übersättigt die filtrirte Lösung mit HCl, filtrirt nach 12 Stunden ab und behandelt den Niederschlag mit Soda. Hierbei bleibt das Anhydrid ungelöst; die wässerige Lösung wird durch Schütteln mit $CHCl_3$ von dem Rest an Anhydrid befreit und dann mit HCl gefällt. — Feine Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 201—202° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether oder $CHCl_3$, sehr schwer in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit wenig stark verdünnter Salzsäure, in Ameisensäure und Chlormethylamidobenzoësäure; beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure erfolgt Spaltung in CO_2 und Chlormethylanilin.

Anhydrid (Methylpseudochlorisatin) $C_9H_6ClNO_2 = C_6H_3Cl\left\langle\begin{matrix}CO\\ N(CH_3)\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Siehe Methylformylchloramidobenzoësäure. Man reinigt das Produkt durch Lösen in $CHCl_3$ und Umkrystallisiren aus Wasser (LA COSTE, BODEWIG, *B.* 18, 431). — Lange, feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 191°. Unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether, sehr leicht in $CHCl_3$. Liefert mit rohem Benzol und Vitriolöl eine kornblumenblaue Lösung. Schwer löslich in verdünntem Ammoniak und Soda, leicht in Natronlauge. Wird aus der Lösung in Baryt durch CO_2 gefällt.

5. (a-)o-Chlor-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H : Cl : NH_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Aus o-Chlor-m-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 264; HÜBNER, *A.* 222, 198). — Kleine Nadeln (aus Wasser). (Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in m-Amidobenzoësäure über.

Salze: HÜBNER. — $Pb.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Bräunliche Nadeln. Wenig löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu(C_7H_5ClNO_2)_2.CuO$. Dunkelgrüner Niederschlag. — $C_7H_6ClNO_2.HCl$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_7H_6ClNO_2.HNO_3$. Leicht lösliche Nadeln. — $C_7H_6ClNO_2.H_2SO_4$. Grofse Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

6. m-Chlor-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H : Cl : NH_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Aus m-Chlor-m-Nitrobenzoësäure (Schmelzp.: 147°) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 222, 90). — Nadeln. Schmelzp.: 216°. Wird von Aethylnitrit in m-Chlorbenzoësäure übergeführt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Leicht lösliche, lange Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Krystallisirt aus viel kochendem Wasser in Nadeln.

7. p-Chlor-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H : Cl : NH_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus p-Chlor-m-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, BIEDERMANN, *A.* 147, 258). Entsteht, neben o-Chloramidobenzoësäure, beim Kochen von m-Diazobenzoësäureimid $C_7H_5N_3O_2$ mit Salzsäure (GRIESS, *B.* 19, 315). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 212°. In heifsem Wasser ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem. Wird von Natriumamalgam

in m-Amidobenzoësäure übergeführt. — $Pb.\bar{A}_2$. Lange Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Sehr kleine, grüne Krystalle, in Wasser sehr schwer löslich. — $C_7H_6ClNO_2.H_2SO_4$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (HÜBNER, *A.* 222, 184.)

Dichlor-o-Amidobenzoësäure $C_7H_5Cl_2NO_2 = NH_2.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Dichloranthranilcarbonsäure (s. u.) mit koncentrirter Salzsäure (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 52). — Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 222—224°. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, aufser in Wasser.

Amid $C_7H_6Cl_2N_2O = NH_2.C_6H_2Cl_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Dichloranthranilcarbonsäure mit NH_3 auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 52). — Kurze, breite Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 284°. Sehr schwer löslich.

Dichloranthranilcarbonsäure $C_8H_3Cl_2NO_3 = C_6H_2Cl_2\left\langle\begin{matrix}CO\\ \dot{N}.CO_2H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei der Oxydation von 10 g Dichlorisatin mit 15 g CrO_3 und 60 g Eisessig (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 51). — Gelbe Prismen (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 254—256°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, weniger leicht in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Aether und Benzol.

Trichloramidobenzoësäure $C_7H_4Cl_3NO_2 = NH_2.C_6HCl_3.CO_2H$. *Bildung.* Aus Trichlornitrobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 152, 240). — Feine, kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 210°. In kochendem Wasser schwer löslich. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. — $Ba(C_7H_3Cl_3NO_2)_2 + 3H_2O$. Kurze, flache Säulen, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

Bromamidobenzoësäuren $C_7H_6BrNO_2 = NH_2.C_6H_3Br.CO_2H$.

1. (α-) oder (v-)m-Brom-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : Br = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Behandeln von (α-)m-Brom-o-Nitrobenzoësäure mit Zink und Schwefelsäure (HÜBNER, PHILIPP, OHLY, *A.* 143, 244) oder besser (kurze Zeit) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 134). — Nadeln. Schmelzp.; 171—172° (H., P.). Ziemlich schwer löslich in Wasser. Geht bei anhaltendem Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder schneller durch Natriumamalgam in o-Amidobenzoësäure über. Liefert mit salpetriger Säure (v-)m-Bromsalicylsäure. — $Ba(C_7H_5BrNO_2)_2 + H_2O$. Warzenförmig vereinigte, leicht lösliche Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Blassblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

2. (β-) oder (a-)m-Brom-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H : Br : NH_2 = 1 : 3 : 6$). *Bildung.* ($\beta$-)m-Brom-o-Nitrobenzoësäure wird von Schwefelammonium in Amidothioxybenzoësäure $C_7H_4(NH_2)(SH)O_2$ übergeführt, mit Zinn und Salzsäure entsteht aber (β-)m-Brom-o-Amidobenzoësäure (HÜBNER, PHILIPP, OHLY, *A.* 143, 241). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 208° (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 133). Unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Aceton (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 35). Wird von Natriumamalgam oder auch durch anhaltendes Behandeln mit Zinn und Salzsäure in o-Amidobenzoësäure übergeführt. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr lösliche kleine Nadeln. — Das Kupfersalz ist ein hellblauer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Amid $C_7H_7BrN_2O = NH_2.C_6H_3Br.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Verdampfen von Bromanthranilcarbonsäure (s. u.) mit wässerigem Ammoniak (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 35). — Schmelzp.: 177°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Wasser und Benzol, unlöslich in Aether.

Acetybromamidobenzoësäure $C_9H_8BrNO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Aus Acetyl-o-Amidobenzoësäure und Bromwasser (JACKSON, *B.* 14, 886). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 214—215°.

m-Bromanthranilcarbonsäure (m-Bromisatosäure) $C_8H_4BrNO_3 = C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix}CO\\ \dot{N}.CO_2H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Behandeln von 1 Thl., in Eisessig suspendirter, Anthranilcarbonsäure mit 2 Thln. Brom auf 80—100° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 33). Bei der Oxydation von (10 g) Bromisatin, vertheilt in 90 g Eisessig, bei 0°, durch 15 g CrO_3 (DORSCH). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 270—275°. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich löslich in Aceton. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in CO_2 und (a-)m-Brom-o-Amidobenzoësäure. Heifses Ammoniak bewirkt Spaltung in CO_2 und m-Brom-o-Amidobenzamid. Beim Erwärmen mit Eisessig und Brom auf 100° entsteht Dibrom-o-Amidobenzoësäure.

3. o-Brom-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H : Br : NH_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Aus o-Brom-m-Nitrobenzoësäure mit Zinn und Eisessig (Schmelzp.: 177°) (BURGHARD, *B.* 8, 560). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 180° (SMITH, *B.* 10, 1706).

4. m-Brom-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H : Br : NH_2 = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim

Erwärmen von m-Brom-m-Nitrobenzoësäure mit (3 At.) Zinn und koncentrirter Salzsäure (HÜBNER, *A.* 222, 169). — Derbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $C_7H_6BrNO_2.HCl$. Kurze, derbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_7H_6BrNO_2)_2.H_2SO_4$. Krystallisirt unzersetzt nur aus verdünnter Schwefelsäure.

5. p-Brom-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : Br = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Durch Reduktion von p-Brom-m-Nitrobenzoësäure (Schmelzp.: 199°) (HÜBNER, *A.* 222, 179). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 225°. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam über in m-Amidobenzoësäure. Wird von Aethylnitrit und HBr in (a-)o-Dibrombenzoësäure übergeführt. — $Pb.\bar{A}_2$. Unlöslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — $C_7H_6BrNO_2.HCl$. Lange Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt.

Dibromamidobenzoësäuren $C_7H_5Br_2NO_2 = NH_2.C_6H_2Br_2.CO_2H$.

1. Dibrom-o-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibromnitrobenzoësäure (Schmelzp.: 162°) (aus zweifach gebromter Benzoësäure) mit Zinn und Salzsäure (ANGERSTEIN, *A.* 158, 16) — Flocken (aus Wasser), Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 196°. Geht durch Natriumamalgam in o-Amidobenzoësäure über.

2. Dibrom o-Amidobenzoësäure ($CO_2H : Br : Br : NH_2 = 1 : 3 : 4 : 2$ [6?]). *Bildung.* Beim Behandeln von (a-)o-Dibromnitrobenzoësäure (Schmelzp.: 162°) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* 222, 189). Beim Eintröpfeln von Brom in, auf 170° erhitztes, o-Nitrotoluol (WACHENDORFF, *A.* 185, 281; GREIFF, *B.* 13, 288). Beim Erhitzen von Anthranilcarbonsäure mit Brom und Eisessig auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 36). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225—226°. Sehr schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$, Aether und Benzol. Ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in o-Amidobenzoësäure über (G.)

Salze: HÜBNER, *A.* 222, 190. — $Ca.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Grüner Niederschlag, ganz unlöslich in Wasser.

Amid $C_7H_6Br_2N_2O = NH_2.C_6H_2Br_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibromanthranilcarbonsäure (s. u.) mit NH_3 auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 48). — Perlmutterglänzende, langgestreckte, monokline Tafeln (aus Aceton + Alkohol). Schmelzp.: 196—197°. Sehr schwer löslich in Wasser u. s. w.

Dibromanthranilcarbonsäure $C_8H_3Br_2NO_3 = C_6H_2Br_2\langle{}^{CO}_{\dot{N}.CO_2H}$. *Bildung.* Bei der Oxydation von 10 g Dibromisatin mit 10 g CrO_3 und 60 g Eisessig (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 46). — Fleischrothe Prismen (aus Alkohol + Aceton). Schmelzp.: 255°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, schwer in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, ziemlich löslich in Eisessig und Aceton. Zerfällt, bei längerem Kochen mit koncentrirter Salzsäure, in CO_2 und Dibrom-o-Amidobenzoësäure.

3. mm-Dibrom-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln von mm-Dibrom-o-Nitrobenzoësäure mit Sn + HCl (HÜBNER, *A.* 222, 175). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Eisessig. Liefert mit Natriumamalgam o-Amidobenzoësäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

4. Dibrom-p-Amidobenzoësäure ($CO_2H : Br : Br : NH_2 = 1 : 3 : 5 : 4$). *Bildung.* Beim Eingiefsen von Bromwasser in eine angesäuerte wässerige Lösung von p-Amidobenzoësäure (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 1). Man reinigt das Produkt durch Auflösen in Ammoniak (hierbei bleibt beigemengtes Tribromanilin ungelöst) und Fällen mit Salzsäure. — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Wird von Natriumamalgam in p-Amidobenzoësäure übergeführt. Giebt mit Aethylnitrit (s-)m-Dibrombenzoësäure. — $NH_4.C_7H_4Br_2NO_2 + 2H_2O$. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, haarförmige Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer in heifsem.

Tribromamidobenzoësäuren $C_7H_4Br_3NO_2 = NH_2.C_6HBr_3.CO_2H$.

1. o-Amidosäure. *Bildung.* Durch Erwärmen von Anthranilcarbonsäure mit Eisessig und Brom auf 100° (*J. pr.* [2] 33, 37). — Nadeln. Schmelzp.: 119°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, weniger leicht in Benzol, sehr leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig.

2. m-Amidosäure ($CO_2H : Br_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 6 : 3$). *Bildung.* Beim Versetzen einer angesäuerten, wässerigen Lösung von m-Amidobenbenzoësäure mit Bromwasser (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 6). — Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 169° (B., G.), 170,5° (VOLLBRECHT, *B.* 10, 1708). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation gröfstentheils in CO_2 und Tribromanilin. Beim Austausch von NH_2 gegen H entsteht (s-)Tribrombenzoësäure (V.). — $Na.C_7H_3Br_3NO_2 + 4H_2O$ (B., G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser (B., G.).

Tribromdiamidobenzoësäure $C_7H_5Br_3N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6Br_3.CO_2H$ ($CO_2H:Br:NH_2:Br:NH_2:Br = 1:2:3:4:5:6$). *Bildung.* Beim Versetzen von (s-)m-Diamidobenzoësäure mit Bromwasser (GRIESS, *A.* 154, 332). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in heifsem Wasser. Verbindet sich nicht mit Sänreu. — $Ag.C_7H_4Br_3N_2O_2$.

Tetrabrom-o-Amidobenzoësäure $C_7H_3Br_4NO_2 = NH_2.C_6Br_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Anthranilcarbonsäure mit Brom und Eisessig auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 38). — Nadeln (aus Alkohol von 50 %). Schmelzp.: 115°. Sublimirt schon bei 100° in zolllangen, feinen Nadeln. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol.

Jodamidobenzoësäuren $C_7H_6JNO_2 = NH_2.C_6H_3J.CO_2H$. 1. ($\alpha$-)m-Jod-o-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Nitro-m-Jodbenzoësäure in essigsaurer Lösung (GROTHE, *J. pr.* [2] 18, 326). — Dunkelbraune Krystalle. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser. Geht durch weitere Reduktion in o-Amidobenzoësäure über. — $C_7H_6JNO_2.HCl$. — $(C_7H_5JNO_2)_2Ba + H_2O$.

2. (β-)m-Jod-o-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Bei der Reduktion von β-Nitro-m-Jodbenzoësäure (GROTHE). — Nadeln. Schmilzt unter starker Zersetzung bei 209°. Wird durch weitere Reduktion in o-Amidobenzoësäure übergeführt. Die Verbindungen mit Säuren sind sehr unbeständig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Sr.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen.

Dijodamidobenzoësäuren $C_7H_5J_2NO_2 = NH_2.C_6H_2J_2.CO_2H$. 1. Dijod-m-Amidobenzoësäure. *Bildung.* Entsteht, neben Dijodazobenzoësäure, beim Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoholische Lösung von m-Amidobenzoësäure (BENEDIKT, *B.* 8, 384). Man destillirt den Alkohol ab, zieht den Rückstand mit Soda aus und fällt die Lösung mit Salzsäure. Den Niederschlag löst man in Alkohol und fällt durch Bleizucker zunächst die Azosäure aus. — Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $K.C_7H_4J_2NO_2$. Nadeln.

2. Dijod-p-Amidobenzoësäure. *Darstellung.* Durch Einleiten der Dämpfe von (2 Mol.) Chlorjod ClJ in eine Lösung von p-Amidobenzoësäure in stark überschüssiger, verdünnter Salzsäure (MICHAEL NORTON, *Am.* 1, 264). — Tafeln. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure, sehr schwer löslich in Essigäther, leichter in Nitrobenzol. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Lange Nadeln. Ganz unlöslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in heifsem. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Nitroamidobenzoësäuren $C_7H_6N_2O_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. 1. (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Man erhitzt (a-)m-Nitrosalicylsäurediäthylat mit alkoholischem Ammoniak auf 130—160° und kocht das gebildete Nitroamidobenzoësäureamid mit Barytlösung (HÜBNER, *A.* 195, 21). $C_7H_3(OC_2H_5)(NO_2)O_2.C_2H_5 + 2NH_3 = C_7H_3(NH_2)(NO_2)O.NH_2 + 2C_2H_6O$. Dinitro-o-Uramidobenzoësäure zerfällt, beim Kochen mit Wasser, unter Abscheidung von m-Nitro-o-Amidobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1730). $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 + 2H_2O = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + NH_3 + HNO_3$. Beim Erhitzen von (a-)o-Brom-m-Nitrobenzoësäure mit koncentrirtem Ammoniak auf 140—150° (RAHLIS, *A.* 198, 112). — Lange, hellgelbe, feine Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 263° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Chloroform. Geht beim Behandeln mit Aethylnitrit in m-Nitrobenzoësäure über (H). Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in NH_3 und (a-)m-Nitrosalicylsäure; wird von Zinn und Salzsäure in p-Diamidobenzoësäure übergeführt (G.).

Salze: HÜBNER. — $K.C_7H_5N_2O_4 + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbbraune Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem. Wird bei 100° unter Wasserverlust roth. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). In Wasser sehr schwer löslich. — $C_7H_6N_2O_4.HCl$. Lange Nadeln. Giebt an Wasser Salzsäure ab.

Amid $C_7H_7N_3O_3 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitroanthranilcarbonsäure (s. u.) mit Ammoniak (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 479). — Gelbe

Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Zersetzt sich bei 200—210°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser und in siedendem Alkohol, leicht in Aceton.

Nitroanthranilcarbonsäure (Nitroisatosäure) $C_8H_4N_2O_5 = C_6H_3(NO_2)\langle^{CO}_{N.CO_2H}$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von Anthranilcarbonsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 477). — Perlmutterglänzende Blätter (aus absolutem Alkohol + Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 220—230°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Kochen mit Wasser langsam, rascher durch HCl in CO_2 und (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure. Beim Erwärmen mit NH_3 entsteht Nitroamidobenzamid (s. o.). Wird von Sn + HCl zu p-Diamidobenzoësäure reducirt. Mit Brom entstehen Bromnitroanthranilsäuren.

2. (v-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : NO_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Aus (v-)m-Nitrosalicylsäureester und Ammoniak bei 130—160° (HÜBNER, *A.* 195, 37). — Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 204°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, viel weniger in Benzol und Chloroform. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Wird von Aethylnitrit in m-Nitrobenzoësäure übergeführt. — $Na.\bar{A} + xH_2O$. — $K.\bar{A}$. Ziegelrothe Krystalle, unlöslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellbraune Säulen, in kaltem Wasser wenig löslich. — $Sr.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, purpurrothe Nadeln, in kaltem Wasser wenig löslich. — $C_7H_5N_2O_4.Pb(OH)$. Gelber Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Gelber, unlöslicher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Braungelber Niederschlag. — $C_7H_6N_2O_4.HCl$. Nadeln.

Aethylester $C_9H_{10}N_2O_4 = C_7H_5N_2O_4.C_2H_5$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 204° (H.).

Amid $C_7H_7N_3O_3 = C_7H_5N_2O_3.NH_2$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von (v-)m-Nitrosalicylsäureester mit alkoholischem Ammoniak auf 130—160° (HÜBNER). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 109°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen.

3. (a-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : NO_2 = 1:3:6$). *Bildung.* Beim Kochen von α-Dinitro-m-Uramidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 5, 198). $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3 = C_7H_6N_2O_4 + CO_2 + N_2O$. — Gelbe Nadeln oder Prismen. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure zu p-Diamidobenzoësäure reducirt. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, (a-)o-Nitro-m-Oxybenzoësäure und beim Behandeln mit Aethylnitrit o-Nitrobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1734). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Rothgelbe Nadeln. In kaltem Wasser leicht löslich.

4. (v-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NH_2 = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Kochen von γ-Dinitro-m-Uramidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 2, 435). Beim Kochen der entsprechenden Nitroacetamidobenzoësäure mit Baryt (KAISER, *B.* 18, 2915). — Lange, goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 156—157° (K.). Unlöslich in Ligroïn. Zerfliefst in Aceton. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Wird von Zinn und Salzsäure in (v-)o-Diamidobenzoësäure übergeführt (GRIESS, *B.* 5, 198). Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und (v-)-o-Nitro-m-Oxybenzoësäure. Liefert mit Aethylnitrit o-Nitrobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1734). — $K.\bar{A} + 2H_2O$. Tiefrothe Tafeln (K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

Acetylderivat $C_9H_8N_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe p-Nitro-m-Acetamidobenzoësäure (KAISER, *B.* 18, 2950). — Nadeln oder Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 240—241°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Aceton. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grofse, dünne Tafeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nädelchen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

5. m-Nitro-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Aus (s-)m-Dinitrobenzoësäure mit Schwefelammonium (HÜBNER, *A.* 222, 81). — Kleine, goldgelbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 208°. Leicht löslich in kochendem Eisessig, schwerer in Aether, CS_2 und Benzol, sehr leicht in kochendem Eisessig. Liefert mit Aethylnitrit m-Amidobenzoësäure. — $NH_4.\bar{A} + 3H_2O$. Lange, hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Alizarinrothe, lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. — Hellbraungelbe, grofse Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Goldgelbe, langgestreckte Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Orangerothe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Kurze, gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4.

Aethylester $C_9H_{10}N_2O_4 = C_7H_5N_2O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus m-m-Dinitrobenzoësäureäthylester mit Schwefelammonium (HÜBNER, *A.* 222, 84). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Nitroäthylamidobenzoësäure $C_9H_{10}N_2O_4 = NH(C_2H_5).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.*

Aus m-Nitro-m-Amidobenzoësäure und Aethylbromid (ROLLWAGE, *B.* 10, 1704). — Sehr kleine, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 208°. In Wasser sehr schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellrothe Nadeln.

6. p-Nitro-m-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Kochen von β-Dinitro-m-Uramidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 2, 435). Beim Kochen der entsprechenden Nitroacetamidobenzoësäure mit Baryt (KAISER, *B.* 18, 2947). — Rothe, schmale Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 298° (K.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure zu (a-)o-Diamidobenzoësäure reducirt (GRIESS, *B.* 8, 198). Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und p-Nitro-m-Oxybenzoësäure. Liefert beim Behandeln mit Aethylnitrit p-Nitrobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1734). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Dunkelrothe Krystalle. Schwer löslich in siedendem Wasser (K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, gelbrothe Säulen oder Prismen. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem (G.).

Aethylester $C_9H_{10}N_2O_4 = C_7H_5N_2O_4.C_2H_5$. Lange, rothe Nadeln. Schmelzp.: 139° (KAISER, *B.* 18, 2948). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton.

Acetylderivat $C_9H_8N_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben (v-)o-Nitro-m-Acetamidobenzoësäure, beim Eintragen von 25 g m-Acetamidobenzoësäure in 70 g eiskalte Salpetersäure (KAISER, *B.* 18, 2946). Man lässt ½ Stunde stehen, fällt dann mit Eis und kocht die Säure mit Wasser und $BaCO_3$. Zunächst krystallisirt die p-Nitrosäure aus. — Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 205—206°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Eisessig und Aceton. Giebt mit Zinn und Salzsäure dasselbe Anhydroderivat $C_9H_8N_2O_2$ wie m-Nitro-p-Acetamidobenzoësäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Haarfeine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser.

7. m-Nitro-p-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Kochen von Dinitro-p-Uramidobenzoësäure mit Wasser (GRIESS, *B.* 5, 855). Beim Erhitzen von Nitroanissäure $C_6H_3(NO_2)(OCH_3).CO_2H$ mit Ammoniak auf 140—170° (SALKOWSKI, *A.* 173, 53). — Röthlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 284° (S.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit sehr koncentrirter Kalilauge, in NH_3 und Nitro-p-Oxybenzoësäure $C_7H_5(NO_2)O_3$. Wird von Zinn und Salzsäure zu (a-)o-Diamidobenzoësäure reducirt. Liefert mit Aethylnitrit m-Nitrobenzoësäure (GRIESS, *B.* 11, 1734). — $K.\bar{A} + H_2O$ (S.). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Krystalle. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem.

Acetylderivat $C_9H_8H_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 70 g p-Acetamidobenzoësäure in 280 g gut gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,54). Man lässt eine Stunde stehen, giefst dann auf Eis, krystallisirt die gefällte Säure aus Alkohol um, kocht sie dann mit Wasser und $BaCO_3$ und zerlegt das umkrystallisirte Baryumsalz durch HCl (KAISER, *B.* 18, 2943). — Derbe, gelbe Tafeln. Schmelzp.: 220—221°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Wird durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure leicht verseift. Mit Essigsäure und Zinn entsteht das Anhydroderivat $C_9H_8N_2O_2$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6^1/_2H_2O$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Dinitroamidobenzoësäuren $C_7H_5N_3O_6 = NH_2.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. 1. Dinitro-o-Amidobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Erhitzen von Dinitrosalicylsäureäthyläthermethylester mit Ammoniak (SALKOWSKI, *A.* 173, 45). $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2CO_2.CH_3 + NH_3 = NH_2.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3 + C_2H_5.OH$. — Goldglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 256°. Schwer löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in NH_3 und Dinitrosalicylsäure. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Gelbe, lange Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure.

Methylester $C_7H_4N_3O_6.CH_3$. Schmale, gelbe Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 165° (SALKOWSKI). Schwer löslich in siedendem Alkohol (S.).

Aethylester $C_7H_4N_3O_6.C_2H_5$. Gelbe Blättchen. Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kochendem Alkohol (S.).

2. Dinitro-p-Amidobenzoësäure (Chrysanissäure) ($CO_2H : NO_2 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 5 : 4$). *Bildung.* Beim Kochen von Dinitroanissäure mit Ammoniak (CAHOURS, *A. ch.* [3] 27, 439; BEILSTEIN, KELLNER, *A.* 128, 168; SALKOWSKI, *A.* 163, 1). Bei der Oxydation von Dinitro-p-Toluidin mit Chromsäuregemisch (FRIEDERICI, *B.* 11, 1976). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. trockene Nitroanissäure mit $2^1/_2$—3 Thln. rauchender Salpetersäure ¾ Stunden lang und giefst dann in das 15—20fache Volumen Wasser. Man erhält einen Niederschlag, bestehend aus Dinitroanissäure und Di- und Trinitroanisol, dem man Erstere durch Ammoniak entzieht. Die ammoniakalische Lösung dampft man ein, krystallisirt das ausgeschiedene Ammoniaksalz aus Wasser um und zerlegt es

durch Salzsäure (C.; B., K.). — Goldgelbe, rhombische Blättchen (aus Alkohol), haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 259° (S.). Kaum löslich in kaltem Wasser, unlöslich in verdünnten Säuren. Wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. Wird von Zinn und Salzsäure zu Triamidobenzoësäure reducirt (S.). Geht, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200—210°, in v-Trichlorbenzoësäure über. Wird von wässeriger, salpetriger Säure bei 100° in Dinitro-p-Oxybenzoësäure übergeführt. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3, und Dinitro-p-Oxybenzoësäure. Beim Kochen mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. Alkoholisches Schwefelammonium reducirt zu Nitrodiamidobenzoësäure. — $NH_4.C_7H_4N_3O_6$ (über Schwefelsäure getrocknet). Hellbraune, glänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser (B., K.). — Ag.Ā. Voluminöser, gelber Niederschlag.

Methylester $C_7H_4N_3O_6.CH_3$. Goldglänzende, schmale Blättchen. Schmelzp.: 144° (S.).

Aethylester $C_7H_4N_3O_6.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chrysanissäure mit Alkohol und Salzsäure. — Goldglänzende, grofse Blätter. Schmelzp.: 114° (S.).

Acetylchrysanissäure $C_9H_7N_3O_7 = (NH.C_2H_3O).C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Chrysanissäure mit Essigsäureanhydrid (SALKOWSKI, *B.* 10, 1696). — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Wenig löslich in Alkohol oder Eisessig.

Nitrodiamidobenzoësäure (Amidochrysanissäure) $C_7H_7N_3O_4 = (NH_2)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$ ($CO_2H : NH_2 : NH_2 : NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Aus Dinitro-p-Amidobenzoësäure (Chrysanissäure) und alkoholischem Schwefelammonium (BEILSTEIN, KELLNER, *A.* 128, 173). — Rothe, mikroskopische Krystalle. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Leicht löslich in Alkohol. Giebt mit Aethylnitrit ein Azoderivat $C_7H_4N_4O_4$. — $NH_4.C_7H_6N_3O_4 + H_2O$. Granatrothe, monokline Prismen.

Bromnitro-o-Amidobenzoësäure $C_7H_5BrN_2O_2 = NH_2.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitroanthranilcarbonsäure mit Eisessig und Brom auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 40). $C_6H_3(NO_2)\left\langle{CO \atop N.CO_2H}\right. + H_2O + Br_2 = C_7H_5BrN_2O_2 + CO_2 +$ HBr. — Lange, gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 276°. Löslich in heifsem Wasser, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Aether.

Dibromnitro-o-Amidobenzoësäure $C_7H_4Br_2N_2O_2 = NH_2.C_6HBr_2(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitroanthranilcarbonsäure mit Eisessig und Brom (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 41). — Goldgelbe Blättchen (aus Aceton). Schmelzp.: 203°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Tribromnitro-o-Amidobenzoësäure $C_7H_3Br_3N_2O_2 = NH_2.C_6Br_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Nitroanthranilcarbonsäure mit Eisessig und Brom (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 42). — Nadeln. Schmelzp.: 196°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. In Aceton sehr leicht löslich (Unterschied von Dibromnitro-o-Amidobenzoësäure).

Hydrazinbenzoësäuren $C_7H_8N_2O_2 = NH_2.NH.C_6H_4.CO_2H$. 1. o-Hydrazinbenzoësäure. *Bildung.* Vgl. m-Hydrazinbenzoësäure. — *Darstellung.* Zu der Lösung von 1 Thl. salzsaurer Anthranilsäure in 3 Thln. Wasser und 1 Thle. Salzsäure (spec. Gew. = 1,14) giebt man, unter Abkühlen, die theoretische Menge Natriumnitrit und dann sofort eine koncentrirte, schwach alkalische Lösung von überschüssigem Natriumsulfit. Die hellgelb gewordene Lösung säuert man mit Essigsäure an und trägt Zinkstaub bis zur Entfärbung ein. Hierauf sättigt man die Lösung, unter Abkühlen, mit Salzsäuregas, krystallisirt das gefällte Hydrochlorid aus wenig warmem Wasser um (wobei etwas o-Diazobenzoësäureimid $C_7H_5N_3O_2$ zurückbleibt) und zerlegt es durch Natriumacetat (E. FISCHER, *B.* 13, 680). — Krystallinischer Niederschlag, löst sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung, Silber- und Quecksilbersalze, schon in der Kälte. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Kalilauge, geht aber beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure in das Anhydrid über. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Feine Nadeln. Löst sich leicht in heifsem Wasser und wird daraus durch HCl fast vollständig ausgefällt. Schwer löslich in Alkohol.

Anhydrid $C_7H_6N_2O = C_6H_4\left\langle{CO \atop NH}\right\rangle NH$. *Darstellung.* Man erhitzt o-Hydrazinbenzoësäure im Kohlensäurestrome möglichst rasch auf 220—225° und unterbricht die Destillation, sobald die Masse völlig geschmolzen ist, und kein Wasser mehr entweicht (FISCHER, *A.* 212, 333). — Sechsseitige, monokline Platten (aus Alkohol). Beginnt bei 220° zusammenzubacken und schmilzt bei 242° unter Zersetzung zu einer dunkelrothen

Flüssigkeit. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, sublimiren. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und Quecksilbersalze, scheidet aber aus ammoniakalischer Silberlösung, schon in der Kälte, einen Silberspiegel ab. Verhält sich wie eine Säure; zerlegt, beim Kochen, langsam Sodalösung. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Aethyljodid auf 100° entstehen zwei äthylirte Basen (Mono- und Diäthylanhydrid?), von denen eine (Aethylanhydrid?) löslich ist. — $Na.C_7H_5N_2O + xH_2O$. Fällt aus der Lösung des Anhydrids in koncentrirter Natronlauge, auf Alkoholzusatz, in silberglänzenden Blättchen nieder (FISCHER). — $C_7H_6N_2O.HCl$. Wird durch Auflösen des Anhydrids in koncentrirter Salzsäure in feinen Nadeln krystallisirt erhalten. — $C_7H_6N_2O.HgCl_2$. Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln.

Diacetylderivat $C_{11}H_{10}N_2O_3 = C_7H_4(C_2H_3O)_2N_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen des Anhydrids mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid (F.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Sehr schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren.

2. m-Hydrazinbenzoësäure. *Bildung.* Man stellt zunächst m-Diazobenzoësulfonsäuresalz $SO_3K.N_2.C_6H_4.CO_2H$ dar, indem man in eine kalte, koncentrirte Lösung von 2 Thln. Kaliumsulfit allmählich 1 Thl., mit Wasser angerührtes, m-Diazobenzoësäurenitrat einträgt, einige Minuten lang gelinde erwärmt und dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisirt das Salz $C_7H_5O_2.N_2.SO_3K$ in hellgelben, langen, schmalen Blättchen, die beim Erhitzen lebhaft verpuffen. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure zerfällt es unter Bildung von Hydrazinbenzoësäure. Lässt man aber Zink und Essigsäure darauf einwirken, so geht es zunächst in Hydrazinbenzoësulfonsäuresalz $SO_3K.N_2H_2.C_6H_4.CO_2H$ über. Dieses wird aus der Lösung, nach dem Ausfällen des Zinks durch Schwefelwasserstoff, in kleinen Warzen erhalten, die sich in heifsem Wasser ziemlich leicht lösen. Es zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Benzoësäure, Stickstoff und schweflige Säure: $C_7H_5O_2.N_2H_2.SO_3K + KHO = C_7H_6O_2 + N_2 + K_2SO_3 + H_2O$. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt es in Schwefelsäure und Hydrazinbenzoësäure: $C_7H_5O_2.N_2H_2.SO_3K + H_2O = C_7H_8N_2O_2 + KHSO_4$ (GRIESS, *B.* 9, 1657). — *Darstellung.* Man vertheilt 100 g m-Amidobenzoësäure in 400 g Wasser und 190 g ($2^1/_2$ Mol.) koncentrirte Salzsäure und giefst, unter Abkühlen, (1 Mol.) $NaNO_2$ hinzu; die erhaltene Lösung giefst man sofort in eine möglichst kaltgehaltene Lösung von (1 Mol.) Na_2SO_3 und übersättigt, sobald das Gemisch schwach gelb geworden ist, mit konc. HCl. Hierbei fällt salzsaure Hydrazinbenzoësäure aus (RODER, *A.* 236, 164). Dieses Salz zerlegt man durch NH_3 und übersättigt hierauf mit Essigsäure. — Schwach gelblich gefärbte Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 186° Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt stark sauer. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Geht beim Kochen mit salpetriger Säure in Diazobenzoësäureimid über: $C_7H_8N_2O_2 + NHO_2 = C_7H_5N_3O_2 + 2H_2O$. Beim Behandeln von Hydrazinbenzoësäure mit Diazobenzolnitrat entstehen Diazobenzoësäureimid, Diazobenzolimid, Anilin und Amidobenzoësäure. $C_6H_5N_2.NO_3 + C_7H_8N_2O_2 = C_7H_5N_3O_2 + C_6H_5.NH_2.HNO_3 = C_6H_5N_3 + C_6H_4(NH_2).CO_2H.HNO_3$. Dieselben Produkte werden auch bei der Reaktion von Diazobenzoësäurenitrat auf Phenylhydrazin erhalten (vgl. FISCHER, *B.* 10, 1335). — $C_7H_8N_2O_2.HCl$. Nadeln oder lange, schmale Blättchen. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. — $Ba(C_7H_7N_2O_2)_2 + 4H_2O$. Kleine Warzen, in Wasser sehr leicht löslich.

Phenylsenfölhydrazinbenzoësäure $C_{14}H_{13}N_3SO_2 = C_6H_5.NH.CS.NH.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von Hydrazinbenzoësäure mit (1 Mol.) Phenylsenföl (RODER, *A.* 236, 173). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 204 bis 205° unter Gasentwickelung.

Hydrazinbenzoëbrenztraubensäure $C_{10}H_{10}N_2O_4 + H_2O = CH_3.C(CO_2H):N.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen der schwachsalzsauren Lösungen von Hydrazinbenzoësäure und Brenztraubensäure (RODER, *A.* 236, 167). — Wetzsteinartige Krystalle (aus Eisessig). Wird bei 210° wasserfrei und schmilzt dann bei 206—208°, unter Entwickelung von CO_2. Fast unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn. Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol und Eisessig.

Diäthylester $C_{14}H_{18}N_2O_4 = C_{10}H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 1 Thl. Säure mit 9 Thln. absolutem Alkohol uud 1 Thl. Vitriolöl (RODER). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol. Geht beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ in Indoldicarbonsäureester über.

Acetonhydrazinbenzoësäure $C_{10}H_{12}N_2O_2 = (CH_3)_2.C:N.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Man löst salzsaure Hydrazinbenzoësäure in acetonhaltigem, heifsem Wasser und setzt Natriumacetat oder (1 Mol.) KOH hinzu (RODER, *A.* 236, 165). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in Aether und Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Reducirt, in der Hitze, FEHLING'sche

Lösung. Wird beim Erwärmen mit Mineralsäuren und auch bei längerem Kochen mit Wasser in Hydrazinbenzoësäure und Aceton zerlegt.

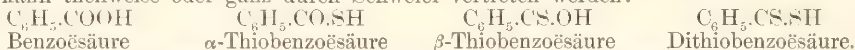
Aethylester $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_{10}H_{11}N_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. Säure mit 10 Thln. Alkohol und 1 Thl. Vitriolöl (RODER). — Schmelzp.: 90—91°. Destillirt im Vakuum unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, viel schwerer in Benzol und Ligroïn.

Phenylglykosazoncarbonsäure $C_{20}H_{22}N_4O_8$. *Bildung.* Bei $1^1/_2$stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Thl. salzsaurer Hydrazinbenzoësäure mit 10 Thln. H_2O, 1 Thl. Traubenzucker und $1^1/_2$ Thln. Natriumacetat (RODER, *A.* 236, 172). $2NH_2.NH.C_6H_4.CO_2H + C_6H_{12}O_6 = C_{20}H_{22}N_4O_8 + 2H_2O + H_2$. — Schmilzt bei 206—208° unter Gasentwickelung. Fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in heiſsem Alkohol, leicht in heiſsem Eisessig und in Alkalien.

Benzylidenhydrazinsäure $C_{14}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CH:N.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heiſsen, eisessigsauren Lösung von Hydrazinbenzoësäure mit Benzaldehyd (RODER, *A.* 236, 171). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 170 bis 172°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

3. p-Hydrazinbenzoësäure. *Darstellung.* Man übergieſst 7 Thle. fein zerriebene salzsaure p-Amidobenzoësaure mit 5 Thln. HCl (spec. Gew. = 1,19) und 30 Thln. Wasser und setzt dem gut gekühlten Gemisch allmählich (1 Mol.) $NaNO_2$ hinzu. Die Flüssigkeit wird sofort in eine kalte, gesättigte Lösung von (etwas mehr als 2 Mol.) Na_2SO_3 eingetragen, die hellgelb gewordene Flüssigkeit mit Essigsäure angesäuert und dann mit Zinkstaub versetzt. Man erwärmt gelinde, bis die Lösung farblos geworden ist, und leitet dann in das gut gekühlte Filtrat Salzsäuregas. Die gefällte salzsaure Hydrazinbenzoësäure wird mit kaltem Wasser gewaschen, aus heiſsem Wasser umkrystallisirt, dann mit Natronlauge übersättigt und mit Essigsäure versetzt (FISCHER, A. 212, 337). — Feine Nadeln oder Platten (aus Wasser). Schmilzt unter lebhaftem Aufschäumen bei 220—225°, dabei zum Theil in CO_2 und Phenylhydrazin zerfallend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heiſsem. — $C_7H_8N_2O_2.HCl$ (bei 100°). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heiſsem.

Schwefelhaltige Derivate der Benzoësäure. Der Sauerstoff in der Benzoësäure kann theilweise oder ganz durch Schwefel vertreten werden:



$C_6H_5.COOH$	$C_6H_5.CO.SH$	$C_6H_5.CS.OH$	$C_6H_5.CS.SH$
Benzoësäure	α-Thiobenzoësäure	β-Thiobenzoësäure	Dithiobenzoësäure.

In der Fettsäurereihe sind bisher nur die der α-Thiobenzoësäure entsprechenden Derivate bekannt. Sie zeigen in Bildungsweise und Verhalten eine vollkommene Uebereinstimmung mit der α-Thiobenzoësäure.

Ganz wie die α-Thiosäuren sich durch die Einwirkung von Säurechloriden auf KSH darstellen lassen, gewinnt man die Dithiosäure $C_7H_6S_2$ durch Behandeln des Trichlorids $C_6H_5.CCl_3$ mit Schwefelkalium: $C_6H_5.CCl_3 + 2K_2S = C_6H_5.CS_2K + 3KCl$. Die β-Thiobenzoësäure ist bisher nur durch Oxydation ihres Aldehyds $C_6H_5.CHS$ erhalten worden.

Sehr leicht entsteht das Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$ durch direktes Anlagern von H_2S an Benzonitril. Die Alkylderivate des Thiobenzamids (z. B. $C_6H_5.CS.NH.C_6H_5$) werden bei vielen Reaktionen gebildet (vgl. Thiacetanilid).

Der Sauerstoff der α-Thiobenzoësäure kann durch den zweiwerthigen Imidrest NH ersetzt werden. Die so gebildeten Thioimidsäuren [z. B. $C_6H_5.C(NH).SH$] sind im freien Zustande nicht existenzfähig. Man kennt nur ihre Ester, welche durch direkte Addition von Alkyljodiden u. s. w. an Thiamide gebildet werden:



$$C_6H_5.CS.NH_2 + C_2H_5J = C_6H_5.C(NH).SC_2H_5.HJ$$

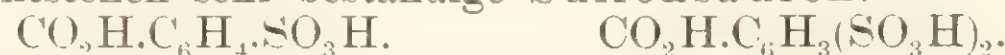
oder durch Behandeln eines Gemenges von Säurenitril und Mercaptan mit Salzsäuregas:



$$C_6H_5.CN + C_2H_5.SH + HCl = C_6H_5.C(NH).SC_2H_5.HCl.$$

In beiden Fällen entstehen Salze der (basischen) Thioimidsäureester. Die freien Thioester sind sehr unbeständig und zerfallen leicht in Säurenitril und Mercaptane.

Die Benzoësäure vermag sich (wie die gesättigten) Fettsäuren mit 1 und 2 Mol. SO_3 zu verbinden. Es entstehen sehr beständige Sulfonsäuren:



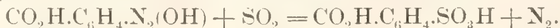
$$CO_2H.C_6H_4.SO_3H. \qquad CO_2H.C_6H_3(SO_3H)_2.$$

Dieselben Säuren können auch durch Oxydation von Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe dargestellt werden:



$$CH_3.C_6H_4.SO_3H + O_3 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H + H_2O$$

oder durch Behandeln der Diazoderivate der Amidobenzoësäure mit alkoholischer schwefliger Säure:



$$CO_2H.C_6H_4.N_2(OH) + SO_2 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H + N_2.$$

Von der Sulfobenzoësäure existiren natürlich drei isomere Formen. Das direkte Produkt der Einwirkung von SO_3 auf Benzoësäure ist jedenfalls ein m-Derivat.

Thiobenzoësäuren C_7H_6OS. 1. a-Thiobenzoësäure $C_6H_5.CO.SH$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium; beim Kochen von Phenylbenzoat oder von Benzoësäureanhydrid mit alkoholischem KHS (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* 1868, 353). — Schweflig riechendes Oel; erstarrt im Schnee und schmilzt dann gegen 24°. Mit Wasserdämpfen flüchtig; zersetzt sich bei der Destillation für sich. Unlöslich in Wasser; in allen Verhältnissen löslich in Alkohol, Aether und CS_2. Diese Lösungen scheiden, beim Stehen an der Luft, Krystalle von Benzoyldisulfid $(C_7H_5O)_2S_2$ aus. Derselbe Körper bildet sich (neben Benzoësäure) bei der Oxydation von Thiobenzoësäure mit Salpetersäure; ebenso bei der Einwirkung von Jod auf das Kaliumsalz oder beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes mit Eisenchlorid. Eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Kupfervitriol einen grünlichgelben Niederschlag, der nach einiger Zeit Benzoyldisulfid enthält. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes einen violettbraunen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb wird. — $K.C_7H_5OS$. Gelbliche Tafeln und Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heifsem, absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 220°). Blättchen, sehr leicht löslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A}_2$. Weifser Niederschlag, schwärzt sich beim Erwärmen. Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Gelblich weifser Niederschlag.

Aethylester $C_9H_{10}SO = C_7H_5OS.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf, mit Aether übergossenes, Bleimercaptid $Pb(C_2H_5S)_2$ (TÜTSCHEW, *J.* 1863, 483). Aus Phenylbenzoat und Natriummercaptid (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 471). — Gelbes, schweres, nach Mercaptan riechendes Oel. Siedep.: 242—243°. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Mercaptan und Benzoësäure, und durch alkoholisches KHS in Mercaptan und Thiobenzoësäure. Bei der Oxydation durch Salpetersäure entstehen Benzoësäure und Aethylsulfonsäure $C_2H_5.SO_3H$ (E., L., M.); wie die Salpetersäure wirkt auch Uebermangansäure (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 463).

Isoamylester $C_{12}H_{16}SO = C_7H_5O.S.C_5H_{11}$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 271° (E., L., M.).

Phenylester $C_{13}H_{10}SO = C_7H_5OS.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Thiophenol mit Benzoylchlorid (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1635). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). Schmelzp.: 56°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2. Zerfällt, beim Verseifen mit Kali, in Thiophenol und Benzoësäure. Trockenes Chlor erzeugt C_7H_5OCl, p-$C_6H_4Cl_2$ und Chlorschwefel; mit feuchtem Chlor erhält man Benzoësäure, Benzolsulfonsäurechlorid (resp. Säure) und HCl.

α-Dinitrophenylester $C_{13}H_8N_2SO_5 = C_6H_5.CO.S.C_6H_3(NO_2)_2$. *Bildung.* Aus α-Dinitrophenol (oder α-Chlor-m-Dinitrobenzol), alkoholischem Kaliumsulfhydrat und Benzoylchlorid (WILLGERODT, *B.* 18, 328). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Schwer löslich in kochendem Eisessig und siedendem Ligroïn, leichter in heifsem Alkohol, leicht in Aether, Aceton, CS_2 und Benzol. Wird durch alkoholisches Kali leicht in Benzoësäure und α-Dinitrophenol zerlegt.

Benzylester $C_{14}H_{12}SO = C_7H_5O.S.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Benzylmercaptan und Benzoylchlorid (OTTO, LÜDERS, *B.* 13, 1285). — Asymmetrische Krystalle. Schmelzp.: 39,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und heifsem Eisessig. Wird von alkoholischem Kali leicht in Benzylmercaptan und Benzoësäure gespalten. Mit $KMnO_4$ entstehen Benzoësäure und Benzylsulfonsäure.

p-Tolylester $C_{14}H_{12}SO = C_7H_5O.S.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Thiokresol und Benzoylchlorid (SCHILLER, OTTO). — Grofse Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Reichlich löslich in Benzol, Aether und CS_2.

Anhydrid (Benzoylsulfid) $C_{14}H_{10}SO_2 = (C_7H_5O)_2S$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf thiobenzoësaures Kalium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW, *Z.* 1868, 357). — Grofse Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 48°. Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien, leicht in Aether. Zersetzt sich bei der Destillation. Löst sich leicht beim Erwärmen mit Ammoniak, unter Bildung von Benzamid und Thiobenzoësäure. Mit alkoholischem Aetzkali entstehen Benzoësäure und Thiobenzoësäure, mit alkoholischem KHS nur Thiobenzoësäure.

Benzoyldisulfid $C_{14}H_{10}S_2O_2 = (C_7H_5O)_2S_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation einer Lösung von Thiobenzoësäure an der Luft (CLOËZ, *A.* 115, 27); beim Versetzen einer Lösung von thiobenzoësaurem Kalium mit Jod, Eisenchlorid oder Kupfervitriol (ENGELHARDT, LATSCHINOW, MALYSCHEW). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelblei; wendet man, statt des trockenen, mit Aether vermischtes Schwefelblei an, so wird daneben noch Thiobenzoësäureanhydrid gebildet (E., L., M.). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkoholische Lösung von KHS (?) (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 4, 59). Beim Erhitzen von

Benzoësäureanhydrid in einem Strome trockenen Schwefelwasserstoffes auf 130° (MOSLING, *A.* 118, 304). — Große Prismen oder sechsseitige Tafeln (aus CS_2). Schmilzt bei 138° und nimmt einige Grade höher eine violettrothe Farbe an (E., L., M.). Unlöslich in Wasser und in wässerigem Ammoniak. Ziemlich leicht löslich in kochendem Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol. Salpetersäure und wässerige Kalilauge sind ohne Wirkung. Mit alkoholischem Kali entstehen Benzoësäure und Thiobenzoësäure, mit alkoholischem KHS nur Thiobenzoësäure.

Thiobenzoylarsen $C_{21}H_{15}S_3O_3As = As(S.CO.C_6H_5)_3$. *Bildung.* Bei sehr langsamem Erwärmen von As_2S_3 mit Benzoylchlorid (RAYMANN, *Bl.* 47, 896). $As_2S_3 + 3C_7H_5OCl = C_{21}H_{15}S_3O_3As + AsCl_3$. Man zieht das Produkt mit Alkohol oder CS_2 aus. — Rosenrothe Nadeln. Schmelzp.: 178—179°. Löst sich unzersetzt in kaltem NH_3; in dieser Lösung bewirkt $HgCl_2$ einem Niederschlag von α-Thiobenzoat $Hg(S.CO.C_6H_5)_2$. Bei längerem Stehen der ammoniakalischen Lösung entsteht As_2S_3. Beim Erwärmen mit Anilin erfolgt Zerlegung nach der Gleichung: $2C_{21}H_{15}S_3O_3As + 6C_6H_5.NH_2 = As_2S_3 + 3H_2S + 6C_7H_5O.NH.C_6H_5$.

2. β-Thiobenzoësäure $C_6H_5.CS.OH + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von γ-Benzylidensulfid $C_6H_5.CHS$ (Produkt der Einwirkung von Benzylidenchlorid auf KHS — siehe Bittermandelöl) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). Daneben werden Schwefelsäure und viel Benzoësäure erzeugt (FLEISCHER, *A.* 140, 236). Man neutralisirt das Reaktionsprodukt mit Soda, dampft ein und versetzt die koncentrirte Lösung mit Salzsäure, so lange noch ein gelblicher Niederschlag entsteht. Derselbe wird anhaltend im Kohlensäurestrome auf 160° erhitzt und wiederholt mit wenig Wasser auf dem Wasserbade zur Trockene verdunstet. Schließlich krystallisirt man aus Wasser um. — Setzt sich aus der heißen, wässerigen Lösung als gelbliches, krystallinisches Pulver ab. Krystallisirt aus Weingeist oder Benzol in Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 110°. Leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol. Ist in heißem Wasser leichter löslich als Benzoësäure. — $Ba(C_7H_5SO)_2 + 4H_2O$. Kleine Warzen, leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol fällbar.

Thiobenzamid $C_6H_5.CS.NH_2$, — **Thiobenzanilide** u. s. w. — s. Dithiobenzoësäure.

Dithiobenzoësäure $C_7H_6S_2 = C_6H_5.CS.SH$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Benzoylchlorid mit trockenem Schwefelblei. Leichter gewinnt man die Säure durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium mit etwas weniger als der theoretischen Menge Benzotrichlorid $C_6H_5.CCl_3$ (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 456; vgl. FLEISCHER, *A.* 140, 240). Das Schwefelkalium muss mit sehr viel Alkohol verdünnt sein, damit kein zu starkes Erwärmen eintritt. Man filtrirt vom KCl ab, versetzt die Lösung mit Wasser, filtrirt abermals und fällt nun mit Bleizucker zunächst Schwefelblei und dann rothes dithiobenzoësaures Blei. Letzteres wird aus kochendem Xylol umkrystallisirt. Entsteht auch bei der Einwirkung von (mindestens 7 Mol.) KHS, in koncentrirter, alkoholischer Lösung auf Benzylidenchlorid (KLINGER, *B.* 15, 862). $3C_6H_5.CHCl_2 + 3KHS = K.C_7H_5S_2 + (C_6H_5.CH_2)_2S_2 + 2KCl + H_2S$. — Die freie Säure gewinnt man aus dem Bleisalze mit Salzsäure. Sie ist ein schweres, dunkelviolettrothes, leicht zersetzbares Oel. Sie löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether. Die verdünnte, ätherische Lösung ist carminroth. — Die freie Säure wandelt sich an der Luft in ein Harz um, von der Formel $C_{14}H_{10}S_3$ bis $C_{14}H_{10}S_4$. Dieses Harz ist unlöslich in verdünnten Alkalien, Alkohol und Aether. Es löst sich leicht in CS_2. Beim Kochen mit alkoholischem Aetzkali werden K_2S und Kaliumbenzoat gebildet. Salpetersäure oxydirt das Harz zu Schwefelsäure und Benzoësäure. — $Hg(C_7H_5S_2)_2$. Bräunlichgelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Krystallisirt aus Alkohol in röthlichgoldgelben Blättchen. — $Pb(C_7H_5S_2)_2$. Mennigrother Niederschlag. Krystallisirt aus kochendem Xylol in feinen, rothen Nadeln. Beim Behandeln mit Schwefelammonium u. s. w. erhält man das Ammoniaksalz u. s. w. — $Ag.C_7H_5S_2$. Rothbrauner Niederschlag.

Amid (Thiobenzamid) $C_7H_7NS = C_6H_5.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine, mit etwas Ammoniak versetzte, alkoholische Lösung von Benzonitril (CAHOURS, *J.* 1847/48, 595). — Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 115—116° (BERNTHSEN, *B.* 10, 1241). Zerfällt durch Quecksilberoxyd in Benzonitril, HgS und Wasser. Alkoholisches Jod erzeugt den Körper $C_{14}H_{10}N_2S$. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische, durch Essigsäure neutral gehaltene, Lösung von Thiobenzamid entstehen: amorphes und krystallisirtes β-Benzylidensulfid C_7H_6S (Schmelzp.: 225°), NH_3, H_2S, Benzylamin, wenig Benzonitril und Bittermandelöl und andere Körper (KLINGER, *A.* 192, 48). Durch Zink und Salzsäure wird Thiobenzamid, in alkoholischer Lösung, zu Benzylamin reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf 130°, Trimethylsulfinjodid und Benzoësäuremethylester (WOLLNER, *J. pr.* [2] 29, 131). Verbindet sich mit Chloral. Beim Erhitzen mit Hydroxylamin entsteht Benzenylamidoxim $C_6H_5.C(N.OH).NH_2$.

Chloralthiobenzamid $C_9H_8Cl_3NSO = C_7H_9NS.C_2HCl_3O = CCl_3.CH(OH).NH.CS.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Bei ¼ stündigem Erwärmen eines äquivalenten Gemisches von Chloral und Thiobenzamid (SPICA, *G.* 16, 182). — Seideglänzende Blättchen. Schmilzt bei 104° zu einer braunrothen Flüssigkeit. Riecht knoblauchartig. Wenig löslich in Wasser, reichlich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol.

Verbindung $C_{14}H_{10}N_2S = S<\begin{matrix} C_6H_5.C:N \\ | \\ C_6H_5.C:N \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thiobenzamid mit einer alkoholischen Jodlösung (HOFMANN, *B.* 2, 646). $2C_7H_7NS + 4J = C_{14}H_{10}N_2S + 4HJ + S$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Sehr beständig. Wird beim Erhitzen mit mäfsig starker Salpetersäure, im Rohr auf 150°, nicht zersetzt. Bei sehr langem Kochen mit Kali werden Ammoniak und Benzoësäure gebildet. Wird, in alkoholischer Lösung, von Zink und Salzsäure übergeführt in die

Base $C_{14}H_{14}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.NH \\ C_6H_5.CH.NH \end{matrix}$ (?) (isomer mit Aethenyldiphenylamidin S. 258). $C_{14}H_{10}N_2S + 6H = C_{14}H_{14}N_2 + H_2S$. Bei dieser Reduktion entstehen zugleich Benzol und Benzonitril (WANSTRAT, *B.* 6, 335). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 71°. Löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung reagirt deutlich alkalisch. Verkohlt beim Erhitzen mit koncentrirter Schwefelsäure, unter Entwickelung von SO_2. — $C_{14}H_{14}N_2.HCl$ (bei 100°). — $(C_{14}H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Thiobenzanilid $C_{13}H_{11}NS = C_6H_5.CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiobenzamid, NH_3 und Anilin, beim Ueberleiten von H_2S bei 130° über Benzenylphenylamidin $C_6H_5.C(NH).NH.C_6H_5$; ebenso aus Benzenyldiphenylamidin $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5)$ und H_2S bei 100°; beim Erhitzen von Benzenylphenylamidin mit CS_2 auf 100—120°. $C_6H_5.C(NH).NH(C_6H_5) + CS_2 = C_6H_5.CS.NH(C_6H_5) + CNSH$. Aus Benzenyldiphenylamidin und CS_2 bei 130—140° (BERNTHSEN, *A.* 192, 31). $C_6H_5.C(N.C_6H_5).NH(C_6H_5) + CS_2 = C_6H_5.CS.NH.C_6H_5 + C_6H_5.N.CS$ (Phenylsenföl). Beim Einleiten von H_2S in eine Benzollösung von Benzanilidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$ (LEO, *B.* 10, 2133). Aus Benzanilid und P_2S_5 (BERNTHSEN, *B.* 11, 503). — *Darstellung.* Man erwärmt vorsichtig 1 Thl. Benzanilid mit ½ Thle. P_2S_5, zieht die Masse mit warmem Alkohol aus, giebt Natronlauge zur Lösung, giefst in Wasser aus und fällt mit HCl (BERNTHSEN). — Gelbe, dünne Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 97,5—98,5° (B.). Fast unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in verdünnter Kalilauge und daraus durch Säuren fällbar; sehr leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Aether. Geht beim Erhitzen mit trockenem Bleioxyd oder mit alkoholischem Kali auf 150° in Benzanilid über. Giebt, beim Schmelzen mit salzsaurem Anilin, Benzenyldiphenylamidin. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in H_2S und Benzoësäure. Jod ist ohne Wirkung auf Thiobenzanilid (LEO). Bei der trockenen Destillation von Thiobenzanilid entweicht H_2S, und es destillirt Benzenylamidothiophenol $C_{13}H_9NS$ über. Dieser Körper entsteht auch beim Behandeln von Thiobenzanilid mit einer alkoholischen Lösung von rothem Blutlaugensalz. Beim Kochen von Thiobenzanilid mit Hydroxylamin wird Benzenylanilidoxim $C_6H_5.C(N.OH).NH.C_6H_5$ gebildet.

Diphenylthiobenzamid $C_{19}H_{15}NS = C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Thiobenzamid, NH_3 und Diphenylamin, beim Erhitzen von Benzenylisodiphenylamidin im Schwefelwasserstoffstrome auf 130—135°: $C_6H_5.C(NH).N(C_6H_5)_2 + H_2S = C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2 + NH_3$; aus Benzenylisodiphenylamidin und CS_2 bei 130—140°. $C_6H_5.C(NH).N(C_6H_5)_2 + CS_2 = C_6H_5.CS.N(C_6H_5)_2 + CNSH$ (BERNTHSEN, *A.* 192, 37). — Dunkelgelbe, trikline Krystalle (aus einem Gemische von Alkohol und Benzol). Schmelzp. 150—151°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird von Jod oder Quecksilberoxyd nicht angegriffen. Sie giebt mit $HgCl_2$ einen weifsen, mit $PtCl_4$, nach einiger Zeit, einen gelben Niederschlag.

Thiobenztoluid $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5.CS.NH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine Benzollösung des Chlorids von Benztoluid (aus Benztoluid und PCl_5) (LEO, *B.* 10, 2134). Aus CS_2 und Benzenyltolylamidin $C_6H_5.C(NH).NH(C_7H_7)$ (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1759). — Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 128—129°.

Thiobenzoylnaphtalid $C_{17}H_{13}NS = C_6H_5.CS.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus Benzenylnaphtylamidin und CS_2 bei 100° (BERNTHSEN, TROMPETTER, *B.* 11, 1760). — Kleine gelbe Blättchen. Schmelzp.: 147,5°. Giebt bei der Reduktion Benzylnaphtylamin.

α-Naphtalid $C_6H_5.CS.NH.C_{10}H_7$. *Bildung.* Durch Schmelzen von 2 g α-Benzoylnaphtalid mit 1 g P_2S_5 (JACOBSON, *B.* 20, 1897).

Imidothiobenzäthyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5.C(NH).S.C_2H_5$. *Bildung.* Das salzsaure Salz entsteht aus Benzonitril, Mercaptan und HCl; das jodwasserstoffsaure Salz aus Thiobenzamid und $C_2H_5.J$ (BERNTHSEN, *A.* 197, 348). — Der freie Aether, aus den

Salzen mit Natron abgeschieden, ist ölig. Zerfällt leicht in Benzonitril und Mercaptan. $C_9H_{11}NS = C_6H_5.CN + C_2H_5.SH$. Die alkoholische Lösung desselben giebt mit Metallsalzen ($CuSO_4$, $HgCl_2$...) Niederschläge. — $C_9H_{11}NS.HCl$. *Bildung.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemenge von $C_6H_5.CN$ und $C_2H_5.SH$. — Kurze, dicke Prismen. Zersetzt sich schon unter dem Schmelzpunkte (188°). Sehr leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. — $(C_9H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. — $C_9H_{11}NS.HJ$. *Bildung.* Aus Thiobenzamid und C_2H_5J bei 100°. — Monokline Prismen. Schmelzp.: 142°.

Isoamyläther $C_{12}H_{17}NS = C_6H_5.C(NH).SC_5H_{11}$. *Bildung.* Leitet man Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Aequivalente Benzonitril und Isoamylmercaptan, so scheiden sich sehr bald Krystalle der Verbindung $C_6H_5.C(NH).SC_5H_{11}.HCl$ ab. Natronlauge fällt daraus die freie Base als eine leicht bewegliche Flüssigkeit (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1825).

Benzyläther $C_{14}H_{13}NS = C_6H_5.C(NH).S.C_7H_7$. Das salzsaure Salz $C_{14}H_{13}NS.HCl$ entsteht aus Thiobenzamid und Benzylchlorid oder aus Benzonitril, Benzylmercaptan und HCl (BERNTHSEN, *A.* 197, 350). — Tafeln. Schmelzp.: 181°. Der freie Aether ist weniger beständig als der Aethyläther.

p-Chlordithiobenzoësäure $C_6H_4Cl.CS_2H$. *Bildung.* Aus p-Chlorbenzotrichlorid $C_6H_4Cl.CCl_3$ und alkoholischem Schwefelkalium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 459). — Die freie Säure wird als ein violettrothes Oel gefällt. — $Hg(C_7H_4ClS_2)_2$. Bräunlichgelber Niederschlag. Krystallisirt aus kochendem Alkohol in kleinen, grünlich goldglänzenden Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$. Mennigrother Niederschlag. Krystallisirt aus Benzol oder CS_2 in feinen, rothen Nadeln.

Amidothiobenzamide $C_7H_8N_2S = NH_2.C_6H_4.CS.NH_2$. 1. m-Amidothiobenzamid. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzonitril mit Schwefelammonium (HOFMANN, *J.* 1860, 353). Aus m-Amidobenzonitril und $(NH_4)_2S$ (HOFMANN, *B.* 1, 197). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sicht mit Säuren. Zerfällt wenige Grade über 100° in H_2S und Amidobenzonitril.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Amidothiobenzamid mit alkoholischer Jodlösung, so entsteht die Verbindung $C_{14}H_{12}N_2S = \begin{matrix} C_6H_4(NH_2).C = N \\ >S \mid \\ C_6H_4(NH_2).C = N \end{matrix}$ (WANSTRAT, *B.* 6, 333). $2C_7H_8N_2S + 4J = C_{14}H_{12}N_2S + 4HJ + S$. — Der Körper krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln. Schmelzp.: 128—129°. Er löst sich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol. Schwache Base. — $C_{14}H_{12}N_2S.2HCl.PtCl_4$.

2. p-Amidothiobenzamid. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzonitril und koncentrirtem Schwefelammonium (ENGLER, *A.* 149, 299). — Krystalle. Schmelzp.: 170°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Sulfobenzoësäuren $C_7H_6SO_5 = CO_2H.C_6H_4.SO_3H$. 1. o-Sulfobenzoësäure. *Bildung.* Entsteht, neben dem Anhydrid der Sulfaminbenzoësäure, bei der Oxydation von o-Toluolsulfonsäureamid $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH_2$ mit Chamäleonlösung. Aus dem Anhydrid der Sulfaminbenzoësäure gewinnt man die Säure durch Erhitzen desselben mit koncentrirter HCl, im Rohr, auf 150° (FAHLBERG, REMSEN, *B.* 12, 473). Beim Kochen der Diazo-o-Amidobenzoësäure mit alkoholischer schwefliger Säure (WIESINGER, *B.* 12, 1349). — Grofse, monokline Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Nicht zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali glatt in Salicylsäure über. Das Kaliumsalz liefert mit PCl_5 ein Chlorid, aus welchem NH_3 Sulfaminbenzoësäure erzeugt. Beim Erwärmen der Säure mit Resorcin und etwas Vitriolöl entsteht ein dem Phtaleïn ähnlicher Körper (REMSEN, *Am.* 6, 180). — $K.C_7H_5SO_5$. Grofse, monokline Tafeln. — $Ba(C_7H_5SO_5)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. In Wasser weniger löslich als das neutrale Salz (F., R.). Hält $2H_2O$ (W.).

o-**Sulfaminbenzoësäure** $C_7H_7NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von je 3 g o-Toluolsulfamid $NH_2.SO_2.C_6H_4.CH_3$ mit 75 g rothem Blutlaugensalz, 300 g H_2O und 30 g KOH (NOYES, *Am.* 8, 178). Man scheidet, durch Abdampfen, einen Theil des gebildeten gelben Blutlaugensalzes aus, fügt dann soviel verdünnte H_2SO_4 hinzu, dass alles Kali in $KHCO_3$ umgewandelt wird, filtrirt, säuert das Filtrat stark mit H_2SO_4 an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und bindet den Rückstand an Baryt. Das Baryumsalz wird mit Alkohol gewaschen, aus Wasser umkrystallisirt und durch HCl zerlegt. Hierbei scheidet sich aber auch zuweilen das in Wasser schwerer lösliche Anhydrid der o-Sulfaminbenzoësäure aus. — Feine Nadeln oder (bei langsamem Ausscheiden) grofse, durchsichtige Prismen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 165—167° und bei langsamem Erhitzen bei 153—155°, dabei theilweise in das Anhydrid übergehend; bei 180° ist diese Umwandlung eine vollständige. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmeckt nicht süfs.

o-Sulfaminbenzoësaure Salze (FAHLBERG, REMSEN). — $Mg(C_7H_6NSO_4)_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Lange, derbe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$ (NOYES). Dicke Nadeln. Verliert über Chlorcalcium $7H_2O$, den Rest bei 120°. Schmeckt nicht süfs. Krystallisirt aus sehr koncentrirten, heifsen Lösungen mit $2H_2O$ in dicken Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_6NSO_4$. Feine Nadeln. In H_2O viel leichter löslich als das Disilbersalz. — $Ag_2.C_7H_5NSO_4$. Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit $AgNO_3$ und NH_3. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen.

Aethylester $C_9H_{11}NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung des Anhydrides $C_6H_4\left\langle{CO \atop SO_2}\right\rangle NH$ (FAHLBERG, LIST, *B.* 20, 1601). Entsteht auch aus o-Sulfaminbenzoësäure, $C_2H_5.ONa$ und C_2H_5J (F., L.). — Lange Nadeln. Schmilzt bei 83°, dabei in Alkohol und das Anhydrid $C_7H_5NSO_3$ zerfallend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird schon durch kalte Kalilauge in Alkohol und das Anhydrid $C_7H_5NSO_3$ zerlegt. Dieselbe Spaltung erfolgt langsam beim Kochen mit Wasser, rasch beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren.

Anhydrid $C_7H_5NSO_3 = C_6H_4\left\langle{CO \atop SO_2}\right\rangle NH$. *Bildung.* Entsteht, neben o-Sulfobenzoësäure, bei der Oxydation von o-Toluolsulfamid $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH_2$ mit $KMnO_4$ (FAHLBERG, REMSEN, *B.* 12, 469). — *Darstellung.* Man digerirt je 10 g o-Toluolsulfamid mit 40 g $KMnO_4$, gelöst in 1 l Wasser, 8—10 Stunden lang auf dem Wasserbade, zerstört das freie Chamäleon durch Alkohol, dampft auf je 200 ccm ein und fällt mit Salzsäure. Das Anhydrid fällt aus, während saures o-sulfobenzoësaures Kalium gelöst bleibt (FAHLBERG, REMSEN). — Krystalle. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 220°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem und sehr leicht in Alkohol oder Aether. Schmeckt sehr süfs. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150°, leicht in NH_3 und o-Sulfobenzoësäure. PCl_5 wirkt nicht ein. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Salicylsäure gebildet. Geht, in Wasser gelöst, in Sulfaminbenzoësäure über. Die wässerige Lösung liefert, beim Neutralisiren mit Carbonaten, Salze jener Säure. Mineralsäuren scheiden aus den sulfaminbenzoësauren Salzen sofort wieder das Anhydrid aus. — $Na.C_7H_4NSO_3 + 2H_2O$. Grofse Tafeln. Aeufserst löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (FAHLBERG, LIST, B. 20, 1597). — $K.C_7H_4NSO_3 + H_2O$. Kleine Prismen. Aeufserst löslich in Wasser. Wird bei 120° wasserfrei (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 224). — $Ba(C_7H_4NSO_3)_2 + 4H_2O$ (NOYES, *Am.* 8, 180). Wird bei 125° wasserfrei. Hält $3H_2O$ (REMSEN, PALMER). Leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_4NSO_3$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser) (NOYES, *Am.* 8, 183). Schwer löslich in kochendem Wasser (R., P.).

Aethylderivat $C_9H_9NSO_3 = C_6H_4\left\langle{CO \atop SO_2}\right\rangle N.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem entwässerten Natriumsalz $C_7H_4NSO_3.Na$ und C_2H_5J bei 230° (FAHLBERG, LIST, *B.* 20, 1598). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 93—94°. Geschmacklos. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von konc. HCl bei 150° zerlegt in o-Sulfobenzoësäure und Aethylamin. Beim Kochen mit alkoholischen Kali entsteht Aethylsulfaminbenzoësäure $NH(C_2H_5).SO_2.C_6H_4.CO_2H$.

o-Aethylsulfaminbenzoësäure $C_9H_{11}NSO_4 = NH(C_2H_5).SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen des Aethylderivates $C_6H_4\left\langle{CO \atop SO_2}\right\rangle N.C_2H_5$ (s. o.) mit alkoholischem Kali (FAHLBERG, LIST, *B.* 20, 1599). — Nadeln. Erweicht bei 102° und ist bei 116° völlig geschmolzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Na_2.C_9H_9NSO_4$. Nadeln. — $K_2.C_9H_9NSO_4$. Perlmutterglänzende Blättchen. Aeufserst löslich in Wasser. — $Cu(C_9H_{10}NSO_4)_2 + 2H_2O$. Dunkelgrüne Prismen, schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_9H_{10}NSO_4$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

2. m-Sulfobenzoësäure. *Bildung.* Aus Benzoësäure und Schwefelsäureanhydrid (MITSCHERLICH, *P.* 32, 227), neben etwas p-Säure (REMSEN). Aus Silbersulfat und Benzoylchlorid bei 140—150° (KÄMMERER, CARIUS, *A.* 131, 155; ADOR, OPPENHEIM, *B.* 3, 738; KÄMMERER, *B.* 4, 219). Beim Erwärmen von Benzoylchlorid mit Vitriolöl (OPPENHEIM, *B.* 3, 736). Beim Behandeln von m-Diazoamidobensoësäure mit einer alkoholischen Lösung von SO_2 (WIESINGER, VOLLBRECHT, *B.* 10, 1715). — *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von überschüssigem Schwefelsäureanhydrid in vorher geschmolzene und zerriebene Benzoësäure, bis keine Stücke freier Säure bemerkbar sind. Man braucht dabei nicht abzukühlen. Die dickliche Masse wird in kaltes Wasser getropft, etwa gefällte Benzoësäure abfiltrirt und das Filtrat mit Kalkmilch gesättigt. Man koncentirt die Lösung und fällt mit K_2CO_3. Das Kaliumsalz wird aus Wasser umkrystallisirt (BARTH, *A.* 148, 33). — Nach

MITSCHERLICH neutralisirt man die rohe Säure mit Baryt und versetzt das neutrale Baryumsalz mit (1 Mol.) Salzsäure. Es krystallisirt dann das schwerer lösliche saure Baryumsalz aus. — OPPENHEIM empfiehlt, koncentrirte Schwefelsäure in überschüssiges Benzoylchlorid zu gießen, zu erwärmen und dann das freie Benzoylchlorid im CO_2-Strome abzudestilliren. Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. — Zerfließliche Krystalle. Wird von koncentrirter Salpetersäure nicht angegriffen; mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrosulfobenzoësäure. Beim Schmelzen mit Kali entsteht m-Oxybenzoësäure. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Isophtalsäure gebildet. Liefert mit 1 Mol. PCl_5 das Chlorid $C_7H_5SO_4.Cl$ und mit 2 Mol. PCl_5 das Chlorid $C_7H_4SO_3Cl_2$.

Salze: FEHLING, *A.* 27, 322. — Die sauren Salze sind meist weniger löslich in Wasser als die neutralen. — $Na.C_7H_5SO_5 + 2H_2O$ (WIESINGER, VOLLBRECHT). Trikline Krystalle (WICKEL, *J.* 1884, 464). — $K.C_7H_5SO_5 + 2^1/_2H_2O$ und $+ 5H_2O$ (OTTO, *A.* 122, 155). — $Ba(C_7H_5SO_5)_2 + 3H_2O$. Monokline Säulen oder Tafeln. Löslich in 20 Thln. Wasser von 20° (MITSCHERLICH); leichter löslich in Alkohol (OTTO). — $Ba.C_7H_4SO_5 + 3H_2O$ (KÄMMERER, CARIUS; OPPENHEIM). Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser (F.). — $Pb.C_7H_4SO_5 + 2H_2O$. Eine kochend gesättigte, wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten (F.). — $Ag.C_7H_5SO_5$ (über H_2SO_4 getrocknet). Kleine Warzen (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 50). — $Ag_2.C_7H_4SO_5 + H_2O$. Kleine, gelbliche Krystalle (F.).

Verbindungen von Sulfobenzoësäuresalzen mit Schwefelsäureestern (STENGEL, *A.* 218, 257). Analog der Sulfoessigsäure und Isäthionsäure bildet auch die Sulfobenzoësäure Additionsprodukte mit Schwefelsäureestern. Man erhält die entsprechenden Baryumsalze (der α-Reihe), wenn man neutrales sulfobenzoësaures Natrium mit 2 Mol. H_2SO_4 versetzt, die Lösung im Wasserbade verdunstet und den Rückstand mit absolutem Alkohol einige Tage lang schüttelt. Man filtrirt dann vom Natriumsulfat ab, destillirt das alkoholische Filtrat ab, verdünnt den Rückstand mit dem doppelten Volumen Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. — Beim Erhitzen mit Wasser, im zugeschmolzenen Rohr, zerfallen die Baryumsalze in $BaSO_4$, Alkohole und Sulfobenzoësäure. $[C_7H_4SO_5.Ba + (C_2H_5)_2SO_4] + 2H_2O = BaSO_4 + 2C_2H_6O + C_7H_6SO_5$.

Wie es scheint, existiren die obigen Doppelverbindungen in zwei isomeren Modifikationen; die (Baryum-) Salze der isomeren β-Reihe finden sich in den letzten Mutterlaugen von der Darstellung der Verbindungen der α-Reihe.

Verbindungen mit Dimethylsulfat. 1. α-Reihe $C_7H_4SO_5.Na_2 + (CH_3)_2SO_4$. — $Ba.C_7H_4SO_5 + (CH_3)_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$. Monokline Tafeln. Verliert alles Krystallwasser über H_2SO_4. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 34,1 Thl. Salz. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 107°, wohl aber bei 150°. — $Pb.C_7H_4SO_5 + (CH_3)_2SO_4$. Sehr leicht zersetzbar. — $Cu.C_7H_4SO_5 + (CH_3)_2SO_4 + H_2O$. Leicht löslich.

2. β-Reihe. $Ba.C_7H_4SO_5 + (CH_3)_2SO_4$. Unterscheidet sich dadurch von dem isomeren Salz der α-Reihe, dass es auch beim Umkrystallisiren aus Wasser ohne Krystallwasser krystallisirt (STENGEL).

Verbindungen mit Diäthylsulfat. Alle Salze, außer dem Baryumsalz, sind in Wasser sehr leicht löslich. — $Na_2.C_7H_4SO_5 + (C_2H_5)_2SO_4$. — $Ba.C_7H_4SO_5 + (C_2H_5)_2SO_4 + 3^1/_2H_2O$. Drusenförmig vereinigte, lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 20 Thle. und bei 21° 31 Thle. Salz. — $Pb.C_7H_4SO_5 + (C_2H_5)_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Kleine, seideglänzende Nadeln. Leicht zersetzbar. — $Cu.C_7H_4SO_5 + (C_2H_5)_2SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Hellblaue Blättchen.

Verbindung mit Dipropylsulfat $Ba.C_7H_4SO_5 + (C_3H_7)_2SO_4 + 7H_2O$. Glänzende Nadeln, die kein Wasser über H_2SO_4 verlieren. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 10,8 Thle. Salz (ST.).

Monoäthylester $C_9H_{10}SO_5 = SO_3H.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ oder $= (SO_3.C_2H_5).C_6H_4.CO_2H$. Man erhält das Ammoniaksalz beim Behandeln des Diäthylesters mit alkoholischem Ammoniak oder direkt aus Sulfobenzoësäurechlorid und alkoholischem Ammoniak (LIMPRICHT, USLAR). Zur Darstellung der freien Säure (und ihrer Salze) fällt man das Ammoniaksalz mit Platinchlorid und befreit das Filtrat durch H_2S vom Platin. — Der Monoäthylester scheint zu krystallisiren. Alle Salze sind leicht löslich. Erwärmt man das Ammoniaksalz mit Kalkmilch oder Barytlösung, so tritt Spaltung in Alkohol und Sulfobenzoësäure ein. — $NH_4.C_7H_4SO_5(C_2H_5)$. Große trikline (KEFERSTEIN, *A.* 106, 385) Tafeln. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Bei der Destillation treten H_2O, SO_2, Benzonitril und Benzoësäure auf. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$ (?). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°). Kleine, rhombische Tafeln.

Diäthylester $C_{11}H_{14}SO_5 = C_7H_4SO_5.(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid $C_7H_4SO_3.Cl_2$ und absolutem Alkohol (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 252). — Syrup. Nicht destillirbar. In Wasser in jedem Verhältniss löslich. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Alkohol und Sulfobenzoësäure.

Sulfobenzoësäurechlorid $C_7H_4SO_3.Cl_2 = SO_2Cl.C_6H_4.COCl$. *Darstellung.* 1 Thl. bei 100° getrocknete Sulfobenzoësäure wird mit 2 Thln. PCl_5 erwärmt und das gebildete $POCl_3$ abdestillirt (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 250). — Gelblichbraunes, dickflüssiges Oel. Zerfällt bei der Destillation in SO_2 und m-Chlorbenzoylchlorid $C_6H_4Cl.COCl$. Wird von kaltem Wasser nur sehr langsam angegriffen. Zerfällt dabei zunächst in HCl und Sulfobenzoësäuresemichlorid. Alkoholisches Ammoniak erzeugt äthylsulfobenzoësaures Ammoniak; mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak entsteht Sulfobenzoësäureamid. Mit absolutem Alkohol erhält man Sulfobenzoësäureester. Beim Erhitzen mit PCl_5, auf 140—150° im Rohr, wird m-Chlorbenzoylchlorid gebildet (KÄMMERER, CARIUS, *A.* 131, 159). $C_7H_4SO_3.Cl_2 + PCl_5 = C_7H_4ClO.Cl + SOCl_2 + POCl_3$.

Sulfobenzoësäuresemichlorid $C_7H_5SO_4.Cl = SO_3H.C_6H_4.COCl = SO_2Cl.C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus 1 Mol. Sulfobenzoësäure und 1 Mol. PCl_5 oder bei längerem Stehen des Chlorids $C_7H_4SO_3.Cl_2$ mit Wasser (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 30). — Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Aether und daraus in Warzen krystallisirend. Löslich in kaltem Alkohol. Unlöslich in kaltem Wasser; zerfällt durch kochendes Wasser in HCl und Sulfobenzoësäure.

Benzoësulfobenzoësäureanhydrid $C_{14}H_{10}SO_6 = C_7H_5O.O.C_7H_4O(SO_3H)$ (?). *Bildung.* Ist das unmittelbare Produkt der Einwirkung von (2 Mol.) Benzoylchlorid auf Silbersulfat (KÄMMERER, CARIUS, *A.* 131, 162). — Amorphe, leicht schmelzbare Masse. Löslich in Aether. Wird von Wasser in Benzoësäure und Sulfobenzoësäure zerlegt. Setzt sich mit Benzoylchlorid um in Benzoësäureanhydrid und Sulfobenzoësäurechlorid.

Amid (Benzamidsulfonsäure?) $C_7H_7NSO_4 = NH_2.CO.C_6H_4.SO_3H$. *Bildung.* Beim Einleiten von Schwefelsäureanhydrid in kaltgehaltenes Benzonitril und Versetzen des Produktes mit Wasser (ENGELHARDT, *J.* 1858, 278). — Rhomboëdrische Krystalle oder Nadeln (aus Aether-Alkohol). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Reagirt sauer. Zerlegt Carbonate. — $Ca(C_7H_6NSO_4)_2$ (bei 130°). — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$.

m-Sulfaminbenzoësäure $C_7H_7NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Sulfobenzamid oder Sulfobenzoësäuremonoäthylesterammoniak mit koncentrirter Kalilauge auf 100° (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 36). Bei der Einwirkung von SO_3 auf Benzonitril und Behandeln des Produktes mit Wasser (ENGELHARDT, *A.* 108, 343). Bei der Oxydation von m-Toluolsulfamid $CH_3.C_6H_4.SO_2.NH_2$ mit $KMnO_4$, mit Chromsäuregemisch (PALMER, *Am.* 4, 143) oder mit rothem Blutlaugensalz und Kalilauge (NOYES, WALKER, *Am.* 8, 188). — Schuppen (aus heifsem Wasser). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 246—247° (NOYES, WALKER). Erhält man die Säure einige Zeit im Schmelzen und löst dann die Masse in Wasser, so hält die Lösung NH_3 und m-Sulfobenzoësäure. Kaum löslich in kaltem Wasser, mehr in Aether, leicht in Alkohol. — $Ca(C_7H_6NSO_4)_2$ (bei 123°) (E.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (L., U.). — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser (L., U.). — $Ag_2.C_7H_5NSO_4$ (N., W.). Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_9H_{11}NSO_4 = C_7H_6NSO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht aus dem Silbersalz und Aethyljodid oder beim Behandeln der Sulfaminbenzoësäure mit Alkohol und Salzsäure. Löst man Sulfobenzoësäurechlorid $C_7H_4SO_3.Cl_2$ in absolutem Alkohol, dampft im Wasserbade ein und löst den Rückstand in alkoholischem Ammoniak, so krystallisirt aus der Lösung zunächst Salmiak, dann Sulfaminbenzoësäureester und zuletzt äthylsulfobenzoësaures Ammoniak (LIMPRICHT, USLAR). — Monokline Krystalle (KEFERSTEIN, *A.* 106, 387). Leicht löslich in warmem Weingeist und Aether, weniger in kochendem Wasser.

Chlorid $NH_2.SO_2.C_6H_4.COCl$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Sulfaminbenzoësäure mit ($1\frac{1}{2}$ Mol.) PCl_5, zuletzt auf 150—200° (L., U.). — Bernsteingelbes Oel. Zerfällt bei der Destillation in m-Chlorbenzonitril, SO_2 u. s. w. Wird von Wasser in HCl und Sulfaminbenzoësäure zerlegt. Mit Ammoniak entsteht Sulfobenzamid.

Amid $C_7H_8N_2SO_3 + H_2O = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid $C_7H_4SO_3.Cl_2$ und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 253). — Krystallisirt aus absolutem Alkohol in wasserfreien, kleinen Krystallen. Das wasserhaltige Amid bildet kleine Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 100°; das wasserfreie Amid schmilzt bei 170°. Leicht löslich in heifsem Weingeist und in heifsem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. PCl_5 (1 Mol.) wirkt beim Erwärmen auf das Amid ein und erzeugt das Imidchlorid $C_7H_7ClN_2SO_2 = C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CCl:NH\\SO_2.NH_2\end{smallmatrix}$. — $C_7H_4SO_3(NH_2)_2 + PCl_5 = C_7H_7ClN_2SO_2 + POCl_3 + HCl$. Das Imidchlorid zerfällt bei der Destillation unter Bildung von m-Chlorbenzonitril. $C_7H_7ClN_2SO_2 = C_6H_4Cl.CN + SO_2 + NH_3$. Bei der Destillation des Imidchlorids mit PCl_5 entsteht ebenfalls m-Chlorbenzonitril und daneben

$POCl_3$ und Chlorschwefel. Wasser und Ammoniak entziehen dem Imidchlorid Salzsäure und erzeugen Sulfaminbenzonitril.

Sulfobenzanilid $C_{19}H_{16}N_2SO_3 = NH(C_6H_5).SO_2.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid $C_7H_4SO_3Cl_2$ und Anilin (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 102, 258). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in heifsem Weingeist und Aether, schwer in heifsem Wasser.

Sulfaminbenzonitril $C_7H_6N_2SO_2 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Siehe das Amid $NH_2.SO_2.C_6H_4.CO.NH_2$. — Dasselbe krystallisirt aus Alkohol. Schmelzp.: 151 bis 152° (WALLACH, HUTH, *B.* 9, 428). Es löst sich in Kali und wird beim Kochen damit in NH_3 und Sulfaminbenzoësäure gespalten (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 32).

Isomere Sulfaminbenzoësäuren. Erwärmt man Sulfaminbenzoësäure mit 1 Mol. PCl_5 und destillirt das gebildete Phosphoroxychlorid ab, so hinterbleibt ein Rückstand, aus dem Aether Sulfobenzoësäuresemichlorid auszieht und eine isomere, amorphe Sulfaminbenzoësäure hinterlässt (LIMPRICHT, USLAR).

Die amorphe Sulfaminbenzoësäure ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie zerlegt Carbonate, bildet aber nur amorphe Salze. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° geht sie wieder in gewöhnliche Sulfaminbenzoësäure über. Ihr Baryumsalz $Ba(C_7H_6NSO_4)_2 + 4H_2O$ ist leicht löslich in Wasser und bildet eine glasglänzende, spröde Masse.

Unterwirft man ein Gemenge von (1 Mol.) Sulfaminbenzoësäure und (1½ Mol.) PCl_5 der Destillation, so geht, neben Chlorbenzonitril und Chlorbenzoylchlorid, eine kleine Menge eines Sulfaminbenzoësäurechlorids über. Man kocht das Destillat mit Kalilauge, fällt mit Salzsäure, verdunstet das Filtrat zur Trockene und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Die so erhaltene isomere (?) Sulfaminbenzoësäure bildet eine warzig-krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Ihr Baryumsalz $Ba(C_7H_6NSO_4)_2 + 4H_2O$ krystallisirt in leicht löslichen, kleinen Nadeln. — Das Silbersalz $Ag.C_7H_6NSO_4$ bildet braune Krystallkrusten.

3. p-Sulfobenzoësäure. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von SO_3 auf Benzoësäure (REMSEN, *A.* 178, 279). Bei der Oxydation von p-Sulfozimmtsäure (RUDNEW, *A.* 173, 16) oder von p-Toluolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (REMSEN). Beim Behandeln von p-Diazoamidobenzoësäure mit einer alkoholischen Lösung von SO_2 (WIESINGER, VOLLBRECHT, *B.* 10, 1715). — *Darstellung.* Man löst 25 g Toluol in 200 g rauchender Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, hebt etwas ungelöstes Toluol ab und fügt 100 g grobgepulverters $K_2Cr_2O_7$ hinzu. Man erwärmt das Gemisch gelinde im Wasserbade, bis die Gasentwickelung aufhört. Dann neutralisirt man mit Kreide, entfernt aus der Lösung Chromsäure durch Baryt und giebt zum Filtrat genügend (aber nicht überschüssige) Schwefelsäure, um alle Basen zu binden, und dann starken Alkohol. Es fällt jetzt K_2SO_4 nieder. Das Filtrat verdunstet man zur Trockene und wandelt die freie Sulfobenzoësäure in das saure Baryumsalz um (REMSEN). Die Lösung von 100 g Toluol in der möglichst kleinen Menge rauchender Schwefelsäure wird mit $CaCO_3$ neutralisirt und die Lösung des Calciumsalzes stark eingedampft. Dann fügt man eine Lösung von 350 g $KMnO_4$ hinzu, füllt das Ganze mit Wasser bis zu 5 l auf und erwärmt die Lösung, bis sie farblos geworden ist. Dann wird filtrirt, die Lösung mit HCl übersättigt und mit BaCl versetzt. Das ausgeschiedene saure Baryumsalz wird aus Wasser umkrystallisirt (HART, *Am.* 1, 342). — Nicht zerfliefsliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. Geht beim Schmelzen mit Kali in p-Oxybenzoësäure über. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Terephtalsäure gebildet. — $Na.C_7H_5SO_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Lange Prismen (R.). Hält $1H_2O$ (WIESINGER, VOLLBRECHT). — Das Calciumsalz ist ein amorphes Pulver, das in kaltem Wasser etwas leichter löslich ist als in heifsem. — $Ba(C_7H_5SO_5)_2 + 3H_2O$. Lange, platte, nadelförmige Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Ist auch in heifsem Wasser schwerer löslich als das entsprechende m-Salz. — $Ba.C_7H_4SO_5 + 2H_2O$. Kleine Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

p-Sulfaminbenzoësäure $C_7H_7NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Man trägt 7 Thle. p-Toluolsulfamid $NH_2.SO_2.C_6H_4.CH_3$ in ein Gemisch von 20 Thln. $K_2Cr_2O_7$ und 30 Thln. H_2SO_4 (verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser) ein (REMSEN). — Flache Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 280°, ohne zu schmelzen (PALMER, *Am.* 4, 164). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Alkohol. Wird von SO_3 oder rauchender Salpetersäure in p-Sulfobenzoësäure übergeführt. — $Ba(C_7H_6NSO_4)_2 + 5H_2O$. Kugelige Aggregate (NOYES, *Am.* 7, 145). Krystallisirt aus heifsen Lösungen mit $2H_2O$ in Tafeln. Leicht löslich in kaltem und in heifsem Wasser. — $Ag.C_7H_6NSO_4$ (WALKER, *Am.* 8, 182). — $Ag_2.C_7H_4NSO_4$. Wird durch Fällen der Säure mit $AgNO_3$ und NH_3 erhalten (WALKER).

Aethylester $C_9H_{11}NSO_4 = C_7H_9NSO_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (REMSEN). — Lange Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110—111°. Löst sich in kaltem Wasser viel weniger als in heifsem.

Disulfobenzoësäuren $C_7H_6S_2O_8 = (SO_3H)_2.C_6H_3.CO_2H$. 1. (s-)m-Disulfobenzoësäure (α-Säure) ($CO_2H : SO_3H : SO_3H = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Bei 3—4stündigem Erhitzen von je (10 g) Benzoësäure mit (20 g) Vitriolöl, (15 g) P_2O_5 und (15—20 g) krystallisirter, rauchender Schwefelsäure auf 250° (BARTH, SENHOFER, *A.* 159, 217). — Die freie Säure ist eine äufserst hygroskopische Krystallmasse. Sie hält bei 130° noch $1H_2O$. Beim Schmelzen mit Aetzkali geht sie in (s-)m-Dioxybenzoësäure $C_7H_6O_4$ über. Ihr Kaliumsalz giebt, beim Schmelzen mit Kaliumformiat, Isophtalsäure. — $K_3.C_7H_3S_2O_8 + 1^1/_2H_2O$. Feine, weiche Nadeln. — Das saure Salz $Ba.C_7H_4S_2O_8$ wird durch Zusatz von Salzsäure zum neutralen Salz erhalten. Es fällt in miskroskopischen Nadeln nieder und eignet sich, seiner Schwerlöslichkeit wegen, zur Reindarstellung der Disulfobenzoësäure. — $Ba_3(C_7H_3S_2O_8)_2 + 7H_2O$. Kleine Prismen. — $Cu_3(C_7H_3S_2O_8)_2 + 8^1/_2H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_3.C_7H_3S_2O_8 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

2. (a-)m-Disulfobenzoësäure (β-Säure) ($CO_2H : SO_3H : SO_3H = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von α-Toluoldisulfonsäure mit Chromsäuregemisch (BLOMSTRAND, *B.* 5, 1088; FAHLBERG, *Am.* 2, 188). — *Darstellung.* Man giefst 24 ccm Vitriolöl in eine Lösung von 8 Thln. toluoldisulfonsaurem Baryum und 16 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in 44 Thln. Wasser, behandelt die Lösung nacheinander mit $CaCO_3$, Barythydrat und CO_2 und dampft das letzte Filtrat, nach dem Ansäuern durch Essigsäure, zur Trockene ab. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, nimmt das Ungelöste in Wasser auf, fällt mit Bleiessig, zerlegt den Niederschlag H_2S und stellt aus der freien Säure das Dikaliumsalz dar (BRUNNER, *J.* 1879, 759). — Grofse Krystalle (aus koncentrirter Salzsäure). Schmilzt oberhalb 285° (F.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, in (a-)m-Dioxybenzoësäure und bei höherer Temperatur (über 250°) in Resorcin über.

Salze: BRUNNER. — $K_3.C_7H_3S_2O_8 + 2H_2O$. Grofse, spröde Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. Aus der wässerigen Lösung fällt Salzsäure das schwer lösliche und sehr gut krystallisirende saure Salz $K_2.C_7H_4S_2O_8 + H_2O$. Dieses bildet grofse, rhombische Krystalle; löst sich in kaltem Wasser schwerer als in heifsem; unlöslich in Alkohol (F.). — Das neutrale (?) Calciumsalz bildet feine, leicht lösliche Nadeln (BR.). — Das neutrale Baryumsalz bildet undeutlich krystallinische, krümliche Massen. Es ist sehr leicht löslich in Wasser (BL.). — Das saure Baryumsalz ist auch nicht schwer löslich in Wasser (BL.). — Das leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende neutrale Baryumsalz hält $7H_2O$; das Kupfersalz bildet mikroskopische Krystalle und hält $7H_2O$ (BRUNNER).

Disulfaminbenzoësäure $C_7H_8N_2S_2O_6 = (NH_2.SO_2)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. α-Toluoldisulfonsäureamid mit der Lösung von 5 Thln. $KMnO_4$ in 100 Thln. Wasser (FAHLBERG, *Am.* 2, 185). Existirt nicht im freien Zustande, sondern zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und das Anhydrid (Sulfaminbenzoësäuresulfinid) $C_7H_6N_2S_2O_5 = (SO_2.NH_2).C_6H_3\langle{}^{SO_2.NH}_{CO}\rangle$. — $Ca(C_7H_7N_2S_2O_6)_2$ (bei 120°). Syrup. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol.

Aethylester $C_9H_{12}N_2S_2O_6 = C_7H_7N_2S_2O_6.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Anhydrids mit absolutem Alkohol und HCl (F.). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 198—200°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Kali in Alkohol und das Anhydrid $C_7H_6N_2S_2O_5$ zerlegt.

Das **Anhydrid** (Sulfinid) $C_7H_6N_2S_2O_5$ ($CO : SO_2.NH : SO_2.NH_2 = 1 : 2 : 4$) krystallisirt aus verdünnten, wässerigen Lösungen in kleinen, rhombischen Tafeln; aus koncentrirten Lösungen scheidet es sich als Krystallpulver ab. Schmilzt unter Zersetzung bei 285°. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kalter Salzsäure; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von PCl_5 nicht angegriffen. Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure, in NH_3 und Sulfaminsulfobenzoësäure und beim Erhitzen mit HCl auf 150—170° glatt in NH_4Cl und Disulfobenzoësäure (Darstellung dieser Säure). — Die Salze sind amorph. — $K_2.C_7H_4NS_2O_5$. *Bildung.* Aus dem Aethylester $C_7H_7N_2S_2O_6.C_2H_5$ und alkoholischem Kali (FAHLBERG, LIST, *B.* 20, 1602). — Zerfliefslich.

Sulfaminsulfobenzoësäure $C_7H_7NS_2O_7 = NH_2.SO_2.C_6H_3(HSO_3).CO_2H$ ($CO_2H:SO_3H:SO_2.NH_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Man kocht 4—5 Stunden lang Sulfaminbenzoësäureanhydrid mit verdünnter Salzsäure (FAHLBERG, *Am.* 2, 193). — Grofse Krystalle. Schmelzp.: 165°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, viel schwerer in Salzsäure; leicht löslich in

Alkohol, unlöslich in Aether. — $K.C_7H_6NS_2O_7$. Rhombische Krystalle (aus verdünnter Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser.

Chlorsulfobenzoësäuren $C_7H_5ClSO_5 = SO_3H.C_6H_3Cl.CO_2H$. 1. o-Chlorsulfobenzoësäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Chlortoluolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (HÜBNER, MAJERT, *B.* 6, 792). — $K.C_7H_4ClSO_5 + H_2O$. Lange, feine Nadeln. — $Ba.C_7H_3ClSO_5 + 2H_2O$. Warzen. — $Pb.C_7H_3ClSO_5 + 2H_2O$. Undeutliche Warzen.

2. m-Chlorsulfobenzoësäure [$CO_2H : Cl : SO_3H = 1 : 3 : 5$ (?)]. *Darstellung.* Man leitet die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid auf m-Chlorbenzoësäure, giebt zu der entstandenen dickflüssigen Masse etwas Vitriolöl hinzu und erwärmt einige Zeit gelinde. Dann gieſst man das Produkt in Wasser und sättigt die, von der gefällten Chlorbenzoësäure, abfiltrirte Lösung mit $PbCO_3$. Das Bleisalz wird aus Wasser umkrystallisirt (OTTO, *A.* 123, 216). — Die freie Säure krystallisirt in langen, wasserhaltigen Nadeln. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Destillation mit 2 Mol. PCl_5 liefert sie Dichlorbenzoylchlorid $C_7H_3Cl_2O.Cl$. — $K.C_7H_4ClSO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln. In Wasser und Alkohol etwas schwerer löslich als das neutrale Salz. — $K_2.C_7H_3ClSO_5 + 3H_2O$. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca(C_7H_4ClSO_5)_2 + 3H_2O$. — $Ba(C_7H_4ClSO_5)_2 + 4H_2O$. — $Ba.C_7H_3ClSO_5 + 2H_2O$. Undeutliche Krystallrinden. — $Pb.C_7H_3ClSO_5 + 3H_2O$. Feine Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich. — Das saure Bleisalz ist viel leichter in Wasser löslich als das neutrale Salz.

Amid $C_7H_7ClN_2SO_3 = NH_2.SO_2.C_6H_3Cl.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und alkoholischem Ammoniak (OTTO). — Kleine Krystallkörner. Leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol.

3. p-Chlorsulfobenzoësäure ($CO_2H : SO_3H : Cl = 1 : 3 : 4$). *Darstellung.* Man erhitzt 8 Stunden lang p-Chlorbenzoësäure mit einer Lösung von krystallisirter Pyroschwefelsäure in wenig rauchender Schwefelsäure auf 120—130° (CÖLLEN, *A.* 191, 29). — Die freie Säure krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln. Sie hält $3H_2O$. In Alkohol und Aether ist sie wenig löslich. Geht, beim Schmelzen mit Kali, nicht in eine Dioxybenzoësäure über. Das Kaliumsalz liefert, beim Schmelzen mit Natriumformiat, Benzoësäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure. Mit Natriumamalgam entstehen merkaptanartige Körper (CÖLLEN, BÖTTINGER, *B.* 9, 1248). — $Na.C_7H_4ClSO_5 + 2H_2O$. — $Mg.C_7H_3ClSO_5 + 6H_2O$. — $Ba.C_7H_3ClSO_5 + 3H_2O$. Groſse, in Wasser schwer lösliche Tafeln. — $Zn.C_7H_3ClSO_5 + 4H_2O$. — $Pb.C_7H_3ClSO_5 + 4H_2O$. Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem. — $Cu.C_7H_3ClSO_5 + 6H_2O$. — $Ag_2.C_7H_3ClSO_5 + H_2O$.

Chlorid $C_7H_4ClSO_4.Cl$. Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 140—150° (CÖLLEN). Liefert mit absolutem Alkohol den Ester $C_7H_4ClSO_5.C_2H_5$ (lange Nadeln, Schmelzp.: 130—150°) und mit alkoholischem Ammoniak das Salz $NH_4.C_7H_3ClSO_4.NH_2$ (haarfeine, lange Nadeln, Schmelzp.: 230°) (CÖLLEN, BÖTTINGER).

Bromsulfobenzoësäuren $C_7H_5BrSO_5 = SO_3H.C_6H_3Br.CO_2H$. 1. o-Brombenzoë-m-Sulfonsäure. *Darstellung.* o-Brom-m-Toluolsulfonsäure wird mit Chromsäuregemisch (1 Thl. H_2SO_4, 2 Thle. $K_2Cr_2O_7$, 4 Thle. H_2O) anhaltend (12 Tage lang) gekocht, bis Grünfärbung der Lösung eintritt. Man dampft die Lösung auf dem Wasserbad stark ein und neutralisirt dann mit $BaCO_3$. Es krystallisirt nun zunächst bromtoluolsulfonsaures Baryum aus, später folgt das Kaliumsalz der Bromsulfobenzoësäure (RETSCHY, *A.* 169, 45). — $K.C_7H_4BrSO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Groſse Blätter. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + 2H_2O$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + 2H_2O$. Kleine Nadeln.

2. m-Bromsulfobenzoësäure. *Bildung.* Aus m-Brombenzoësäure und SO_3 (HÜBNER, UPMANN, *Z.* 1870, 295). — *Darstellung.* Man leitet SO_3 in, mit etwas rauchender Schwefelsäure angerührte, m-Brombenzoësäure und erhitzt das flüssige Produkt einige Tage lang auf 180° (BÖTTINGER, *B.* 7, 1779). — Zerflieſsliche kleine Nadeln (ROETERS, *Z.* 1871, 67). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, (s-)m-Dioxybenzoësäure. Durch Natriumamalgam wird leicht das Brom entzogen (B.). Verhalten gegen Kaliumformiat: BÖTTINGER, *B.* 9, 178; vgl. *B.* 7, 1781; *B.* 8, 375.

Salze: ROETERS, *Z.* 1871, 67. — $Na.C_7H_4BrSO_5$ (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. — $Ca.C_7H_3BrSO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba(C_7H_4BrSO_5)_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + xH_2O$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Cu.C_7H_3BrSO_5$. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.C_7H_3BrSO_5$. Nadeln.

Chlorid $C_7H_3BrSO_3.Cl_2$. Flüssig (ROETERS). Wird von Zinn und Salzsäure zu Bromthioxybenzoësäure $C_7H_5BrO_2S$ reducirt.

3. p-Brombenzoë-o-Sulfonsäure ($CO_2H : SO_3H : Br = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Brom-o-Toluolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (WEISS, *A.* 169, 26).

— Die freie Säure bildet eine sehr lösliche Krystallmasse. — $K.C_7H_4BrSO_5$. Perlmutterglänzende Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (REMSEN, BAYLEY, *Am.* 8, 230). — $Ca.C_7H_3BrSO_5$. Aeufserst lösliche, mikroskopische Blättchen. — $Ba.C_7H_3BrSO_5$. Sehr lösliche, kleine Nadeln.

Sulfaminbrombenzoësäure $NH_2.SO_2.C_6H_3Br.CO_2H$. **Anhydrid** $C_7H_4BrNSO_3 = \overline{NH.SO_2.C_6H_3Br.CO}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 20 g p-Bromtoluol-o-Sulfamid $CH_3.C_6H_3Br.SO_2.NH_2$ mit der Lösung von 60 g $KMnO_4$ (REMSEN, BAYLEY, *Am.* 8, 229). Aus dem Chlorid der p-Brombenzoë-o-Sulfonsäure und NH_3 (R., B.). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 217°. Sublimirt schon bei 200°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, unlöslich in Salzsäure. Schmeckt anfangs sehr süfs und dann sehr bitter. — $Ca(C_7H_3BrNSO_3)_2 + 7^1/_2H_2O$. Sternförmige Aggregate. — $Ba.\bar{A}_2 + 7^1/_2H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Nicht leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Löst sich schwer in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in sehr kleinen, feinen Nadeln.

Aethylderivat $C_9H_8BrNSO_3 = C_7H_3BrNSO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Man erhitzt das Anhydrid $C_7H_4BrNSO_3$ mit PCl_5 und zerlegt das Produkt durch Alkohol (REMSEN, BAYLEY). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 199—199,5°. Unlöslich in HCl und in K_2CO_3. Beim Behandeln mit Kali wird das Anhydrid $C_7H_4BrNSO_3$ regenerirt.

Eine isomere Verbindung $C_7H_3BrNSO_3.C_2H_5$ entsteht aus dem Silbersalz des Anhydrids $C_7H_4BrNSO_3$ und C_2H_5J (REMSEN, BAYLEY).

4. p-Brombenzoë-m-Sulfonsäure ($CO_2H : SO_3H : Br = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Bromtoluol-m-Sulfonsäure mit Chromsäuregemisch (HÄSSELBARTH, *A.* 169, 12). — $K.C_7H_4BrSO_5 + H_2O$. Lange feine Nadeln. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Dünne Blättchen. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + 2H_2O$. Nadeln.

5. Säure aus p-Brombenzoësäure und SO_3 (BÖTTINGER, *A.* 191, 13). Diese Säure muss mit einer der obigen p-Bromsulfonbenzoësäuren identisch sein. — *Darstellung.* Wie bei p-Chlorsulfobenzoësäure. — Die freie Säure krystallisirt. Sie löst sich leicht in Wasser. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wird nicht nur das Brom eliminirt, sondern auch die Sulfogruppe reducirt. Beim Schmelzen mit Aetzkali scheint dieselbe Dioxybenzoësäure zu entstehen, wie aus α-Disulfobenzoësäure. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat werden kleine Mengen Benzoësäure, Iso- und Terephtalsäure gebildet. — $Na.C_7H_4BrSO_5 + 2H_2O$. — $Ba(C_7H_4BrSO_5)_2 + 4H_2O$. — $Ba.C_7H_3BrSO_5 + 3H_2O$. Grofse Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. — $Pb.C_7H_3BrSO_5 + 7H_2O$. Schwer in Wasser lösliche Krystalle. — $Cu.C_7H_3BrSO_5 + 3H_2O$. — $Ag_2.C_7H_3BrSO_5 + 3H_2O$.

Chloride $C_7H_4BrSO_4Cl$ (?). *Darstellung.* Man mengt (1 Mol.) des Natriumsalzes mit (4 Mol.) PCl_5, giefst, nach beendeter Reaktion, das Produkt in Wasser und wäscht das niederfallende Oel mit Wasser, wobei es bald erstarrt. Zerreibt man jetzt die Masse mit trockenem Aether, so bleibt ein Theil (α-Chlorid) ungelöst. Das ätherische Filtrat hinterlässt, beim Verdunsten, eine gelbweifse, leicht schmelzende Masse (β-Chlorid).

Das α-Chlorid $C_7H_4BrSO_4.Cl$ krystallisirt in Nadeln, die bei 197° unter Zersetzung schmelzen (BÖTTINGER, *A.* 191, 16). Beim Lösen des Chlorids in Alkohol erhält man den

Monoäthylester $C_2H_5O.C_7H_3BrSO_3.OH$. Derselbe krystallisirt in Blättchen. Schmelzp.: 84°. Löst sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Salzsäure gefällt.

α-**Sulfaminbrombenzoësäure** $C_7H_6BrNSO_4 = NH_2.C_7H_3BrSO_3.OH$. *Bildung.* Entsteht aus dem α-Chlorid und alkoholischem Ammoniak (B., *A.* 191, 20). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 229—230°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. — $Ba(C_7H_5BrNSO_4)_2 + 12H_2O$. Kleine Krystalle.

β-Chlorid $C_7H_4BrSO_4Cl$ (?). Dasselbe wurde nicht rein erhalten. Behandelt man es mit Alkohol, so resultiren bei 75° schmelzende Blättchen eines Esters, der sich leicht in Alkalien löst.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das β-Chlorid entsteht

β-**Sulfaminbrombenzoësäureester** $C_9H_{10}BrNSO_4 = NH_2.C_7H_3BrSO_3.OC_2H_5$. Derselbe krystallisirt aus wässerigem NH_3 in langen Nadeln. Schmelzp.: 128° (B., *A.* 191, 22). Ziemlich schwer löslich selbst in heifsem Alkohol. Sehr schwer löslich in Wasser. Aus der Lösung des Esters in verdünnter heifser Natronlauge fällt Salzsäure:

β-**Sulfamidobrombenzoësäure** $NH_2.C_7H_3BrSO_3.OH$. Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 262° (B., *A.* 191, 23).

Giebt man zu einer Lösung des rohen Gemenges (α und β) der p-Bromsulfobenzoësäurechloride in Alkohol Zinkstaub, so entstehen p-Brombenzoësulfinsäure und p-Brombenzoësulfinsäurealdehyd (BÖTTINGER, *A.* 191, 24). Um beide Körper zu trennen, verdunstet man die alkoholische Lösung zur Trockene, versetzt den Rückstand mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit heifsem Wasser übergossen. Hierbei löst sich

p-Brombenzoësulfinsäure $C_7H_5BrSO_4 = SO_2H.C_6H_3Br.CO_2H$. Krystallisirt aus einer, mit einigen Tropfen Salzsäure versetzten, heifsen, wässerigen Lösung in langen Nadeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 245°. — $Ca(C_7H_4BrSO_4)_2 + 8H_2O$. — $Ba(C_7H_4BrSO_4)_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln. — $Ba.C_7H_3BrSO_4$. Sehr leicht löslich in Wasser.

p-Brombenzoësulfinsäurealdehyd $C_7H_5BrSO_3 = SO_2H.C_6H_3Br.COH$. Lange, breite Spiefse. Schmelzp.: 131°. Löst sich in *warmem* Wasser. Wird die Lösung gekocht, so scheidet sich ein Theil desselben in flüssigem Zustande ab. Löst sich in koncentrirtem, warmem Natriumdisulfit unter Bildung eines bei 75° schmelzenden und in langen Nadeln krystallisirenden Doppelsalzes. Einbasische Säure. — $Ba(C_7H_4BrSO_3)_2 + 5H_2O$. Grofse Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Die Bildung von p-Brombenzoësulfinsäure aus p-Bromsulfobenzoësäurechlorid deutet auf die Gegenwart von $SO_2Cl.C_6H_3Br.CO_2H$ in dem Chloride. Der Aldehyd entsteht sehr wahrscheinlich aus dem Chloride $SO_2Cl.C_6H_3Br.COCl$.

p-Bromdisulfobenzoësäure $C_7H_5BrS_2O_8 = CO_2H.C_6H_2Br(SO_3H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Säuren, bei mehrtägigem Kochen von p-Bromtoluoldisulfonsäure mit höchst konc. HNO_3 (KORNATZKI, *A.* 221, 195). Man verdampft die Salpetersäure und neutralisirt den Rückstand mit $BaCO_3$; aus der Lösung krystallisirt zunächst das Salz der Bromdisulfobenzoësäure. — $K_3.C_7H_2BrS_2O_8 + H_2O$. Täfelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol von 95°. — $Ba_3.\bar{A}_2 + 12H_2O$. Grofse, gelbliche, glasglänzende Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlorid. *Darstellung.* Aus dem Kalisalz und PCl_5, im Rohr, auf 150° (KORNATZKI). — Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 151°.

Amid. Kleine Prismen. Schmilzt oberhalb 250° (KORNATZKI). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak.

Nitrosulfobenzoësäuren $C_7H_5NSO_7 = SO_3H.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. 1. p-Nitro-o-Sulfobenzoësäure ($CO_2H : SO_3H : NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von p-nitro-o-toluolsulfonsaurem Calcium mit Chamäleonlösung (HART, *Am.* 1, 350). — $K.C_7H_4NSO_7 + H_2O$. Lange, feine Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $K_2.C_7H_3NSO_7$. Kurze, dicke Prismen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_7H_3NSO_7$. Glimmerartige Täfelchen.

p-Nitro-o-Sulfaminsäure $NH_2.SO_2.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande. Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei allmählichem Eintragen von 10 g $KMnO_4$ in eine Lösung von 5 g p-Nitrotoluol-o-Sulfamid $NH_2.SO_2.C_6H_3(NO_2).CH_3$ in 500 g H_2O und 1 g KOH (NOYES, *Am.* 8, 169). Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, neutralisirt die filtrirte Lösung mit verdünnter H_2SO_4, dampft die abermals filtrirte Lösung ein und fällt durch HCl das freie Anhydrid.

Anhydrid (p-Nitrobenzoësulfinid) $C_7H_4N_2SO_5 = C_6H_3(NO_2)\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle NH$. Kleine Blättchen oder freie Nadeln. Schmelzp.: 209°. Schmeckt sehr bitter. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, ziemlich schwer in Alkohol. Wird von Schwefelammonium in das Anhydrid $C_6H_3(NH_2)\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle N$ umgewandelt. Einbasische Säure. — $K.C_7H_3N_2SO_5$. Feine Blättchen. 100 Thle. H_2O lösen bei 18,5° 0,96 Thle. Salz. — $Ba(C_7H_3N_2SO_5)_2 + 3H_2O$. Wird durch Kochen des Anhydrids mit $BaCO_3$ bereitet. Kurze Prismen. Wird bei 145° wasserfrei. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

2. Nitro-m-Sulfobenzoësäure. *Bildung.* Beim Eintragen von trockener m-Sulfobenzoësäure oder Sulfaminbenzoësäure in ein kalt gehaltenes Gemisch von 1 Thl. koncentrirter Salpetersäure und 2 Thln. Vitriolöl (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 27). — Die freie Säure krystallisirt. — $Ba(C_7H_4NSO_7)_2 + 4H_2O$. Kleine, prismatische Krystalle. — $Ba.C_7H_3NSO_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$ und $+ 3H_2O$. Warzen.

3. o-Nitro-p-Sulfobenzoësäure ($CO_2H : NO_2 : SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von o-nitro-p-toluolsulfonsaurem Calcium mit $KMnO_4$ (HART, *Am.* 1, 352). — Wird von $(NH_4)_2S$ zu o-Amido-p-Sulfobenzoësäure reducirt. — $K.C_7H_4NSO_7$. Prismatische Tafeln, leidlich löslich in heifsem Wasser. — $Ba.C_7H_3NSO_7 + 2H_2O$. Krystallkörner, schwer löslich in kaltem Wasser.

4. m-Nitro-p-Sulfobenzoësäure $C_7H_5NSO_7 + 2H_2O$ ($CO_2H : SO_3H : NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Sulfaminbenzoësäure mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (REMSEN, *A.* 178, 288). — *Darstellung.* Man trägt 2 Thle. saures p-sulfobenzoësaures Baryum in ein Gemisch von 5 Thln. rauchender Salpetersäure und 5 Thln. rauchender Schwefelsäure ein. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet und dann mit $BaCO_3$ neutralisirt (HART, *Am.* 1, 343). — Kurze, dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt (wasserhaltig) bei 130

bis 131°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2. Wird von $(NH_4)_2S$ zu m-Amido-p-Sulfobenzoësäure reducirt.

Salze: HART. — $K.C_7H_4NSO_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln, mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Ca.C_7H_3NSO_7 + 5H_2O$. Grofse, prismatische Krystalle, leidlich löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_4NSO_7)_2 + 6H_2O$. Wird durch Versetzen des neutralen Salzes mit HCl in langen, prismatischen Nadeln erhalten. Verliert über Schwefelsäure $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser; löslicher als das neutrale Salz. — $Ba.C_7H_3NSO_7 + 4H_2O$. Koncentrisch gruppirte Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. Verliert über Schwefelsäure nahezu $3H_2O$. — $Cu.C_7H_3NSO_7 + 5H_2O$. Kleine, blaugrüne Krystalle. Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$.

Amidosulfobenzoësäuren $C_7H_7NSO_5 = SO_3H.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. Diese Säuren verbinden sich mit Basen, aber nicht mit Säuren.

1. p-Amido-o-Sulfobenzoësäure ($CO_2H : SO_3H : NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Durch Behandeln des Kaliumsalzes der p-Nitro-o-Sulfobenzoësäure mit Schwefelammonium (HART, *Am.* 1, 351). — Lange, zarte Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Aether. — $Ba.C_7H_5NSO_5 + H_2O$. Sehr feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

p-Amido-o-Sulfaminbenzoësäure $NH_2.SO_2.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande. Ihr Anhydrid $C_7H_6N_2SO_3$ entsteht beim Behandeln des Kaliumsalzes des Anhydrids der p-Nitro-o-Sulfaminbenzoësäure mit wässerigem Schwefelammonium (NOYES, *Am.* 8, 172). Man verjagt das überschüssige Schwefelammonium und zerlegt den Rückstand durch HCl.

Anhydrid (p-Amidobenzoësulfinid) $C_7H_6N_2SO_3 = C_6H_3(NH_2)\left\langle{CO \atop SO_2}\right\rangle NH$. Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 283—285° unter Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether; die Lösungen fluoresciren dunkelblau. Schmeckt sehr süfs. — $K.C_7H_5N_2SO_3 + 8H_2O$. Krusten. Verliert im Exsiccator $7H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (von 90%). Krystallisirt aus heifsen Lösungen, mit $1H_2O$, in langen, feinen Nadeln. Wird bei 145° wasserfrei. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Verliert über Chlorcalcium $3H_2O$. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Amorpher Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in wasserfreien Nadeln.

2. Säure aus Nitro-m-Sulfobenzoësäure. *Bildung.* Bei anhaltendem Digeriren von Nitro-m-Sulfobenzoësäure mit wässerigem Schwefelammonium (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 29). — Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Reagirt stark sauer. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren.

3. α-Säure aus m-Amidobenzoësäure $C_7H_7NSO_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Amidobenzoësäure oder von Carbimidamidobenzoësäure $C_{15}H_{13}N_3O_4$ mit rauchender Schwefelsäure auf 170° entstehen zwei isomere Amidosulfobenzoësäuren, welche man durch fraktionnirtes Krystallisiren ihrer Baryumsalze trennt. Die m-Amido-p-Sulfobenzoësäure (im leichter löslichen Baryumsalze) entsteht in überwiegender Menge (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 244). — Lange, schmale, vierseitige Blättchen. In heifsem Wasser ziemlich leicht löslich. — $Ba.C_7H_5NSO_5 + 2H_2O$. Kleine, sechsseitige, längliche Tafeln oder Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser.

4. o-Amido-p-Sulfobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : SO_3H = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Behandeln des Kaliumsalzes der o-Nitro-p-Sulfobenzoësäure mit Schwefelammonium (HART, *Am.* 1, 353). — Gelbliche, rhombische Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Verdünnte Lösungen der Säure und des Baryumsalzes fluoresciren blau.

5. m-Amido-p-Sulfobenzoësäure ($CO_2H : NH_2 : SO_3H = 1:3:4$). *Bildung.* Siehe α-m-Amidobenzoësulfonsäure. Entsteht auch bei der Reduktion von m-Nitro-p-Benzoësulfonsäure mit Schwefelammonium (HART, *Am.* 1, 347). — Wird aus den kalten Lösungen der Salze, durch HCl, als ein Pulver gefällt; aus koncentrirten und heifsen Lösungen der Salze fällt sie als eine warzige Masse nieder (HART). Sechsseitige Blättchen (GRIESS). Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, CS_2. Die wässerige Lösung der Säure fluorescirt nicht; die Lösung des Baryumsalzes fluorescirt aber blau. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — $Ba.C_7H_5NSO_5 + 3H_2O$. Dicke Nadeln oder kleine Säulen (GRIESS).

m-Chlor-o-Amidosulfobenzoësäure $C_7H_6ClNSO_5 = SO_3H.C_6H_2Cl(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Chlor-o-Amidobenzoësäure und rauchender Schwefelsäure (CUNZE, HÜBNER, *A.* 135, 113). — $Ba.C_7H_4ClNSO_5$. Warzen.

p-Sulfobenzidcarbonsäure $C_{13}H_{10}SO_4 = C_6H_5.SO_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Phenyltolylsulfon $C_6H_5.SO_2.C_6H_4(CH_3)$ mit der theoretischen Menge $KMnO_4$, gelöst in viel Wasser (MICHAEL, ADAIR, *B.* 11, 119). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt über 300°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Leichter löslich in heifsem Alkohol, Benzol und besonders in heifsem Nitrobenzol. — Das Blei- und Kupfersalz sind unlösliche Niederschläge. — $Ag.C_{13}H_9SO_4$. Flockiger Niederschlag.

p-Sulfobenziddicarbonsäure $C_{13}H_{10}SO_6 = SO_2(C_6H_4.CO_2H)_2$ ($CO_2H : SO_2 : CO_2H$ = 1 : 4 : 1'). *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Sulfotoluid $SO_2(C_6H_4.CH_3)_2$ mit $KMnO_4$ (MICHAEL, ADAIR). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt über 300°. Unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig, sehr wenig löslich bei Siedehitze. Leichter löslich in heifsem Nitrobenzol. — Das Baryumsalz ist ein krystallinischer, das Silbersalz ein flockiger Niederschlag.

Diamidosulfobenziddicarbonsäure $C_{14}H_{12}N_2SO_6 = SO_2[C_6H_3(NH_2).CO_2H]_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Amidobenzoësäure mit rauchender Schwefelsäure auf 170 bis 190° (MICHAEL, NORTON, *B.* 10, 581). — Farnkrautähnliche Krystallbüschel (aus heifsem Wasser). Schmilzt über 350°. Leicht löslich in heifsem Wasser, viel weniger in Alkohol und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. — Das Bleisalz ist in Wasser fast unlöslich. — $Ag_2.C_{14}H_{10}N_2SO_6$. Kleine Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich.

Selenbenzoësäure C_7H_6OSe. Bis jetzt ist nur das **Amid** $C_6H_5.CSe.NH_2$ dieser Säure dargestellt worden. Man erhält es beim Einleiten von Selenwasserstoff in eine schwach ammoniakalische Lösung von Benzonitril in Alkohol (DECHEND, *B.* 7, 1273). — Es krystallisirt aus Aether in langen, goldglänzenden Nadeln. Jod wirkt darauf ein unter Bildung eines in Wasser unlöslichen, aber in Alkohol leicht löslichen Körpers $C_{14}H_{10}N_2Se$ (?).

2. Säure $C_8H_8O_2$.

1. **Phenylessigsäure** (α-Toluylsäure) $C_6H_5.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Benzylcyanid $C_6H_5.CH_2.CN$ (aus Benzylchlorid und KCN) mit Kali (CANNIZZARO, *A.* 96, 247). Beim Kochen von Vulpinsäure mit Baryt (MÖLLER, STRECKER, *A.* 113, 64). $C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = 2C_8H_8O_2 + CH_3.OH + C_2H_2O_4$ (Oxalsäure). Beim Kochen von Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (BROWN, *Z.* 1865, 443). Beim Schmelzen von Atropasäure mit Aetzkali (KRAUT, *A.* 148, 242). Bei der Fäulniss von Serumalbumin (H. und E. SALKOWSKI, *B.* 12, 649), überhaupt bei lange andauernder Fäulniss von Albuminaten (E. SALKOWSKI, *H.* 9, 507), oder von Wolle mit Pankreasdrüse (SALKOWSKI, *H.* 2, 420). Beim Erhitzen von Chloressigsäureester und Brombenzol mit Kupfer auf 180—200° entsteht α-Toluylsäureester (ZINCKE, *B.* 2, 738). $ClCH_2.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5Br + Cu = C_6H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5 + ClCuBr$. — *Darstellung.* Man behandelt eine ammoniakalische Lösung von Phenylchloressigsäure mit Zinkstaub in der Kälte (SPIEGEL, *B.* 14, 239). — In eine erwärmte Lösung von 60 g KCN (von 99 %) in 55 g H_2O giefst man allmählich ein Gemisch von 100 g Benzylchlorid und 100 g Alkohol und erhitzt 3 Stunden lang auf dem Sandbade. Dann wird die obere Schicht abgehoben, destillirt und alles bis 236° Uebergehende in die Lösung von 45 g KHO und 25 g H_2O gegossen und gekocht, so lange NH_3 entweicht (MANN, *B.* 14, 1645). Besser ist es, je 100 g Benzylcyanid mit 300 g eines Gemisches aus 3 Vol. Vitriolöl und 2 Vol. H_2O zu erhitzen, bis die Reaktion beginnt, dann das Feuer zu entfernen und nach Beendigung der sehr heftigen Reaktion nochmals 2—3 Minuten lang zu erwärmen. Man verdünnt nun mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Um nicht Benzylcyanid zu verlieren, leitet man, die bei der Reaktion entweichenden Dämpfe in einen Kolben mit Wasser (STÄDEL, *B.* 19, 1951). — Dünne Blätter. Schmelzp.: 76,5°; Siedep.: 262°; 265,5° (kor.); 144,2—144,8° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* 20, 1390). Spec. Gew. = 1,0778 bei 83°, = 1,0334 bei 135°/4° (M., ST.), = 1,228 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) bei t = 1,08475 — 0,00086082 (t — 76,4) — 0,00000186 $(t - 76,4)^2$ (R. SCHIFF, *A.* 223, 260). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 356. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von einem Gemenge von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zu Bittermandelöl, Benzoësäure, Ameisensäure und CO_2 oxydirt. Verhält sich gegen Brom und Salpetersäure dem Toluol analog, d. h. es entstehen Substitutionsprodukte, der p- und der o-Reihe angehörig. Wirkt Brom bei 230—240° auf α-Toluyliäure ein, so entstehen Benzoësäure und etwas Diphenylmaleïnsäureanhydrid $C_{16}H_{10}O_3$. Beim Erhitzen von α-toluylsaurem Natrium mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid wird Phenylzimmtsäure $C_{15}H_{12}O_2$ gebildet. Bei der Destillation von α-toluylsaurem Blei mit Schwefel entstehen Stilben $C_{14}H_{12}$, Thionessal $C_{28}H_{20}S$ und wenig Tolallylsulfür $C_{28}H_{20}S_2$. Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein, auf 170° erhitztes, Gemenge von Natriumäthylat und

α-toluylsaurem Natrium entstehen flüssige Säuren: $C_{10}H_{10}O_2$, $C_{14}H_{12}O_2$ und $C_{40}H_{40}O_2$ (?) (M. SCHRÖDER, *A.* 221, 46). Giebt mit HJ und Phosphor die Säure $C_8H_{11}PO_3$ (s. S. 844). — Elektrolyse von α-Toluylsäure und deren Kaliumsalz: SLAWIK, *B.* 7, 1052. — Geht, innerlich eingenommen, als Phenacetursäure in den Harn über. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (KRAUT). Nadeln. Hält, über Schwefelsäure getrocknet, $2H_2O$ (BROWN). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert bei 150° $2\frac{1}{2}H_2O$ (GUYE, *J.* 1884, 468). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ (GUYE). — $Ag.\bar{A}$. Blättchen.

Methylester $C_9H_{10}O_2 = C_8H_7O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 220°; spec. Gew. = 1,044 bei 16° (RADZISZEWSKY, *B.* 2, 208).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_7O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 226°; spec. Gew. = 1,031 (RADZISZEWSKY). Siedep.: 229° (kor.); spec. Gew. = 1,0861 bei 16° (HODGKINSON, *Soc.* 37, 481). Zerfällt beim Erwärmen mit Natrium in Essigäther, Wasserstoff, α-toluylsaures Natrium und den öligen Körper $C_{18}H_{20}O_{21}$, der bei 250° (bei 60 mm) siedet, ein spec. Gew. = 1,0628 bei 20° besitzt und beim Behandeln mit Kali α-Toluylsäure liefert (H.).

Propylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_8H_7O_2.C_3H_7$. Siedep.: 238°; spec. Gew. = 1,0142 bei 18° (HODGKINSON, *Soc.* 37, 483). Giebt mit Natrium: Propylacetat, α-toluylsaures Natrium und ein gelbes Oel $C_{22}H_{20}O_2$, das bei 335° bei 50 mm siedet. Durch weiteres Behandeln mit Natrium liefert dieses Oel den Körper $C_{24}H_{20}O_3$, der aus Ligroïn in Nadeln krystallisirt, bei 170° schmilzt und ein spec. Gew. = 1,039 bei 17° hat. Derselbe ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren und fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Isobutylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_8H_7O_2.C_4H_9$. Siedep.: 247° (HODGKINSON).

Tolenylamidothiophenol $C_{14}H_{11}NS = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Das salzsaure Salz wird erhalten durch einstündiges Erhitzen von salzsaurem o-Amidothiophenol mit α-Toluylsäurechlorid und Destilliren des Produktes (HOFMANN, *B.* 13, 1234). — Aromatisch riechendes Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in o-Amidothiophenol und α-Toluylsäure. — $C_{14}H_{11}NS.HCl$. Hellgelbe, feine Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt. — $(C_{14}H_{11}NS.HCl)_2.PCl_4 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln.

Benzylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_8H_7O_2.C_7H_7$. Siedep.: 317—319°; spec. Gew. = 1,101 (SLAWIK, *B.* 7, 1056). Siedep.: 270° bei 160 mm; spec. Gew. = 1,0938 bei 17° (HODGKINSON). Liefert mit Natrium: Wasserstoff, α-Toluylsäure, Phenylbenzylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2$ und ein Oel $C_{22}H_{20}O_2$, das bei 320° (bei 60 mm) siedet.

Chlorid $C_8H_7O.Cl$. *Darstellung.* Man trägt in eine abgekühlte Lösung von 25 g Phenylessigsäure in 50 g $CHCl_3$ auf einmal (1 Mol.) PCl_5 ein, erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, und destillirt das Produkt unter vermindertem Druck (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* 20, 1389). — Flüssig (MÖLLER, STRECKER, *A.* 113, 68). Siedep.: 102,5° bei 17 mm; 95,4—95,8° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,16817 bei 20°/4° (A., B.).

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (C_8H_7O)_2O$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und dem Silbersalz, in Gegenwart von Aether (ANSCHÜTZ, *B.* 20, 1391). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 72,5°.

Amid (Phenylacetamid) $C_8H_9NO = C_8H_7O.NH_2$. Blättchen oder Tafeln. Schmelzp.: 154—155°; Siedep.: 281—284° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 7, 100; vgl. HOOGEWERFF, DORP, *R.* 5, 252). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether (vgl. BERNTHSEN, *A.* 184, 317). Schwer löslich in kaltem Benzol (REIMER, *B.* 13, 741). Löst HgO unter Bildung einer in feinen Nadeln krystallisirenden und bei 208° schmelzenden Verbindung (REIMER).

α-Toluylsäureamid und Aldehyde. **Methylendiphenyldiacetamid** $C_{17}H_{18}N_2O_2 = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH_2$. *Bildung.* Man erhitzt ein Gemenge von (1 Thl.) Methylal und (3 Thln.) Benzylcyanid erst mit einem Gemisch gleicher Volume Eisessig und koncentrirter Schwefelsäure, später mit konc. H_2SO_4 allein, lässt einige Stunden stehen und fällt mit Wasser (HEPP, *B.* 10, 1650). $2C_6H_5.CH_2.CN + CH_2(OCH_3)_2 + 2H_2O = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH_2 + 2CH_3.OH$. — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 205°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, leichter in CS_2. Leicht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit alkoholischer Kalilauge, im Rohr, wird α-Toluylsäure abgeschieden. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein wird quantitativ α-Toluylsäureamid gebildet.

Aethylidendiphenyldiacetamid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH.CH_3$. *Bildung.* Man versetzt α-Toluylsäureamid mit Acetaldehyd und giebt 2—3 Tropfen koncentrirter Salzsäure hinzu (BERNTHSEN, *A.* 184, 318). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 227—228°. Wenig löslich in Aether und in heifsem Wasser, etwas leichter in kochendem Alkohol. Verdünnte Natronlauge wirkt nicht ein, beim Kochen mit sehr

verdünnter Salzsäure und wenig Alkohol tritt aber Spaltung in Aldehyd und α-Toluylsäure ein.

Trichloräthylidendiphenyldiacetamid $C_{18}H_{17}Cl_3N_2O_2 = (C_6H_5.CH_2.CO.NH)_2.CH.CCl_3$. *Bildung.* Aus Benzylcyanid und Chloral, wie Methylendiphenyldiacetamid (HEPP, *B.* 10, 1651). — Kleine Nadeln. Sublimirt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

α-Toluylsäureanilid $C_{14}H_{13}NO = C_8H_7O.NH.C_6H_5$. Platte Nadeln. Schmelzp.: 117° (HOFMANN, *B.* 13, 1225).

Phenacetursäure $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_5.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Findet sich normal im Pferdeharn. 1 l desselben enthält 0,5—0,8 g Phenacetursäure (E. SALKOWSKI, *B.* 17, 3010). — *Bildung.* α-Toluylsäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Phenylacetursäure über (E. u. H. SALKOWSKI, *H.* 7, 162). Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine durch NaOH alkalisch gemachte Lösung von Glycin (HOTTER, *B.* 20, 84). — *Darstellung.* Der Harn wird eingedampft, mit Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug verdunstet, mit H_2SO_4 stark angesäuert und wiederholt mit alkoholhaltigem Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den ätherischen Auszug, bindet den Rückstand an Kalk und zerlegt das Kalksalz durch HCl. — Blätter oder dicke, rechtwinkelige Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung. Schmelzp.: 143°. 1 Thl. Säure löst sich bei 11,2° in 136,2 Thln. Wasser. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in reinem Aether. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Glycin und α-Toluylsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen. Schmilzt beim Erhitzen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 11,2° in 31,56 Thln. Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grünlichblaue Blättchen. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher, fast unlöslicher Niederschlag.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$. Lange, breite Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 79° (HOTTER). Leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger leicht in warmem Aether und Benzol, unlöslich in CS_2.

Ditoluyldiamidobrenztraubensäure $C_{19}H_{20}N_2O_4 = (CH_3.C_6H_4.CO.NH)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Durch Eintragen von (2 Mol.) Benzylcyanid in eine kaltgehaltene Lösung von (1 Mol.) Brenztraubensäure in Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1600). — Gleicht der Dibenzoyldiamidobrenztraubensäure (s. Benzamid S. 762). Schmelzp.: 145°.

Nitril (Benzylcyanid) $C_8H_7N = C_6H_5.CH_2.CN$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oele der Kapuzinerkresse (Tropaeolum majus) (HOFMANN, *B.* 7, 518); im ätherischen Oele der Gartenkresse (Lepidium sativum) (HOFMANN, *B.* 7, 1293). — *Bildung.* Durch Kochen von Benzylchlorid mit Cyankalium (CANNIZZARO, *A.* 96, 247). — Flüssig. Siedep.: 231,7° (kor.) (H.); 107—107,4° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* 20, 1390). Spec. Gew. = 1,0155 bei 8° (RADZISZEWSKI, *B.* 3, 198), = 1,0146 bei 18° (H.). Liefert beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, Phenyläthylamin $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$, die Basen $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2.NH$ und $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_3N$, sowie NH_3. Benzylcyanid liefert mit (1 Mol.) Brom wesentlich Phenylbromacetonitril $C_6H_5.CHBr.CN$ und daneben das Bromid $C_7H_7.CN.Br_2$. Beim Erhitzen des Reaktionsproduktes auf 160—180° wird Diphenylmaleïnsäurenitril $C_6H_5.C(CN):C(CN).C_6H_5$ gebildet und eine kleine Menge eines isomeren Körpers (REIMER, *B.* 14, 1800). Reagirt sehr lebhaft mit Zinkäthyl unter Bildung von Kyanbenzin, Benzacin u. a. Körpern. Verbindet sich mit H_2S zu α-Toluylsäurethioamid. Verbindet sich mit salzsaurem Anilin bei 220° zu Phenyl-Phenylacetamidin $C_{14}H_{14}N_2$.

Bromid (Phenylbromacetimidbromid) $C_8H_7NBr_2 = C_6H_5.CHBr.C(NH)Br$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Benzylcyanid mit (1 Mol.) Brom (REIMER, *B.* 14, 1797). Man versetzt das Produkt mit viel Aether und filtrirt, nach einigen Tagen, das gefällte Bromid ab. — Krystalle, äufserst schwer löslich in Lösungsmitteln, am leichtesten noch in kochendem Eisessig. Wasser spaltet, schon bei gelindem Erwärmen, HBr und NH_4Br ab; auch heifser Alkohol bewirkt Zersetzung. Schmilzt gegen 200° unter völliger Zersetzung. Koncentrirte Salzsäure und Eisessig wirken, bei Siedehitze, nicht ein. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150° in HBr, NH_3 und Mandelsäure $C_8H_8O_3$.

Kyanbenzin $(C_8H_7N)_3$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben anderen Produkten, beim Behandeln von Benzylcyanid mit Zinkäthyl (FRANKLAND, TOMPKINS, *Soc.* 37, 567). Man behandelt das Produkt mit heifsem Alkohol und erhält dann zunächst Krystalle von Kyanbenzin und dann von Benzacin. Entsteht, in kleiner Menge, als Nebenprodukt bei der Darstellung von Benzylcyanid aus Benzylchlorid und alkoholischem Cyankalium (PINNER, *B.* 17, 2010). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 221° (P.). Schwer löslich in kaltem Eisessig. Wenig löslich in kochendem Alkohol, fast gar nicht in kaltem; leicht löslich in Benzol und CS_2. Giebt mit verdünnter Salzsäure eine gummiartige Masse.

Benzacin $C_{32}H_{27}N_3O$. *Bildung.* Siehe Kyanbenzin (FRANKLAND, TOMPKINS). — Rhomboëdrische Krystalle oder hexagonale Tafeln. Schmelzp.: 150°. Indifferent.

Phenylacetimidoäthyläther $C_{10}H_{13}NO = C_6H_5.CH_2.C(NH).OC_2H_5$. *Bildung.* Das

Hydrochlorid $C_{10}H_{13}NO.HCl$ entsteht beim Sättigen eines gut gekühlten Gemisches aus 1 Mol. Alkohol und 1 Mol. Benzylcyanid mit trockenem Salzsäuregas (LUCKENBACH, *B.* 17, 1421). Man bringt die erhaltene Masse über NaOH und wäscht die, nach einigen Tagen ausgeschiedenen, Krystalle mit absolutem Aether. Das Hydrochlorid übergiefst man mit Aether und giebt Natron hinzu. — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Zerfällt bei der Destillation in Benzylcyanid und Alkohol. Trägt man das Hydrochlorid in absolutem Alkohol ein, der mit NH_3 gesättigt ist, so hält die Lösung nach einigen Tagen Phenylacetamidin $C_6H_5.CH_2.C(NH).NH_2$. — $C_{10}H_{13}NO.HCl$. Lange, flache Nadeln. Erweicht bei 60° und schmilzt bei etwa 85°, dabei völlig in $C_2H_5.Cl$ und α-Toluylsäureamid zerfallend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Benzol und Aether.

Phenylacetimidoacetat $C_{10}H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH_2.C(NH).OC_2H_3O$. *Bildung.* Durch kurzes Kochen von Phenylacetimidoäthyläther mit Essigsäureanhydrid (LUCKENBACH, *B.* 17, 1423). Beim Kochen von salzsaurem Phenylacetamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LUCKENBACH, *B.* 17, 1425). $C_6H_5.CH_2(NH).NH_2 + (C_2H_3O)_2O = C_{10}H_{11}NO_2 + C_2H_3O.NH_2$. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 129°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Phenyläthenylamidoxim $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.CH_2(N.OH).NH_2$. *Bildung.* Man versetzt die alkoholische Lösung von (1 Mol.) Benzylcyanid mit der wässerigen Lösung von (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und ($^1/_2$ Mol.) Soda und lässt das Gemisch 36—48 Stunden lang bei 40—50° im verschlossenen Gefäfse stehen (KNUDSEN, *B.* 18, 1068). Die filtrirte Lösung wird bei 40 mm und 35—40° verdunstet und die ausgeschiedenen Krystalle durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt. — Dünne, prismatische Stäbchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 67°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Flache Prismen. Schmelzp.: 155°.

Aethyläther $C_{10}H_{14}N_2O = C_7H_7.C(N.OC_2H_5).NH_2$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz des Phenyläthenylamidoxims und Aethyljodid (KNUDSEN, *B.* 18, 1071). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 58°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Versetzt man eine salzsaure Lösung des Aethers mit $NaNO_2$ und erwärmt gelinde, so scheidet sich zunächst ein Oel $C_7H_7.C(N.OC_2H_5).Cl$ (?) aus; bei stärkerem Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Bildung von N_2O, Alkohol und Phenylessigsäureamid.

Benzyläther $C_{15}H_{16}N_2O = C_7H_7.C(N.OC_7H_7).NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes $C_6H_5.CH_2(N.ONa).NH_2$ mit Benzylchlorid (KNUDSEN, *B.* 18, 1072). — Prismen. Schmelzp.: 55°.

Acetylphenyläthenylamidoxim $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_7H_7.C(N.O.C_2H_3O).NH_2$. *Bildung.* Aus Phenyläthenylamidoxim und Essigsäureanhydrid (KNUDSEN, *B.* 18, 1070). — Stäbchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°.

Benzoylphenyläthenylamidoxim $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_7H_7.C(NO.C_7H_5O).NH_2$. *Bildung.* Aus Phenyläthenylamidoxim und Benzoylchlorid (KNUDSEN, *B.* 18, 1069). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in HCl; leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aether.

Phenyläthenylphenyluramidoxim $C_{15}H_{15}N_3O_2 = C_7H_7C(N.OH).NH.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Digeriren einer Lösung von Phenyläthenylamidoxim in $CHCl_3$ mit Phenylcarbimid (KNUDSEN, *B.* 18, 1074). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°. Löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol und in Salzsäure, unlöslich in Wasser.

Aethyläther $C_{17}H_{19}N_3O_2 = C_7H_7.C(N.OC_2H_5).NH.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenyläthenylamidoximäthyläther und Phenylcarbimid (KNUDSEN, *B.* 18, 2482). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.. 148°. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Phenyläthenylazoximäthenyl $C_{10}H_{10}N_2O = C_7H_7.C\langle{NO \atop N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Durch längeres Kochen von Acetylphenyläthenylamidoxim mit Wasser (KNUDSEN, *B.* 18, 1071). — Flüssig. Siedep.: 262°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Phenyläthenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $C_{12}H_{12}N_2O_3 = C_7H_7.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen gleicher Moleküle Phenyläthenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid (KNUDSEN, *B.* 18, 2483). $C_8H_{10}N_2O + C_4H_4O_3 = C_{12}H_{12}N_2O_3 + H_2O$. Man löst das Produkt in Natron und fällt die Lösung mit HCl. — Prismatische Stäbchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 59—60°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Cu.$\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag. — Ag.$\bar{A}$. Niederschlag.

Phenyläthenylazoximbenzenyl $C_{15}H_{12}N_2O = C_7H_7C \langle {NO \atop N} \rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Benzoylphenyläthenylamidoxim mit Wasser (KNUDSEN, *B.* 18, 1071). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 82°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien.

Säure $C_8H_{11}O_3P$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylessigsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° (GUYE, *J.* 1884, 468). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 135—136°. — $Ca.C_8H_9PO_3 + 2H_2O$. Fast unlöslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$.

p-Chlorphenylessigsäure $C_8H_7ClO_2 = C_6H_4Cl.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen des Nitrils $C_6H_4Cl.CH_2.CN$, mit Kali (NEUHOF, *A.* 147, 346). Beim Behandeln von α-Toluylsäure mit Chlor an der Sonne (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 208). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 103.5—104° (JACKSON, FIELD, *Am.* 2, 89); 105—106° (SCHOTTEN, *H.* 7, 27). Leicht löslich in Benzol, Wasser und noch leichter in Alkohol und Aether.

Salze: NEUHOF. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A}$.

Amid $C_8H_8ClNO = C_8H_6ClO.NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175° (NEUHOF). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in heifsem Wasser.

Nitril $C_8H_6ClN = C_6H_4Cl.CH_2.CN$. *Bildung.* Bei 5—6stündigem Erhitzen von p-Chlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ mit Alkohol und Cyankalium auf 120—130° (NEUHOF). Bei längerem Stehen des öligen Nitrils beobachteten JACKSON und FIELD (*Am.* 2, 88) die Abscheidung einer kleinen Menge prismatischer Krystalle, welche bei 29° schmolzen und sich leicht in Alkohol und Aether lösten. Vielleicht bestanden sie aus einem polymeren Nitril.

Phenylchloressigsäure $C_8H_7ClO_2 = C_6H_5.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ mit Salzsäure auf 140° (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 208). Beim Erhitzen von Phenylnitroäthylen mit rauchender Salzsäure auf 100° (PRIEBS, *A.* 225, 337). $C_6H_5.CH:CH(NO_2) + 2HCl + H_2O = C_8H_7ClO_2 + NH_3O.HCl$. — *Darstellung.* Man erhitzt blausaures Bittermandelöl $C_7H_6O.CNH$ mit, bei 0° gesättigter, Salzsäure 2 Stunden lang auf 130° (SPIEGEL, *B.* 14, 239) und zieht die gebildete Säure mit Aether aus. Man bindet die Säure an Natron, schüttelt die Lösung des Natriumsalzes mit Aether aus und behandelt das Salz mit H_2SO_4 und Aether (R. MEYER, *A.* 220, 42). — Rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 78°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in heifsem Ligroïn, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht durch Natriumamalgam in α-Toluylsäure über. Giebt, beim Kochen mit Kalilauge, Mandelsäure und beim Behandeln mit NH_3 und Zinkstaub α-Toluylsäure. Liefert, beim Kochen mit Phenylhydrazin, Benzylidenphenylhydrazin (REISSERT, *B.* 17, 1452). $C_8H_7ClO_2 + 2C_6H_5.N_2H_3 = C_6H_5.CH:N_2H.C_6H_5 + C_6H_5.N_2H_3.HCl + CH_2O_2$. Die Salze sind sehr unbeständig.

Methylester $C_9H_9ClO_2 = C_8H_6ClO_2.CH_3$. Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 248° (kor.) (R. MEYER, BONER, *A.* 220, 44). Der Dampf reizt die Augen stark.

Phenyldichloressigsäure $C_8H_6Cl_2O_2 = C_6H_5.CCl_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Phenylchloressigsäure an der Sonne (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 209). Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Benzoylameisensäureester $C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5$ mit PCl_5 (CLAISEN, *B.* 12, 630). — Quadratische Tafeln. Schmelzp.: 50—55° (C.), 69° (R.). In Wasser, Alkohol und Aether äufserst löslich. Sehr zerfliefslich. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoësäure.

Aethylester $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_8H_5Cl_2O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 263—266° (C.).

Nitril $C_6H_5.CCl_2.CN$.

Brom-α-Toluylsäuren $C_8H_7BrO_2 = C_6H_4Br.CH_2.CO_2H$. a. o-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Behandeln von α-Toluylsäure mit Brom und HgO (BEDSON, *Soc.* 37, 94). Man trennt die Säuren durch Darstellung ihrer Baryumsalze. Das Salz der p-Säure ist weniger in Wasser löslich. Das Nitril der Säure entsteht beim Kochen von o-Brombenzylbromid mit alkoholischem Cyankalium (JACKSON, WHITE, *Am.* 2, 316). — Lange, flache Nadeln oder monokline Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2; schwer löslich in kaltem Ligroïn, leicht in heifsem. Wird von Chamäleonlösung zu o-Brombenzoësäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln; sehr löslich in Wasser (JACKSON, WHITE). — Das Baryumsalz ist ein Firniss. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend (J., W.).

Nitril $C_8H_6BrN = C_6H_4Br.CH_2.CN$. Oel; erstarrt nicht im Kältegemisch (JACKSON, WHITE).

b. m-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Brom-p-Amido-α-Toluylsäure mit Aethylnitrit (GABRIEL, *B.* 15, 841). Das Nitril entsteht aus m-Brombenzylbromid und KCN (JACKSON, WHITE, *J.* 1880, 482). — Seideglänzende, asbestartige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 97° (J., W.); 100—100,5° (G.).

Nitril $C_6H_4Br.CH_2.CN$. Oel (J., W.).

c. p-Säure. *Bildung.* Durch Bromiren von α-Toluylsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 208; BEDSON, *Soc.* 37, 94). Durch Zerlegen des Nitrils mit Salzsäure im Rohr auf 100° (JACKSON, LOWERY, *Am.* 3, 247). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 114° (J., L.). Sublimirt in kleinen Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, sehr leicht in Alkohol, Aether und CS_2. Geht bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch in p-Brombenzoësäure über.

Salze: JACKSON, LOWERY. — Das Calciumsalz bildet in Wasser leicht lösliche Warzen. — Das Baryumsalz bildet undeutliche Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner, flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, der sich bei 60° schwärzt. Unlöslich in Wasser.

Nitril $C_8H_6BrN = C_6H_4Br.CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Brombenzylbromid mit Alkohol und Cyankalium (JACKSON, LOWERY). — Krystalle. Schmelzp.: 47°. Unlöslich in Wasser, mäſsig löslich in Alkohol, leicht in Benzol und CS_2.

Phenylbromessigsäure $C_8H_7BrO_2 = C_6H_5.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mandelsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120—130° (GLASER, RADZISZEWKI, *Z.* 1868, 142). Beim Behandeln von α-Toluylsäure mit Brom bei 150° (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 208). — Groſse, monokline Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 83—84°. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in α-Toluylsäure über. Beim Kochen mit Natron entsteht Mandelsäure und beim Kochen mit alkoholischem Kali Aethylmandelsäure. Bei der Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf Phenylbromessigsäureester entsteht Dibenzyldicarbonsäureester $C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Beim Behandeln mit Natrium liefert der Aethylester Diphenylmaleïnsäure- und Diphenylfumarsäureester $C_{16}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$.

Nitril (Phenylbromacetonitril) $C_8H_6BrN = C_6H_5.CHBr.CN$. Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von (1 Mol.) Brom auf Benzylcyanid (REIMER, *B.* 14, 1798). — Zerfällt bei 160—180° in HBr und Dicyanstilben $C_{14}H_{10}(CN)_2$. Leichter erfolgt diese Zerlegung beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium; wendet man hierbei einen Ueberschuss von KCN an, so entsteht daneben Dicyandibenzyl $C_{14}H_{12}(CN)_2$. Alkoholisches Kali wirkt lebhaft ein und bildet Stilbendicarbonsäure $C_{16}H_{12}O_4$.

Dibrom-α-Toluylsäure $C_8H_6Br_2O_2 = C_6H_3Br_2.CH_2.CO_2H$ entsteht in kleiner Menge, wenn rohe Brom-α-Toluylsäure mehrere Monate lang mit Brom an die Sonne gestellt wird (BEDSON, *Soc.* 37, 97).

Jod-α-Toluylsäuren $C_8H_7JO_2 = C_6H_4J.CH_2.CO_2H$. a. o-Säure. *Bildung.* Das Nitril entsteht aus o-Jodbenzylbromid und KCN (MABERY, ROBINSON, *Am.* 4, 102). Das Nitril wird 4 Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 125° erhitzt. — Feine, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95—96°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem, in Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, wenig löslich in Wasser.

b. p-Säure. *Bildung.* Durch Erhitzen des Nitrils mit rauchender Salzsäure auf 100° (MABERY, JACKSON, *B.* 11, 56; *Am.* 2, 253). — Schmale Platten (aus Wasser). Schmelzp.: 135°. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem Wasser, in Alkohol und Aether. Wird bei der Oxydation in p Jodbenzoësäure übergeführt. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Leicht lösliche, kleine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, der aus heiſsem Wasser in glänzenden Tafeln krystallisirt.

Nitril $C_8H_6JN = C_6H_4J.CH_2.CN$. *Bildung.* Aus p-Jodbenzylbromid und KCN (MABERY, JACKSON). — Perlmutterglänzende Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 50,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w.

Isonitrosophenylessigsäure $C_8H_7NO_3 = C_6H_5.C(N.OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei zweitägigem Stehen einer mit alkalischer Hydroxylaminlösung versetzten Lösung von phenylglyoxylsaurem Natrium (AD. MÜLLER, *B.* 16, 1619). $C_8H_6O_3 + NH_3O = C_8H_7NO_3 + H_2O$. Man säuert mit H_2SO_4 an, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den abgepressten Rückstand aus Aether um. — Krystalle. Schmelzp.: 127—128°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Spaltet beim Erhitzen mit HCl Hydroxylamin ab. Wird von Sn + HCl zu Phenylamidoessigsäure reducirt. — $K.\bar{A} + H_2O$. Krystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Seideglänzende Nädelchen. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_9H_9NO_3 = C_8H_6NO.CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (MÜLLER, *B.* 16, 2987). — Seideglänzende Nädelchen (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 138—139°. Nicht destillirbar. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Alkalien.

Dimethylester $C_{10}H_{11}NO_3 = C_6H_5.C(N.OCH_3).CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Monomethylester, Natriumäthylat und $CH_3.J$ (MÜLLER). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 55—56°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Nitro-α-Toluylsäuren $C_8H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO_2H$. a. o-Säure. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der p-Säure, beim Nitriren von α-Toluylsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 3, 648). Man neutralisirt die Säuren mit Baryt und erhält zunächst Warzen des p-Salzes, gelöst bleibt das o-Salz. Das Nitril dieser Säure entsteht aus o-Nitrobenzylchlorid und KCN (GABRIEL, BORGMANN, *B.* 16, 2066). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Bei freiwilligem Verdunsten der alkoholischen Lösung scheiden sich monokline Tafeln aus. Schmelzp.: 137—138° (BEDSON, *Soc.* 37, 93); 141° (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 507). In Wasser löslicher als die p-Säure. Geht bei der Oxydation in o-Nitrobenzoësäure über. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Schuppen. Zersetzt sich bei 100—110° (B.).

Nitril (Nitrobenzylcyanid) $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CN$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von 1 Thl. Benzylcyanid in 5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 507). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. Erst scheidet sich viel p-Nitrobenzylcyanid aus, dann krystallisirt aus der Mutterlauge o- und zuletzt m-Nitrobenzylcyanid. Entsteht, neben anderen Körpern, bei 6stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von 21 g o-Nitrobenzylchlorid mit 7 g KCN, gelöst in wenig Wasser (BAMBERGER, *B.* 19, 2635). Man fällt mit dem 2—3fachen Volumen Wasser, kocht den abfiltrirten Niederschlag mit der 80—100fachen Menge Wasser und filtrirt heifs. Beim Erkalten krystallisirt o-Nitrobenzylcyanid aus, das man aus Alkohol umkrystallisirt. — Grofse, trimetrische Prismen (aus Eisessig); glänzende, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 82,5° (B.), 84° (H.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser u. s. w. Die Lösungen werden durch Zusatz von etwas Natron tief blauviolett. Geht beim Kochen mit Potaschelösung oder besser durch Kochen mit Alkohol, o-Nitrobenzylchlorid und Alkohol in o-Dinitrocyandibenzyl über. HCl bewirkt Spaltung in NH_3 und o-Nitrophenylessigsäure.

o-Dinitrocyandibenzyl $C_{15}H_{11}N_3O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(CN).CH_2.C_6H_4(NO_2)$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von oNitrobenzylchlorid mit alkoholischem KCN oder mit Alkohol, o-Nitrobenzylcyanid und KCN (BAMBERGER, *B.* 19, 2637). $C_6H_4(NO_2).CH_2.CN + C_6H_4(NO_2).CH_2Cl = C_{15}H_{11}N_3O_4 + HCl$. — *Darstellung.* Siehe o-Nitrobenzylcyanid. Das in Wasser unlösliche Produkt der Einwirkung von KCN auf o-Nitrobenzylchlorid kocht man einige Stunden mit starker HCl, lässt dann erkalten, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit NH_3 und krystallisirt ihn dann aus Benzol und hierauf aus Alkohol um. Hierbei bleibt der Körper $C_{22}H_{14}N_4O_5$ ungelöst. — Kurze, dicke Prismen. Nur spurenweise löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Aether. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Sehr beständig gegen Säuren. Geht durch Kochen mit alkoholischem Kali in die Verbindung $C_{15}H_9N_3O_3$ über.

Verbindung $C_{15}H_9N_3O_3$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Dinitrocyandibenzyl mit etwas NaOH oder besser mit etwas K_2CO_3 (BAMBERGER, *B.* 19, 2640). $C_{15}H_{11}N_3O_4 = C_{15}H_9N_3O_3 + H_2O$. Entsteht auch, in kleiner Menge, beim Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem KCN (BAMBERGER). — Schwefelgelbe, atlasglänzende Blättchen oder glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 235—236°.

Verbindung $C_{22}H_{14}N_4O_5$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Dinitrocyandibenzyl mit o-Nitrobenzychlorid, Alkohol und etwas K_2CO_3 (BAMBERGER, *B.* 19, 2641). $C_{15}H_{11}N_3O_4 + C_6H_4(NO_2).CH_2Cl = C_{22}H_{14}N_4O_5 + HCl + H_2O$. Entsteht auch, in geringer Menge, beim Kochen von o-Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem KCN (BAMBERGER). — *Darstellung.* Siehe o-Dinitrocyandibenzyl. — Schwefelgelbe, glasglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 189,5°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig.

b. m-Säure. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei 2stündigem Kochen von 1 Thl. m-Nitrobenzylchlorid mit 1/3 Thl. KCN (gelöst in 1/3 Thl. H_2O) und 8—9 Thln. Alkohol (GABRIEL, BORGMANN, *B.* 16, 2064). Man zerlegt das Nitril durch Kochen mit konc. HCl. — Lange, dünne Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 117° (G., B.); 120° (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 506). — $Ag.\bar{A}$. Seideglänzende Krystalle, erhalten beim Versetzen einer heifsen Lösung des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$.

Nitril $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CN$. Grofse, monokline Krystalle. Schmelzp.: 61° (SALKOWSKI, *B.* 17, 506).

c. p-Säure. *Bildung.* Beim Auflösen von α-Toluylsäure in kalter rauchender Salpetersäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 209). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. α-Toluylsäure in 10 Thln. rauchender Salpetersäure, giefst die Lösung in die vierfache Menge Wasser und koncentrirt die Flüssigkeit langsam auf dem Wasserbade. Die auskrystallisirte Säure führt man in den Methylester über und krystallisirt diesen aus Ligroïn um. Dadurch wird reiner p-Nitro-α-Toluylester erhalten, den man vorsichtig mit Natronlauge zerlegt (MAXWELL, *B.* 12, 1765). Man kocht das Nitril 20 Minuten lang mit 10 Thln. rauchender Salzsäure (GABRIEL, *B.* 14, 2342; 15, 834). — Lange, seideglänzende Nadeln.

Schmelzp.: 151,5—152° (MAXWELL). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in kaltem Wasser. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt.

Salze: MAXWELL. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$ (R.). — $Ba.\bar{A}_2$. Gelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser. Hält $7H_2O$, von denen $5H_2O$ leicht an der Luft entweichen (BEDSON, *Soc.* 37, 92). — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Dicke Nadeln (MAXWELL). — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_9H_9NO_4 = C_8H_6(NO_2)O_2.CH_3$. Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 54° (MAXWELL). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_4 = C_8H_6(NO_2)O_2.C_2H_5$. Dünne Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 64° (R.), 65,5—66° (M.). Schwerer löslich in Ligroïn wie in Alkohol.

Amid $C_8H_8N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Man erwärmt die Lösung von 1 Vol. des Nitrils in 10 Vol. Vitriolöl kurze Zeit auf 100° und giefst, nach dem Erkalten, in Wasser. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (GABRIEL, *B.* 14, 2342). — Lange Prismen. Schmelzp.: 190—192°.

Nitril $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Eintragen von α-Toluylsäurenitril in Salpetersäure (RADZISZEWSKI, *B.* 3, 198). — *Darstellung.* Man trägt, unter Abkühlen, 1 Thl. Benzylcyanid in 9 Thle. rauchende Salpetersäure ein, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus kochendem Alkohol um (GABRIEL, *B.* 14, 2342). — Tafelförmige Blättchen. Schmelzp.: 114° (R.); 116° (G.).

Eine alkoholische Lösung von p-Nitrobenzylcyanid scheidet auf Zusatz von alkoholischem Kali und dann von Diazobenzolchlorid eine **Verbindung** $C_{14}H_{10}N_4O_2$ ab, die aus Eisessig in orangegelben Nadeln krystallisirt und bei 201—202° schmilzt (W. PERKIN, *B.* 16, 341).

Dinitro-α-Toluylsäure $C_8H_6N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.CO_2H$ ($CH_2 : NO_2 : NO_2$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitro-α-Toluylsäure mit Salpeterschwefelsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 210). Dinitrophenylacetessigester zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, langsam in Essigsäure, Alkohol und Dinitro-α-Toluylsäure (HECKMANN, *A.* 220, 134). $CH_3.CO.CH[C_6H_3(NO_2)_2].CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = C_2H_5.OH + C_8H_6N_2O_6 + C_2H_4O_2$. — *Darstellung.* Man trägt langsam 50 g α-Toluylsäure in 300 g abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein, giebt dann, ohne zu kühlen, 300 g Vitriolöl hinzu und giefst, nach 10 Minuten, die Lösung in das 10fache Volumen kalten Wassers. Der entstandene Niederschlag wird aus kochendem Wasser umkrystallisirt (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 823). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160°. Die Alkalisalze zerfallen schon bei gewöhnlicher Temperatur, sofort beim Kochen mit Wasser, in Carbonate und (a-)m-Dinitrotoluol (Schmelzp.: 71°) (RADZISZEWSKI, *B.* 3, 648). $C_6H_3(NO_2)_2.CH_2.CO_2K + H_2O = KH.CO_3 + C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$. Beim Behandeln mit Schwefelammonium entsteht o-Nitro-p-Amido-α-Toluylsäure. Liefert mit Zinn und Salzsäure p-Amidooxindol. Mit Natriumamalgam entstehen sofort NH_3 und schwarze Säuren (HECKMANN).

Aethylester $C_8H_5N_2O_6.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 35° (GABRIEL, MEYER). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Wasser

Verbindung $C_{24}H_{18}N_6O_{15}$ (?). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Dinitro-α-Toluylsäureäthylester mit alkoholischem Kali und wird als Nebenprodukt bei der Breitung von Dinitrophenylacetessigester erhalten, wenn man das Gemisch von Acetessigäther, Natriumäthylat und Bromdinitrobenzol längere Zeit kocht (HECKMANN, *A.* 220, 137). Kann infolge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol leicht von Beimengungen befreit werden. — Blättchen (aus heifsem Alkohol), Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 150,5°. Unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, wenig löslich in kaltem Benzol, leicht in siedendem Benzol und $CHCl_3$. Unlöslich in Soda, löslich in verdünnter Kalilauge mit blauer Farbe; wird aus der alkalischen Lösung durch CO_2 gefällt. Zerfällt beim Kochen mit koncentrirtem, alkoholischem Kali in NH_3, HNO_2 und die Säure $C_{48}H_{32}N_6O_{19}$ (s. Phenylacetessigsäure $C_{10}H_{10}O_3$). — $K_2.C_{24}H_{16}N_6O_{15}$. Goldglänzende Blättchen, erhalten durch Schütteln von alkoholischem Kali mit einer überschüssigen Lösung der Verbindung $C_{24}H_{18}N_6O_{15}$ in Benzol. Wenig beständig. Löst sich in Wasser mit blauer Farbe.

o-Nitrophenylnitrosoessigsäureäthylester $C_{10}H_{10}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Eintragen von o-Nitro-p-Amidophenylessigsäureester in ein erhitztes Gemisch von (1 Thl.) koncentrirter Salzsäure und (5 Thln.) einer alkoholischen Lösung von Aethylnitrit (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 826). $C_8H_7N_2O_4.C_2H_5 + 2HNO_2 + HCl = ClN_2.C_6H_3(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5 + 3H_2O$ und $ClN_2.C_6H_3(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = C_8H_5N_2O_5.C_2H_5 + HCl + N_2 + C_2H_4O$ (Aldehyd). Aus o-Nitrobenzoylameisensäureester und Hydroxylamin (GABRIEL, *B.* 16, 520). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 163°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Wasser und CS_2. Ziemlich löslich in koncentrirtem Ammoniak, schwach löslich in verdünntem, leicht in Kalilauge. Die Lösung in Kalilauge giebt mit $AgNO_3$

einen grünlichgelben, amorphen Niederschlag $Ag.C_{10}H_9N_2O_5$. Zerfällt mit koncentrirter Salzsäure bei 160° in CO_2, NH_3, $C_2H_5.Cl$ und o-Nitrobenzoësäure. $C_{10}H_{10}N_2O_5 + HCl + H_2O = CO_2 + NH_3 + C_2H_5.Cl + C_7H_5(NO_2)O_2$.

Bromnitro-α-Toluylsäuren $C_8H_6BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).CH_2.CO_2H$. a. p-Brom-o-Nitro-α-Toluylsäure ($CH_2 : NO_2 : Br = 1 : 2 : 4$). *Bildung* und *Darstellung* siehe p-Brom-m-Nitro-α-Toluylsäure (BEDSON, *Soc.* 37, 97). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 167—169°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch keine Bromnitrobenzoësäure (BEDSON, *B.* 10, 531). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln.

Methylester $C_9H_8BrNO_4 = C_8H_5BrNO_4.CH_3$. Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 66—68° (BEDSON).

b. p-Brom-m-Nitro-α-Toluylsäure ($CH_2 : NO_2 : Br = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Entsteht, neben der o-Nitrosäure, beim Eintragen von p-Brom-α-Toluylsäure in rauchende Salpetersäure (BEDSON, *Soc.* 37, 97; vgl. RADZISZEWSKI, *B.* 2, 207). Das Gemenge beider Säuren wird in einem heißen Gemisch von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser gelöst, wo dann beim Erkalten die o-Nitrosäure auskrystallisirt. Die Mutterlauge neutralisirt man mit Baryt und erhält zunächst Krystalle des schwerer löslichen Baryumsalzes der m-Nitrosäure. — Grüngelbe, abgeplattete Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 113—114°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Geht bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch in p-Brom-m-Nitrobenzoësäure (Schmelzp.: 198°) über. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Gelbe Tafeln oder Nadeln (B.).

Methylester $C_9H_8BrNO_4 = C_8H_5BrNO_4.CH_3$. Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 40—41° (BEDSON).

Aethylester $C_{10}H_{10}BrNO_4 = C_8H_5BrNO_4.C_2H_5$. Flüssig (B.).

c. o-Bromnitro-α-Toluylsäure (?). *Bildung.* Beim Nitriren von roher Brom-α-Toluylsäure (BEDSON, *Soc.* 37, 101). Wird das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, so fallen die p-Bromnitro-α-Toluylsäuren aus. Die Mutterlauge wird mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt und die in das Chloroform übergegangene Säure aus Eisessig umkrystallisirt. — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 162°.

Amido-α-Toluylsäuren $C_8H_9NO_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. a. o-Amido-α-Toluylsäure. Nicht im freien Zustande bekannt. Zerfällt, aus den Verbindungen abgeschieden, sofort in H_2O und das Anhydrid (Oxindol). Dieses entsteht beim Behandeln von o-Nitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (BAEYER, *B.* 11, 583). Beim Behandeln von Dioxindol $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH(OH)\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$ mit Zinn- und Salzsäure oder mit Natriumamalgam, in sauer gehaltener Lösung (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 29).

Nitril (Amidobenzylcyanid) $C_8H_8N_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzylcyanid mit Sn + HCl (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 508). — Sehr unbeständig. Versetzt man die (entzinnte) saure Lösung des Nitrils mit (1 Mol.) Natriumnitrit, so fällt die **Verbindung** $C_8H_6N_2O$ (Schmelzp.: 139°) nieder, aus welcher, durch Kochen mit konc. HCl, die dreibasische **Säure** $C_{14}H_{11}N_3O_4$ (?) hervorgeht.

Oxindol $C_8H_7NO = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$ (?). *Darstellung.* Eine frisch zu Dioxindol (s. d.) reducirte Isatinlösung (100 Thle. Wasser auf 1 Thl. Isatin) wird angesäuert und mit Natriumamalgam versetzt. Man erwärmt die Lösung und hält sie durch Zusatz von HCl oder H_2SO_4 stets sauer. Bleibt die Lösung auch beim Alkalischwerden hellgelb, so neutralisirt man genau mit Soda und dampft ein. Das ausgeschiedene Oxindol krystallisirt man aus Wasser um. Dasselbe kann auch den Lösungen durch Aether entzogen werden (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 29). — Lange, farblose Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 120°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Löslich in Alkohol und Aether, leicht in heißem Wasser. In Alkalien leichter löslich als in Wasser; wird der alkalischen Lösung durch Aether entzogen. Bleibt beim Kochen mit Barytlösung unverändert, geht aber beim Erhitzen mit Barytlösung auf 150° in Amido-α-Toluylsäure über (BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1704). Oxydirt sich, im feuchten Zustande, allmählich an der Luft zu Dioxindol. Reducirt bei längerem Kochen eine ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Liefert mit PCl_5 Dichlorindol $C_8H_5Cl_2N$ und mit salpetriger Säure Isatoxim $C_8H_6N_2O_2$. — $Ag.C_8H_6NO$. Voluminöser, flockiger Niederschlag, der beim Stehen körnig wird. — $C_8H_7NO.HCl$. Spieße, leicht löslich in Wasser.

Aethyläther $C_{10}H_{11}NO = C_8H_6NO.C_2H_5$. *Darstellung.* Man kocht 2 Stunden lang eine alkoholische Oxindollösung mit Natriumäthylat und Aethyljodid, verjagt dann den Alkohol und destillirt den gebildeten Aether mit Wasser über (BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1705). — Oel; sehr wenig löslich in Wasser. Wird von Barytwasser, selbst bei 200°, nicht verseift. Koncentrirte Salzsäure bewirkt bei 150° Verharzung, ohne daß Oxindol abgeschieden wird.

Acetyloxindol $C_{10}H_9NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\N(C_2H_3O)\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Durch Kochen von Oxindol mit Essigsäureanhydrid (SUIDA, *B.* 12, 1327). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leichter in Aether, sehr leicht in Alkohol. Wandelt sich beim Lösen in kalter, verdünnter Natronlauge um in

o-Acetylamidophenylessigsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_2.CO_2H$. Krystallinisch. Schmilzt unter Bräunung bei 142° (SUIDA, *B.* 12, 1328). Löslich in Aether. Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren gefällt. Zerfällt beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien glatt in Essigsäure und Oxindol. — Das Blei-, Kupfer- und Silbersalz sind unlöslich in Wasser.

Bromoxindol C_8H_6BrNO. *Darstellung.* Aus Oxindol und Bromwasser (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 32). — Federförmige Krystalle. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Löst sich unzersetzt in Kalilauge.

Tribromoxindol $C_8H_4Br_3NO + 2H_2O$. *Darstellung.* Wie bei Bromoxindol (BAEYER, KNOP). — Schmutzig blassviolette, federförmige Krystalle. Bräunt sich bei 155°, zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. Unzersetzt löslich in Kalilauge.

Nitrosooxindol s. Isatoxim.

Methylnitrosooxindol s. Methylisatin.

Nitrooxindol $C_8H_6N_2O_3 = C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$. *Darstellung.* Durch Eintragen von (1 Mol.) KNO_3 in eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. Oxindol in 10 Thln. Vitriolöl (BAEYER, *B.* 12, 1313). — Gelbe Nadeln oder Körner (aus Wasser). Fängt bei 175° an, sich zu zersetzen. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol. Löslich in Alkalien mit rothgelber Farbe.

Amidooxindol $C_8H_8N_2O$. a. Verbindung $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\N(NH_2)\end{matrix}\right\rangle CO$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Nitrosooxindol mit Zinn und Salzsäure (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 37). — Geht beim Behandeln mit Eisenchlorid, Kupferchlorid oder salpetriger Säure in Isatin über (BAEYER, *B.* 11, 1228). — $C_8H_8N_2O.HCl$. Warzen. Verliert bei 80° Salzsäure. Wird von Wasser zersetzt unter Abscheidung eines rothen Harzes.

b. p-Amidooxindol $NH_2.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_2\\NH\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 832). — Glasglänzende, lange Spiefse (aus kochendem Wasser). Sehr leicht oxydirbar. Schmilzt, unter starker Dunkelfärbung, gegen 200°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol und CS_2. Liefert mit Säuren krystallisirte Salze. Beim Behandeln mit Salzsäure und Isoamylnitrit entsteht

p-Diazonitrosooxindolchlorid $C_8H_5N_4ClO_2 = Cl.N_2.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH_2\\N(NO)\end{matrix}\right\rangle CO$. *Darstellung.* Man löst 4,5 g salzsaures p-Amidooxindol in 15 g H_2O, 100 g Alkohol und 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,13) unter Erwärmen, lässt erkalten und giebt, ehe sich Krystalle ausscheiden, 10 g Isoamylnitrit hinzu. Man filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit starkem Alkohol (GABRIEL, R. MEYER, *B.* 14, 2332). — Kleine, gelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. Wird beim Kochen mit Alkohol langsam angegriffen. Liefert, beim Kochen mit $2^1/_2$ Thln. Salzsäure und 25 Thln. Alkohol, Nitrosooxindol.

Azoxindol $C_8H_6N_2O + {}^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosodioxindol (s. Isatin) mit Natriumamalgam und Wasser entsteht Azoxindolnatrium (BAEYER, KNOP). — Würfel (aus Alkohol). Sublimirt in 220°, ohne zu schmelzen, in Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Verbindet sich mit Basen. Bildet mit HCl eine Verbindung, aus deren Lösung Wasser ein weifses Harz abscheidet. — $Ba(C_8H_5N_2O)_2$. Voluminöser Niederschlag, der zu einer hornartigen Masse eintrocknet.

Oxindolsulfonsäure (?) $C_8H_6NO(SO_3H)$ siehe Hydrindindisulfonsäure (aus Isatin).

b. m-Amido-α-Toluylsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitro-α-Toluylsäure mit Sn und HCl (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2065). — Kleine Tafeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 148—149°.

Nitril (Amidobenzylcyanid) $C_8H_8N_2O_2 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrobenzylcyanid mit Sn + HCl (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 506). — Bleibt bei — 17° flüssig.

c. p-Amido-α-Toluylsäure. *Bildung.* Aus p-Nitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 209). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 199—200° (BEDSON, *Soc.* 37, 92). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol. — Das neutrale Sulfat krystallisirt in hexagonalen Tafeln. — Das Kupfersalz ist ein grüner, völlig unlöslicher Niederschlag.

Nitril (Amidobenzylcyanid) $C_8H_8N_2 = C_6H_4(NH_2).CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Nitro-α-Toluylsäurenitril mit Zink und Salzsäure oder mit Zinn und Salzsäure (CZUMPELIK, *B.* 3, 474; FRIEDLÄNDER, *B.* 17, 237). Die entzinnte Flüssigkeit wird mit Natron übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt (GABRIEL, *B.* 15, 835). Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln einer kalt gehaltenen, ätherischen Lösung von p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäure $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H$ mit Zinn und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 229). — Atlasglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 43,5—44,5° (G.). Schmelzp.: 46°; Siedep.: 312° (F., M.). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Dampfdichte = 4,78 (ber. = 4,56). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwieriger in heifsem Wasser und CS_2. Liefert mit trockenem Brom ein leicht zersetzliches Additionsprodukt, während Bromwasser, aus der stark salzsauren Lösung der Base, voluminöse Nadeln des Dibromderivates $C_8H_6Br_2N_2$ ausfällt.

Salze: FRIEDLÄNDER, MÄHLY. — $C_8H_8N_2.HCl$. Tafeln, schwer löslich in kaltem Alkohol. — $(C_8H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$. Krystalle. — $(C_8H_8N_2)_2.H_2SO_4$. Lange, glänzende Nadeln. In Wasser schwerer löslich als die freie Base.

p-Acetamido-α-Toluylsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. p-Amido-α-Toluylsäure mit 2,5 Thln. Essigsäureanhydrid auf 100° (GABRIEL, *B.* 15, 841). — Kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 168—170°.

Nitril $C_{10}H_{10}N_2O = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH_2.CN$. *Bildung.* Man erwärmt 5 Minuten lang 1 Thl. Amidobenzylcyanid mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 100° (GABRIEL, *B.* 15, 836; FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 231). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 97°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, schwer in Benzol und CS_2. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen.

p-Diacetamido-α-Toluylsäurenitril $C_{12}H_{12}N_2O_2 = N(C_2H_3O)_2.C_6H_4.CH_2.CN$. *Darstellung.* Man kocht 20 Minuten lang 1 Vol. Amidobenzylcyanid mit 5 Vol. Essigsäureanhydrid (GABRIEL). — Glatte, glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Ziemlich leicht löslich in $CHCl_3$ und siedendem Wasser, mäfsig in Aether, Benzol, CS_2 und Eisessig, schwach in Alkohol und Aether.

p-Cyanamidophenylessigsäure $C_9H_8N_2O_2 = NH(CN).C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von Cyanchlorid in eine alkoholische Lösung von p-Amido-α-Toluylsäure (TRAUBE, *B.* 15, 2121). Die Lösung wird mit Wasser verdünnt und dann mit Aether ausgeschüttelt. — Glänzende Tafeln und Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 134°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr unbeständig; zersetzt sich schon theilweise beim Umkrystallisiren aus Wasser. Wandelt sich beim Abdampfen mit salzsäurehaltigem Wasser um in Uramidophenylessigsäure. — Das Kupfersalz ist ein brauner, sehr bald schwarz werdender Niederschlag, der sich in Alkohol löst.

p-Uramidophenylessigsäure $C_9H_{10}N_2O_3 + 1^1/_2H_2O = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CH_2.CO_2H + 1^1/_2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *Bildung.* Beim Abdampfen von Cyanamidophenylessigsäure mit salzsäurehaltigem Wasser (TRAUBE). — Kleine Warzen. Verliert das Krystallwasser bei 110° und schmilzt dann unter Zersetzung bei 174°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das Natriumsalz giebt mit Eisenchlorid einen rothgelben Niederschlag.

d. Phenylamidoessigsäure $C_8H_9NO_2 = C_6H_5.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,90) auf 100—110° (STÖCKENIUS, *B.* 11, 2002). Blausaures Bittermandelöl verbindet sich mit alkoholischem Ammoniak bei 60—80° zu Phenylamidoessigsäurenitril $C_6H_5.CH(NH_2).CN$. Dieses wird dann beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in NH_3 und Phenylamidoessigsäure gespalten (TIEMANN, *B.* 13, 383). Entsteht, neben Anilin, beim Behandeln von Phenylhydrazinbenzoylameisensäure mit Natriumamalgam (ELBERS, *A.* 227, 344). $C_6H_5.N_2H.C(C_6H_5).CO_2H + H_4 = C_8H_9NO_2 + C_6H_5.NH_2$. — Perlmutterglänzende Blättchen und Schuppen. Schmelzp.: 256° (T). Sublimirt bei 265°, ohne zu schmelzen (ELBERS). Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Zerfällt bei der Destillation fast glatt in CO_2 und Benzylamin (TIEMANN, *B.* 14, 1969). Die Verbindungen mit Alkalien und Erden sind wenig beständig. Acetylchlorid wirkt nicht ein. Mit PCl_5 entsteht Bittermandelöl. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Kaliumnitrit wird fast quantitativ Mandelsäure gebildet. Phenylamidoessigsäure, einem Hunde eingegeben, geht zum Theil als Mandelsäure in den Harn über (SCHOTTEN, *H.* 8, 66). — $Mg.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser (TIEMANN, FRIEDLÄNDER). — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen, leicht löslich in heifsem Wasser (T., F.). — Das Zn-, Pb- und Cu-Salz sind krystallinische Niederschläge. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus feinen prismatischen Krystallen bestehend, in Wasser fast unlöslich (T., F.). — $C_8H_9NO_2.HCl$. Orthorhombische Prismen. Giebt an Wasser Salzsäure ab (ST.). — $C_8H_9NO_2.HNO_3$ (ST.). — $C_8H_9NO_2.H_2SO_4$. Kleine Blätter und Tafeln. — $C_8H_9NO_2.H_3PO_4$. — $C_8H_9NO_2.C_2H_2O_4$.

Amid $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.CH(NH_2).CO.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Nitril und rauchender Salzsäure, in der Kälte (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1968). — Wird von Säuren und Alkalien äufserst leicht in NH_3 und Phenylamidoessigsäure gespalten. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Derbe Prismen (aus heifsem Wasser). Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol.

Nitril $C_8H_8N_2 = C_6H_5.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* Durch mehrstündiges Stehen von Mandelsäurenitril $C_6H_5.CH(OH).CN$ mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1967). — Gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Sehr leicht zersetzlich.

Phenylmethylamidoessigsäure (Phenylsarkosin) $C_9H_{11}NO_2 = C_6H_5.CH(NH.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Digeriren von Mandelsäurenitril $C_6H_5.CH(OH).CN$ mit (1 Mol.) alkoholischer Methylaminlösung bei 60—80° (TIEMANN, PIEST, *B.* 14, 1982). Durch kalte, rauchende Salzsäure wird das Nitril in das entsprechende Amid übergeführt und dieses 5 Stunden lang mit verdünnter Salzsäure gekocht, um die freie Säure zu erhalten. — Feine Blättchen (aus heifsem Wasser). Sublimirt bei 274°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_9H_{12}N_2O = C_6H_5.CH(NH.CH_3).CO.NH_2$. *Darstellung.* Durch Versetzen des Nitrils mit kalter rauchender Salzsäure (TIEMANN, PIEST). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 155°. — $C_9H_{12}N_2O.HCl$. Nadeln; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Phenylanilidoessigsäure $C_{14}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von 10 Thln. Phenylbromessigsäure mit 100—150 Thln. Alkohol und 11—12 Thln. Anilin (STÖCKENIUS, *J.* 1878, 779). Bildung des Nitrils (s. d.). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 164—168° (ST.). Sublimirt bei 173—175° in Nadeln. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether, Benzol. Entwickelt, bei raschem Erhitzen, Anilin und wenig Phenylbenzylamin $NH(C_6H_5)(C_7H_7)$ (TIEMANN, PIEST, *B.* 15, 2031).

Salze: STÖCKENIUS. — $C_{14}H_{13}NO_2.HCl$. Warzen und Krusten. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{14}H_{13}NO_2.HNO_3$. Dünne Nadeln. — $Ba(C_{14}H_{12}NO_2)_2$. Strahlenförmige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Aethylester $C_{16}H_{17}NO_2 = C_{14}H_{12}NO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (STÖCKENIUS). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 83—84°.

Amid $C_{14}H_{14}N_2O = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Man lässt ein Gemisch aus 1 Thl. des Nitrils und 10 Thln. Vitriolöl 2 Tage lang stehen, giefst dann die Lösung in das 6fache Volumen Wasser und neutralisirt mit NH_3. Der erhaltene Niederschlag wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt (TIEMANN, PIEST, *B.* 15, 2030). — Seideglänzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter HCl, in NH_3 und Phenylanilidoessigsäure.

Nitril $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_5).CN$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Bittermandelöl mit Anilin, KCN und HCl; beim Einleiten von Blausäuredampf in geschmolzenes Benzylidenanilin $C_6H_5.CH.NC_6H_5$, oder beim Behandeln des Letzteren mit KCN und HCl (CECH, *B.* 11, 246). Beim Erhitzen von Benzaldehydhydrocyanid mit Anilin und etwas Alkohol auf 100° (TIEMANN, PIEST, *B.* 15, 2028). — — *Darstellung.* Aus Benzylidenanilin (in wenig Alkohol gelöst), (1 Mol.) Cyankaliumlösung und (1 Mol.) konc. HCl (TIEMANN, PIEST). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol), derbe Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 85° (T., P.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, in Aether, Benzol und Ligroïn. Unlöslich in Natronlauge und in verdünnten Säuren. Verflüchtigt sich sehr schwer mit Wasserdämpfen. Zerfällt mit Wasser bei 120° in Bittermandelöl und Benzylidenanilin. Entwickelt, beim Erhitzen für sich, HCN. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl, in Anilin, HCN und Bittermandelöl. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Anilin und Mandelsäure. Liefert beim Behandeln mit Vitriolöl, in der Kälte, das Amid $C_{14}H_{14}N_2O$. Mit Brom entsteht ein Dibromderivat $C_{14}H_{10}Br_2N_2$. Verbindet sich nicht mit H_2S, liefert aber mit $(NH_4)_2S$, bei 150°, einen bei 114° schmelzenden Körper. Spaltet sich beim Erhitzen mit Schwefel auf 115—120° in H_2S, HCN und Benzenyl-o-Amidophenylmerkaptan. $C_{14}H_{12}N_2 + S_2 = H_2S + HCN + C_6H_5.C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_4$.

Phenyldibromanilidoessigsäurenitril $C_{14}H_{10}Br_2N_2 = C_6H_5.CH(NH.C_6H_3Br_2).CN$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Phenylanilidoessigsäurenitril mit Brom (TIEMANN, PIEST, *B.* 15, 2032). — Hellgelbe Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 92°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in Ligroïn. Wird von kaltem Vitriolöl nicht verseift; beim Erwärmen damit werden Bittermandelöl und (a-)m-Dibromanilin erhalten.

Phenyltoluidoessigsäuren $C_{15}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CH(NH.C_7H_7).CO_2H$. a. Phenyl-o-Toluidoessigsäure. *Bildung.* Aus Phenylbromessigsäure und o-Toluidin (STÖCKENIUS, *J.* 1878, 781). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 142—143°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Der Aethylester ist ölig.

b. Phenyl-p-Toluidoessigsäure. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylbromessigsäure mit p-Toluidin und Alkohol (STÖCKENIUS). — Unlöslich in Wasser; nicht ganz leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{17}H_{19}NO_2 = C_{15}H_{14}NO_2.C_2H_5$. Gelbliche Prismen. Schmelzp.: 89—90° (STÖCKENIUS).

Diamido-α-Toluylsäure $C_8H_{10}N_2O_2 + H_2O = (NH_2)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H + H_2O$ ($CH_2 : NH_2 : NH_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitro-p-Amido-Toluylsäure ($CH_2 : NO_2 : NH_2 = 1:3:4$) mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* 15, 1996). — Kurze, kompakte, glasglänzende Krystalle. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Unlöslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in heifsem Alkohol.

m-**Amidophenylamidoessigsäure** $C_6H_4(NH_2).CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrophenylamidoessigsäure mit Zinn und Salzsäure (PLÖCHL, LOË, *B.* 18, 1181). — Silberglänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 214°.

Bromamido-α-Toluylsäuren $C_8H_8BrNO_2 = C_6H_3Br(NH_2).CH_2.CO_2H$. a. p-Brom-o-Amido-α-Toluylsäure ($CH_2 : NH_2 : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Aus p-Brom-o-Nitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (BEDSON, *Soc.* 37, 98 u. *B.* 10, 1658). — Flache, prismatische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 167°. Löslich in Alkohol und $CHCl_3$, weniger in Aether. In Wasser leichter löslich als p-Brom-m-Amido-α-Toluylsäure. — $C_8H_8BrNO_2.HCl + H_2O$. Nadeln.

b. p-Brom-m-Amido-α-Toluylsäure ($CH_2 : NH_2 : Br = 1:3:4$). *Bildung.* Aus p-Brom-m-Nitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (BEDSON). — Nadeln. Schmelzp.: 133—134°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether. — $C_8H_8BrNO_2.HCl + H_2O$. Nadeln.

c. o-Bromamido-α-Toluylsäure. *Bildung.* Aus o-Bromnitro-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (BEDSON). — Blättchen. Schmelzp.: 186°. Das salzsaure Salz ist in Wasser weniger löslich als die Hydrochloride der beiden p-Bromamidosäuren.

d. m-Brom-p-Amido-α-Toluylsäure ($CH_2 : Br : NH_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Kochen von Bromacetamidobenzylcyanid $NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CH_2.CN$ mit 5 Thln. koncentrirter Salzsäure (GABRIEL, *B.* 15, 840). — Schüppchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 135—136°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2. Liefert mit Aethylnitrit m-Brom-α-Toluylsäure.

m-**Brom**-p-**Acetamido-α-Toluylsäure** $C_{10}H_{10}BrNO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Acetamido-α-Toluylsäure mit (1 Mol.) Brom (GABRIEL, *B.* 15, 841). — Nadeln. Schmelzp.: 164—165°. Wird von koncentrirter Salzsäure in Essigsäure und m-Brom-p-Amido-α-Toluylsäure gespalten.

Nitril (Bromacetamidobenzylcyanid) $C_{10}H_9BrN_2O = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsen, wässerigen Lösung von Acetamidobenzylcyanid mit 1 Mol. Brom (GABRIEL). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127—129°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

Bromdiamido-α-Toluylsäure $C_8H_9BrN_2O_2 = (NH_2)_2.C_6H_2Br.CH_2.CO_2H$ ($CH_2 : NH_2 : NH_2 : Br = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Bromnitroamido-α-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* 15, 1995). — Nadeln. Bräunt sich bei 190° und schmilzt unter Zersetzung bei 195—200°.

Nitroamido-α-Toluylsäuren $C_8H_8N_2O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).CH_2.CO_2H$. a. o-Nitro-p-Amido-α-Toluylsäure ($CH_2 : NH_2 : NO_2 = 1:4:2$). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitro-α-Toluylsäure mit wässerigem Schwefelammonium (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 824). — Lange, breite, rothbraune bis rothgelbe Nadeln. Schmelzp.: 184—186°. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, wenig in Aether, unlöslich in CS_2 und Benzol. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure und Salzsäure, das Diazochlorid $C_6H_3(NO_2)(CH_2.NO).N_2Cl$.

Methylester $C_9H_{10}N_2O_4 = C_8H_7N_2O_4.CH_3$. Schmelzp.: 94° (G., M.).

Aethylester $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_8H_7N_2O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (GABRIEL, MEYER). — Lange, feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 100°. Liefert mit salpetriger Säure Nitrophenylnitrosoessigsäureester $C_6H_4(NO_2).CH(NO).CO_2.C_2H_5$.

b. m-Nitro-p-Amido-α-Toluylsäure ($CH_2 : NO_2 : NH_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei 15 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Nitroacetamidobenzylcyanid mit 10 Thln. koncentrirter Salzsäure (GABRIEL, *B.* 15, 837). — Breite, orangegelbe Platten oder spitze Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 143,5—144,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und heifsem Wasser, mäfsig in $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in CS_2. Verbindet

sich mit HCl, die Verbindung wird aber durch Wasser zerlegt. Liefert mit koncentrirter Salzsäure und Aethylnitrit Nitrosomethylnitrodiazobenzolchlorid $CH_2(NO).C_6H_3(NO_2).N_2.Cl$ Wird von Sn und HCl zu Diamido-α-Toluylsäure reducirt.

Nitril $C_8H_7N_3O_2 = NH_2.C_6H_3(NO_2).CH_2.CN$. *Darstellung.* Man versetzt eine siedende Lösung von 1 Thl. Nitroacetamidobenzylcyanid in 50 Thln. Wasser so lange mit Normalkalilösung, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt (GABRIEL). — Orangegelbe, schiefrhombische Plättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 117—118°. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, weniger in Benzol, CS_2, $CHCl_3$ und kaltem Wasser. Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure einen explosiven Körper $NO_3.N_2.C_6H_3(NO_2).CH_2.CN$ (?), der sehr beständig gegen Alkohol ist.

m-Nitro-p-Acetamidobenzylcyanid $C_{10}H_9N_3O_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Eintragen von Acetamido- (oder Diacetamido-)benzylcyanid in 8—10 Thle. rauchende Salpetersäure und Fällen der Lösung, nach 20 Minuten, mit Wasser (GABRIEL). — Schwefelgelbe, flache Nadeln oder 4- bis 6-eckige Plättchen. Schmelzp.: 112—113°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und warmem Eisessig, mäfsig in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, schwach in CS_2.

c. m-Nitrophenylamidoessigsäure $C_6H_4(NO_2).CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) in eine abgekühlte Lösung von Phenylamidoessigsäure in Vitriolöl (PLÖCHL, LOË, *B.* 18, 1179). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, neutralisirt mit $PbCO_3$, zerlegt die filtrirte Lösung durch H_2S, dampft ein und fällt mit Alkohol. — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 172°. Leicht löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol. Leicht löslich in HCl. Wird von HNO_2 in m-Nitromandelsäure umgewandelt. — $Cu.\bar{A}_2$. Blassblaue Nadeln.

Bromnitroamido-α-Toluylsäure $C_8H_7BrN_2O_4 = NH_2.C_6H_2Br(NO_2).CH_2.CO_2H$ ($CH_2 : NO_2 : NH_2 : Br = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Bromnitroacetamidobenzylcyanid mit 50 Thln. HCl (GABRIEL, *B.* 15, 1994). — Lange, goldgelbe, glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 191—192°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Eisessig, wenig in $CHCl_3$ und Benzol, fast gar nicht in CS_2. Giebt bei der Reduktion Bromdiamido-α-Toluylsäure. Liefert, beim Versetzen mit Isoamylnitrit und konc. HCl (oder HBr), eine Diazoverbindung, aus welcher, beim Kochen mit Alkohol, Nitrosomethyldichlorbenzol $C_6H_3Cl_2.CH_2(NO)$ [oder Nitrosomethyldibrombenzol $C_6H_3Br_2.CH_2(NO)$] entstehen.

Bromnitroacetamidobenzylcyanid $C_{10}H_8BrN_3O_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_2Br(NO_2).CH_2.CN$ ($CH_2 : NO_2 : NH : Br = 1:3:4:5$). *Darstellung.* Durch Eintragen von 1 Thl. Bromacetamidobenzylcyanid $NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CH_2.CN$ in 5 Thle. abgekühlte, rauchende Salpetersäure (GABRIEL). — Feine, schwach gelbe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 190—191°. Schwer löslich in siedendem Wasser; löslich in Alkohol und Eisessig, wenig in $CHCl_3$ und Benzol, spurenweise in Aether, unlöslich in CS_2. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Essigsäure und Bromnitroamido-α-Toluylsäure.

Thio-α-Toluyl(säure)amid (Phenylacetothiamid) $C_8H_9NS = C_6H_5.CH_2.CS.NH_2$. *Bildung.* In eine Lösung von (200 g) Benzylcyanid in (500 g) Alkohol und (45 g) alkoholischem Ammoniak wird mehrere Tage lang H_2S eingeleitet und das Produkt, wohl verschlossen, einige Wochen stehen gelassen. Bleibt das Gemenge an der Luft stehen, so bildet sich zugleich unterschwefligsaures Phenylacetdiamin (BERNTHSEN, *A.* 184, 292; COLOMBO, SPICA, *B.* 8, 821). Beim Behandeln von α-Toluylsäureamid mit P_2S_5 (B., *B.* 11, 503). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 97,5—98°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in H_2S und Benzylcyanid. Ebenso wirkt Kalilauge, während verdünnte Salzsäure Spaltung in NH_3, H_2S und α-Toluylsäure bewirkt. Beim Kochen mit Ammoniak werden Schwefelammonium und α-Toluylsäureamid gebildet. HgO, $HgCl_2$ oder Bleisalze zerlegen das Thioamid in H_2S und Benzylcyanid. Durch Zink und Salzsäure wird das Thiamid in Phenyläthylamin $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$ übergeführt (COLOMBO, SPICA). Nach BERNTHSEN erhält man beim Kochen einer alkoholischen Lösung des Thioamids mit Zink Salzsäure nur H_2S und α-Toluylsäureester. Das Phenyläthylamin entsteht, aber neben der Verbindung $C_{24}H_{27}NS_2$ (s. u.), bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische, durch Essigsäure stets neutral gehaltene, Lösung des Thioamids (B.). Bei der Einwirkung von Jod auf eine alkoholische Lösung des Thioamids entsteht der Körper $C_{16}H_{14}N_2S$ (s. u.). Beim Erhitzen des Thioamids mit salzsaurem Anilin wird Phenylacetphenylamidin $C_6H_5.CH_2.C(NH_2).NC_6H_5$ gebildet.

Thio-α-Toluylsäureimidäther (Phenyläthenylimidothioäther): BERNTHSEN, *A.* 192, 56; 197, 341.

Methyläther $C_9H_{11}NS = C_6H_5.CH_2.C(NH).SCH_3$. Methyljodid verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Thio-α-Toluylsäureamid zu dem jodwasserstoffsauren Salze $C_9H_{11}NS.HJ$. Dasselbe schmilzt bei 138—139°. Der freie Thioäther ist sehr

unbeständig und zerfällt, schon im Exsiccator, in Benzylcyanid und Methylmercaptan. $C_6H_5.CH_2.C(NH).SCH_3 = C_6H_5.CH_2.CN + CH_3.SH$. — $(C_9H_{11}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Blättchen (B.).

Aethyläther $C_{10}H_{13}NS = C_6H_5.CH_2.C(NH).SC_2H_5$. Der freie Aether, aus den Salzen durch Natron abgeschieden, ist ölig und zerfällt sehr leicht in Mercaptan und Benzylcyanid. Seine alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge. — $C_{10}H_{13}NS.HCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Benzylcyanid und Mercaptan. — Prismen. Schmelzp.: 118—121°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_{10}H_{13}NS.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe, rhombische Blättchen. Schmilzt unter 130°. — $C_{10}H_{13}NS.HBr$. *Bildung.* Aus Thio-α-Toluylsäureamid und Aethylbromid bei 100°. — Grofse, dicke Prismen. — $C_{10}H_{13}NS.HJ$. *Bildung.* Aus C_8H_9NS und C_2H_5J. — Braungelbe Prismen. Schmelzp.: 115—116°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether.

Sulfid $C_{16}H_{14}N_2S = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.C = N \\ >S \mid \\ C_6H_5.CH_2.C = N \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Eintragen von Jod in eine heifse alkoholische Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid (BERNTHSEN, *A.* 184, 310). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 41—42°. Sehr leicht löslich in Aether und in CS_2, leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Sehr beständig gegen Säuren. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in eine Base $C_{10}H_{18}N_2$ (?) über.

Sulfid $C_{24}H_{27}NS_2 = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2.CH_2 & >S \\ C_6H_5.CH_2.C(NH_2) & \\ C_6H_5.CH_2.CH_2 & >S \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Phenyläthylamin, beim Behandeln einer alkoholischen, durch Essigsäure stets neutral gehaltenen, Lösung von Thio-α-Toluylsäureamid mit Natriumamalgam (BERNTHSEN, *A.* 184, 301). — Rhombische Tafeln (aus einem Gemenge von Alkohol und Chloroform). Schmelzp.: 107,5—108°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Aether, sehr leicht in CS_2 und Chloroform. Beim Erwärmen mit Kalilauge werden NH_3 und H_2S abgeschieden.

m-**Sulfophenylamidoessigsäure** $C_8H_9NSO_5 = SO_3H.C_6H_4.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylamidoessigsäure und krystallisirter Pyroschwefelsäure bei 120° (PLÖCHL, LOË, *B.* 18, 1182). — Mikroskopische Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in kaltem Wasser. Unlöslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, m-Sulfobenzoësäure.

Phenylsulfoessigsäure $C_8H_8SO_5 = C_6H_5.CH(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Die Ester dieser Säure entstehen beim Kochen von Phenylbromessisgäureestern mit koncentrirten Lösungen von Alkalisulfiten (PAPILSKY, *J.* 1880, 856). $C_6H_5.CHBr.CO_2.C_2H_5 + K_2SO_3 = C_6H_5.CH(SO_3K).CO_2.C_2H_5 + BrK$. Beim Kochen von freier α-Toluylsäure mit Kaliumsulfit entsteht nur Mandelsäure. — Die freie Säure erhält man durch Zerlegen des Ammoniaksalzes des Aethylesters mit Baryt und Fällen des Baryumsalzes mit H_2SO_4. Sie bildet eine krystallinische, sehr zerfliefsliche Masse. — $K_2.C_8H_6SO_5$. In Wasser leicht lösliche Krystalle. — $Ca.C_8H_6SO_5$. Aeufserst löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. — $Ba.C_8H_6SO_5$. Blättchen, ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem. — $Zn.C_8H_6SO_5$. Glänzende Blättchen, äufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Pb.C_8H_6SO_5$. Krusten oder Blättchen; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cu.C_8H_6SO_5$. Hellblaue Blättchen, von gleicher Löslichkeit wie das Kaliumsalz.

Methylester. Das Salz $C_6H_5.CH(SO_3.NH_4).CO_2.CH_3$ gleicht dem analogen Aethylsalz (P.).

Aethylester $C_6H_5.CH(SO_3.NH_4).CO_2.C_2H_5$. Grofse, glänzende, quadratische Tafeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Giebt mit PCl_5 Phenylchloressigester (?). — $C_6H_5.CH(SO_3K).CO_2.C_2H_5$. Dünne, glänzende Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in heifsem Alkohol (P.).

2. o-**Toluylsäure** $o\text{-}CH_3.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure spec. Gew. = 1,4 und 2 Vol. Wasser) (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 242). Ebenso aus Cantharen C_8H_{12} (PICCARD, *B.* 12, 579). o-Jodtoluol giebt, beim Behandeln mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam, o-Toluylsäureester (KEKULÉ, *B.* 7, 1007). Beim Kochen von Phtalid $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und Phosphor (HESSERT, *B.* 11, 238). o-Toluylsäurenitril entsteht: beim Glühen von o-toluolsulfonsaurem Kalium mit Cyankalium (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 246), beim Erhitzen von o-Tolylsenföl $CH_3.C_6H_4.NCS$ mit Kupferpulver (WEITH, *B.* 6, 419), beim Kochen von Iso-o-Toluylnitril $CH_3.C_6H_4.NC$ (WEITH, *B.* 7, 722), beim Erhitzen von o-Jodtoluol mit Cyansilber auf 350° (MERZ, WEITH, *B.* 10, 751) und

beim Erhitzen von o-Trikresylphosphat $(CH_3.C_6H_4)_3PO_4$ mit KCN (HEIM, *B.* 16, 1776). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Phtalid mit etwas über 1 Thl. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und (2 Atomen) gelben Phosphor (auf 3 Mol. Phtalid) in einem Strome von CO_2. Die ausgefällte o-Toluylsäure wird in (der äquivalenten Menge) Soda gelöst und die Lösung des Natriumsalzes zur Krystallisation verdampft (RACINE, *A.* 239, 72). Man zerlegt o-Toluylnitril (aus o-Toluidin, mit HNO_2, Kupfercyanurcyankalium u. s. w. bereitet) durch $1^1/_2$ stündiges Kochen mit dem 4fachen Gewicht an Schwefelsäure (von 75 %) (CAHN, *A.* 240, 280). — Lange Spieſse (aus verdünnter, wässeriger Lösung). Schmelzp.: 102°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heiſsem, sehr leicht in Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch vollständig verbrannt. Wird von Chamäleonlösung und verdünnter Salpetersäure zu Phtalsäure $C_8H_6O_4$ oxydirt. Mit Brom entsteht bei 140° Phtalid. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 227—228° (RACINE). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln (F., B.). Löst sich in Alkohol (spec. Gew. = 0,83) schwerer, in Wasser aber leichter als p-toluylsaures Calcium. (Trennung von p- und o-Toluylsäure) (FITTIG, RAMSAY). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln (F., B.).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 219,5° bei 713 mm (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2301).

Chlorid $C_8H_7O.Cl$. Siedep.: 211° bei 733 mm (ADOR, RILLIET).

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_3 = (CH_3.C_6H_4.CO)_2O$. Krystalle (aus Aether oder Benzol). Schmelzp.: 36—38; siedet oberhalb 325° (RACINE, *A.* 239, 74).

Amid $C_8H_9NO = C_8H_7O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 138° (WEITH, *B.* 6, 420). Sehr leicht löslich in Weingeist, in warmem Aether und in koncentrirter Salzsäure. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heiſsem.

Nitril $C_8H_7N = C_7H_7.CN$. *Bildung.* Siehe o-Toluylsäure. Aus o-Diazotoluolsalz und Kupfercyanürcyankalium (CAHN, *B.* 19, 756). — Flüssig. Siedep.: 203—204° (kor.) (WEITH, *B.* 6, 419). Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Toluylamid und beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200° in Toluylsäure über.

Isonitrilchlorid $CH_3.C_6H_4.NC.Cl_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von o-Tolylsenföl (LACHMANN, *B.* 12, 1349). — Siedep.: 218°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich heftig mit Alkohol, Eisessig, Kalilauge. Mit alkoholischem Kali entstehen o-Ditolylharnstoff und o-Tolylurethan $C_2H_5O.CO.NH(C_7H_7)$, mit Natriumäthylat nur der letzte Körper.

Chlortoluylsäuren $C_8H_7ClO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$. a. (a-)m-Chlortoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : Cl = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Entsteht, neben der p-Chlortoluylsäure, beim Kochen des entsprechenden Chlor-o-Xylols ($CH_3 : CH_3 : Cl = 1 : 2 : 4$) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (KRÜGER, *B.* 18, 1757). Man bindet die erhaltenen Säuren an Kalk. Das Salz der a-Säure ist in Wasser schwerer löslich als jenes der v-Säure. — Derbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166°. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, (a-)o-Methyl-m-Oxybenzoësäure. Wird von $KMnO_4$ zu a-Chlorphtalsäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze Prismen. Schwer löslich in heiſsem Wasser.

b. v-m-Chlortoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : Cl = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Beim Kochen von (v-)m-Chlor-o-Xylol mit verdünnter HNO_3 (KRÜGER, *B.* 18, 1758). — Nadeln. Schmelzp.: 154°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu p-Chlorphtalsäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Prismen. Ziemlich leicht löslich in heiſsem Wasser.

c. p-Chlortoluylsäure ($CO_2H:CH_3:Cl = 1:2:4$). *Bildung.* Siehe die (a-)m-Chlortoluylsäure (KRÜGER, *B.* 18, 1758). — Derbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, o-Methyl-p-Oxybenzoësäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in heiſsem Wasser.

d. **ω-Chlor-o-Toluylsäureamid** $C_8H_8ClNO = CH_2Cl.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Man erwärmt 1 g o-Cyanbenzylchlorid $CN.C_6H_4.CH_2Cl$ mit 4 ccm Vitriolöl $^1/_2$ Stunde lang auf 80—90° und gieſst dann, unter Kühlung, in Wasser (GABRIEL, *B.* 20, 2234). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 190°. Wandelt sich bei längerem Erhitzen auf 150—160° in salzsaures Pseudophtalimidin $C_8H_7NO.HCl$ um. Unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, gröſstentheils in NH_4Cl und Phtalid.

ω-Chlortoluylsäurenitril (o-Cyanbenzylchlorid) $C_8H_6ClN = CH_2Cl.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in siedendes o-Toluylsäurenitril (GABRIEL, OTTO, *B.* 20, 2222). — Monokline (FOCK, *B.* 20, 2223), glasglänzende Krystalle. Schmelzp.: 60—61,5°; Siedep.: 252° bei 758,5 mm. Löslich in heiſsem Wasser. Geht durch Behandeln mit Vitriolöl (und Wasser) in das Amid $CH_2Cl.C_6H_4.CO.NH_2$ über.

Bromtoluylsäuren $C_8H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_3Br.CO_2H$. a. (a-)m- oder p-Bromtoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : Br = 1 : 2 : 5$ oder 4 ?). *Bildung.* Bei der Oxydation von a-Brom-o-Xylol durch verdünnte Salpetersäure (1 : 5) (JACOBSEN, *B.* 17, 2375). — Flache,

seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—176°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, (a-)o-Methyl-m-Oxybenzoësäure ($CO_2H : CH_3 : OH = 1 : 2 : 5$). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen.

Identisch mit p-Bromtoluylsäure s. u.

b. (a-)m-Bromtoluylsäure [($CO_2H : CH_3 : Br = 1 : 2 : 5$ (?)]. *Bildung.* Beim Erhitzen von Brom-o-Aethyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1), im Rohr, auf 190 bis 200° (PIESZCEK, *B.* 19, 3088). — Feine Nädelchen. Schmelzp.: 118°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Aether.

c. p-Bromtoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : Br = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Das Nitril entsteht aus p-Brom-o-Toluidin (Schmelzp.: 57°) durch Austausch von NH_2 gegen CN (NOURRISSON, *B.* 20, 1016). — Schmelzp.: 187°. Sublimirt leicht in Nadeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu a-Bromphtalsäure oxydirt.

Amid $C_8H_8BrNO = CH_3.C_6H_3Br.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei 1½ stündigem Kochen von 10 g des Nitrils mit 100 ccm Alkohol und 10 g NaOH (NOURRISSON, *B.* 20, 1016). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Sublimirt in Nadeln, die bei 181—182° schmelzen. Löslich in 10 Thln. siedenden Alkohols.

Nitril $C_8H_6BrN = CH_3.C_6H_3Br.CN$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 70° (NOURRISSON). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

d. (v-)o-Bromtoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : Br = 1 : 2 : 6$). *Darstellung.* Man lässt o-Toluylsäure 24 Stunden lang mit überschüssigem Brom stehen, verdunstet dann das Brom, löst den Rückstand in möglichst wenig Aether und fällt die Lösung partiell mit Ligroïn. Hierbei fällt zunächst Bromtoluylsäure aus, während Toluylsäure gelöst bleibt (JACOBSEN, WIERSS, *B.* 16, 1956; RACINE, *A.* 239, 74). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 167°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in Ligroïn und in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, o-Oxy-o-Toluylsäure. Wird von verdünnter HNO_3 zu Bromphtalsäure (Schmelzp.: 157°) oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ (?). Strahlig-krystallinische Krusten. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Warzenförmig vereinigte Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

Methylester $C_9H_9BrO_2 = C_8H_6BrO_2.CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 44 bis 46° (RACINE, *A.* 239, 75).

ω-Cyantoluylsäure (Benzylcyanidcarbonsäure) $C_9H_7NO_2 = CN.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht bei 3—4 stündigem Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Phtalid und KCN mit Alkohol (von 96%) auf 180—185° (W. WISLICENUS, *A.* 233, 102). $C_8H_6O_2 + KCN = C_9H_6NO_2.K$. Man löst das Produkt in wenig Wasser und fällt, durch wenig HCl, Verunreinigungen und dann durch mehr HCl Cyantoluylsäure. — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 116°. Fast unlöslich in Wasser und kaltem Eisessig, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Phenylessig-o-Carbonsäure $C_9H_8O_4$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen.

Nitrotoluylsäuren $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. α- oder (a-)m-Nitrotoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : NO_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Entsteht, neben der v-Säure, beim Erwärmen von o-Toluylsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) auf 100° (JACOBSEN, WIERSS, *B.* 16, 1957). Man krystallisirt das Säuregemenge wiederholt aus schwachem Weingeist (von 5—10%) um, wobei sich zunächst α-Säure ausscheidet. Die leichter lösliche Säure bindet man an Kalk und krystallisirt das Calciumsalz um. Entsteht, neben der γ-Säure bei der Oxydation von (a-)o-Nitroxylol (JACOBSEN, *B.* 17, 162). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 179°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wird von $SnCl_2$ in (a-)m-Amidotoluylsäure übergeführt. — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Spießige Nadeln. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln.

b. β- oder (v-)m-Nitrotoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : NO_2 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Siehe die α-Säure (JACOBSEN, WIERSS). — Ziemlich lange Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 145° (vgl. FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 250). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. In heißem Wasser oder Alkohol (von 5—10%) leichter löslich als die α-Säure. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krusten. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gleicht dem Salze der α-Säure.

c. γ- oder p-Nitrotoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : NO_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Entsteht, neben der α-Säure, bei 48 stündigem Kochen von 25 g (a-)o-Nitroxylol mit 500 ccm Wasser und 250 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (JACOBSEN, *B.* 17, 162). Man bindet die gebildeten Säuren an Baryt und trennt die Baryumsalze durch mechanisches Auslesen.

— Sehr lange, glasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 152°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Grofse, durchsichtige, flache Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Dinitrotoluylsäure $C_8H_6N_2O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : NO_2 : NO_2$ = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von α- oder β-Nitrotoluylsäure in einem Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und rauchender Salpetersäure (JACOBSEN, WIERSS). — Sehr lange, spröde Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 206°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. Wird von verdünnter HNO_3 bei 170° zu Dinitrophtalsäure ($CO_2H : CO_2H : NO_2 : NO_2$ = 1 : 2 : 4 : 6) oxydirt. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser (RACINE, *A.* 239, 77).

Methylester $C_9H_8N_2O_6 = C_8H_5N_2O_6.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 73 bis 74° (RACINE).

Amidotoluylsäuren $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. Durch Behandeln von α- oder β-Nitrotoluylsäure mit Zinn und Salzsäure erhält man α- oder β-Amidotoluylsäure (JACOBSEN, WIERSS, *B.* 16, 1959).

a. α- oder (a-)m-Amidotoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : NH_2$ = 1 : 2 : 5). Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 196°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in heifsem Alkohol. Liefert mit salpetriger Säure (a-)m-Oxy-o-Toluylsäure.

b. β- oder (v-)m-Amidotoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : NH_2$ = 1 : 2 : 3). Kleine glasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 191°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Wird von salpetriger Säure in (v-)m-Oxy-o-Toluylsäure übergeführt.

c. γ- oder p-Amidotoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : NH_2$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitro-o-Toluylsäure mit Sn und HCl (JACOBSEN, *B.* 17, 164). Beim Erhitzen von p-Nitrophtalid $C_6H_3(NO_2)\langle {CH_2 \atop CO} \rangle O$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 205° (HÖNIG, *B.* 18, 3449). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 153° (H.). Sublimirt in Nadeln (H.). (Nach JACOBSEN soll die Säure gegen 165°, unter Zersetzung, schmelzen und bei längerem Erhitzen auf 200° in CO_2 und m-Toluidin zerfallen.) Wird von HNO_2 in p-Oxy-o-Toluylsäure übergeführt.

d. **Nitril der ω-Amido-o-Toluylsänre** (o-Cyanbenzylamin) $C_8H_8N_2 = NH_2.CH_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Bei 2stündigem Digeriren von 1 Thl. o-Cyanbenzylphtalimid $C_8H_4O_2.N.CH_2.C_6H_4.CN$ mit 4 Thln. rauchender Salzsäure (GABRIEL, *B.* 20, 2231). — Krystallinisch. Nicht flüchtig. Leicht löslich in kaltem Wasser. Zieht CO_2 an. Wird von salpetriger Säure in Phtalimidin übergeführt. $C_8H_8N_2 + HNO_2 = C_8H_7NO + N_2 + H_2O$. — $C_8H_8N_2.HCl + H_2O$. Glänzende Nadeln. — Pikrat $C_8H_8N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

m-Sulfo-o-Toluylsäure $C_8H_8SO_5 = CH_3.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : SO_3H$ = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von 1 Thl. o-Toluylsäure mit 5 Thln. Vitriolöl auf 160° (JACOBSEN, WIERSS, *B.* 16, 1959). — Langfaserige, krystallinische Masse. Aeufserst leicht löslich in reinem Wasser, weniger leicht in verdünnter H_2SO_4. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, (v-)m-Oxy-o-Toluylsäure. — Das Baryumsalz bildet feine, mikroskopische Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen.

Disulfotoluylsäure $C_8H_8S_2O_8 = CH_3.C_6H_2(SO_3H)_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Toluylsäure mit (4 Thln.) krystallisirter Pyroschwefelsäure auf 170° (JACOBSEN, WIERSS). — Mikroskopische Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Kresorsellinsäure $C_8H_8O_4$. — Das in Wasser sehr leicht lösliche Baryumsalz ist amorph.

Sulfamintoluylsäuren $C_8H_9NSO_4 = CH_3.C_6H_3(CO_2H).SO_2.NH_2$. a. (a-)m-Sulfamintoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : SO_2.NH_2$ = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Versetzen einer Lösung von 20 g o-Xylolsulfamid $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$ in 1 l Wasser und 10 g KHO, mit einer Lösung von 40 g $KMnO_4$ in 3 l Wasser (JACOBSEN, *B.* 14, 39). Die aus der koncentrirten Lösung durch HCl gefällten Säuren werden durch Darstellung von Kaliumsalzen getrennt. Es scheidet sich zunächst das Kaliumsalz der p-Säure aus. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 243°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast gar nicht in $CHCl_3$. In heifsem Wasser erheblich weniger löslich als die p-Säure. Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180°, o-Toluylsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali in (a-)m-Oxy-o-Toluylsäure über. — Das Kupfersalz bildet gelbe, hellblaue, sechsseitige Tafeln. — Das Silbersalz bildet kleine, warzenförmig vereinigte Prismen.

b. p-Sulfamintoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : SO_2.NH_2$ = 1 : 2 : 4). Lange Nadeln. Schmelzp.: 217° (JACKSON). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Zerfällt mit Salzsäure bei 180° in o-Toluylsäure, NH_3 und H_2SO_4. Giebt beim Schmelzen mit Kali p-Oxy-o-Toluylsäure. —

$K.C_8H_8NSO_4$. Große, rhomboëderartige, glasglänzende Krystalle. — Das Kupfersalz bildet hellblaue, würfelartige Krystalle, löslich in Kalilauge. — Das Silbersalz krystallisirt in langen Nadeln und löst sich leicht in heißem Wasser.

3. **m-Toluylsäure** $m-CH_3.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Brom-m-Toluylsäure mit Natriumamalgam (AHRENS, *Z.* 1869, 106; RICHTER, *B.* 5, 424). Bei der Oxydation von (rohem) m-Xylol mit verdünnter Salpetersäure (TAWILDAROW, *Z.* 1870, 419; *B.* 4, 410). Reines m-Xylol wird mit verdünnter Salpetersäure, im Rohr, auf 130—150° erhitzt (BRÜCKNER, *B.* 9, 406). Beim Erhitzen von uvitinsaurem Calcium mit $^1/_2$ Thl. Kalkhydrat (BÖTTINGER, RAMSAY, *A.* 168, 255). $2CH_3.C_6H_3(CO_2)_2Ca + Ca(OH)_2 = (CH_3.C_6H_4.CO_2)_2Ca + 2CaCO_3$. m-Toluylsäurenitril entsteht beim Erhitzen von m-Tolylsenföl $m-CH_3.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver auf 200—230° (WEITH, LANDOLT, *B.* 8, 720). – *Darstellung.* Man kocht m-Xylol mit verdünnter Salpetersäure (2 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,4 und 3 Vol. Wasser) (REUTER, *B.* 17, 2028). Man erhitzt (a-)Sulfamin-m-Toluylsäure mit koncentrirter Salzsäure auf 230° (JACOBSEN, *B.* 14, 2349). — Prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 110,5° (JACOBSEN). Schmilzt unter siedendem Wasser. Siedep.: 263° (J.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. In Wasser viel leichter löslich als p- oder o-Toluylsäure. Löslich bei 15° in 1170 Thln. und bei 100° in 60 Thln. Wasser (J.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$ oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Flache Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,17 Thle. und bei 100° 8,2 Thle. des wasserhaltigen Salzes (JACOBSEN). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Blättchen. — $Ag.\bar{A}$ (WEITH, LANDOLT).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 224,5—226,5° bei 710 mm (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2300).

Chlorid $C_8H_7O.Cl$. Siedep.: 218° bei 724 mm (ADOR, RILLIET).

p-Chlortoluylsäure $C_8H_7ClO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : Cl = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Aus p-Nitro-m-Toluylsäure durch Austausch der NO_2-Gruppe gegen Chlor (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* 144, 182). Bei der Oxydation von Chlor-m-Xylol mit Chromsäuregemisch (VOLLRATH, *A.* 144, 266; JACOBSEN, *B.* 18, 1761). — Schmelzp.: 209—210° (kor.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, m-Methyl-p-Oxybenzoësäure.

Salze: VOLLRATH. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$.

Aethylester $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_8H_6ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 260—265° (VOLLRATH).

Dichlortoluylsäure $C_8H_6Cl_2O_2 = CH_3.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von rohem Dichlorxylol (Siedep.: 222°) mit Chromsäuregemisch (HOLLEMANN, *A.* 144, 269). Der Zusammenhang dieser Säure mit m-Toluylsäure ist noch nicht nachgewiesen. — Schmelzp.: 160—161°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Bromtoluylsäuren $C_8H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_3Br.CO_2H$. a. (a-)o-Säure ($CO_2H : CH_3 : Br = 1 : 3 : 6$). *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Stehenlassen einer Lösung von m-Toluylsäure in überschüssigem Brom (JACOBSEN, *B.* 14, 2351). Beim Erhitzen von β-Bromisocymol ($CH_3 : C_3H_7 : Br = 1 : 3 : 4$) mit verdünnter HNO_3, im Rohr, auf 130—135° (KELBE, CZARNOMSKI, *A.* 235, 295). Beim Erhitzen von p-Bromnitrotoluol (Schmelzp.: 45°) mit Alkohol und KCN auf 220° und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit alkoholischem Kali (RICHTER, *B.* 5, 425). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 152—153° (K., Cz.). Schwer löslich in kaltem Eisessig. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, (a-)o-Oxytoluylsäure. Geht durch Oxydation in (a-)Bromisophtalsäure über. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in m-Toluylsäure über. — Das Calciumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich, kann aber doch in ziemlich langen Nadeln krystallisirt erhalten werden (J.). — Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich und krystallisirt äußerst schwierig.

b. p-Säure ($CO_2H : CH_3 : Br = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Brom-m-Xylol mit Chromsäuregemisch (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 32; JACOBSEN, *B.* 14, 2352). Entsteht, neben der o-Säure, beim Eintragen von m-Toluylsäure in Brom (JACOBSEN). Bei der Oxydation von α-Brom-m-Isocymol mit verdünnter Salpetersäure (KELBE, *B.* 15, 41). Aus p-Nitro-m-Toluylsäure durch Austausch von NO_2 gegen Br (REMSEN, KUHARA, *Am.* 3, 431). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—206° (F., A., M.); 209° (JACOBSEN). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in m-Toluylsäure über (AHRENS, *Z.* 1869, 106; BÖTTINGER, RAMSAY, *A.* 168, 258). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, p-Oxy-m-Toluylsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln, in Wasser viel schwerer löslich als das Calciumsalz der Bromtoluylsäure aus Brom-p-Xylol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

Aethylester $C_{10}H_{11}BrO_2 = C_8H_6BrO_2.C_2H_5$. Flüssig. Erstarrt bei —5° krystallinisch. Siedep.: 270—275° (F., A., M.).

c. Brom-m-(?)Toluylsäure. *Bildung.* Entsteht, neben p-Brom-m-Toluylsäure, bei der Oxydation von rohem Bromxylol (Siedep.: 200—208°) mit Chromsäure (AHRENS, *Z.* 1869, 106). — Schmelzp.: 185—190°. — $Ca.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Kleine Nadeln, in Wasser viel löslicher als das Salz der p-Brom-m-Toluylsäure.

Dibromtoluylsäure $C_8H_6Br_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (rohem) Dibromxylol mit Chromsäuregemisch (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 36). — Mikroskopische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 185—186°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem und Wasser in kaltem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Nitrotoluylsäuren $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. (a-)o-Säure ($CO_2H : NO_2 : CH_3 = 1:2:5$). *Bildung.* Entsteht, neben wenig der (v-)o-Säure, beim Eintragen von m-Toluylsäure in rauchende Salpetersäure (JACOBSEN, *B.* 14, 2353). Man bindet die gebildeten Säuren an Baryt und erhält zunächst das Salz der (v-)o-Säure. — Monokline (?) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 219°. Leicht löslich in heifsem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Rechtwinkelige Tafeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flache Prismen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser.

b. (v-)o-Säure ($CO_2H : CH_3 : NO_2 = 1:3:2$). *Bildung* und *Darstellung.* Siehe die (a-)o-Säure. — Gleicht der (a-)o-Säure. Schmelzp.: 182°. — Das Baryumsalz bildet kleine, flache Nadeln. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich und schwer löslich in heifsem Wasser.

c. p-Säure ($CO_2H : CH_3 : NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von (20 g) (rohem) Nitroxylol mit Chromsäuregemisch (40 g $K_2Cr_2O_7$, 55 g H_2SO_4 mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt) (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* 144, 168). — Krystallpulver. Schmelzp.: 211°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. — $NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 7H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelbliche Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich.

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_4 = C_8H_6NO_4.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 55° (B., K.).

Amid $C_8H_8N_2O_3 = C_8H_6(NO_2)O.NH_2$. Blättchen. Schmelzp.: 151° (B., K.).

Nitril $C_8H_6(NO_2)N$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 80° (B., K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Geht, beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium über in eine bei 90° schmelzende Verbindung $C_8H_{10}N_2O$, isomer mit Amidotoluylsäureamid.

Dieselbe (?) Nitrotoluylsäure entsteht beim Kochen von Nitro-m-Isocymol mit verdünnter HNO_3 (KELBE, *A.* 221, 161). — Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214°. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser.

d. (s-)m-Nitrotoluylsäure ($CO_2H:CH_3:NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von s-m-Nitroxylol mit $KMnO_4$ auf dem Wasserbade (THÖL, *B.* 18, 360). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich reichlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Warzen. Löslich in 325 Thln. kalten Wassers.

Bromnitrotoluylsäure $C_8H_6BrNO_3 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Bromtoluylsäure (aus Bromxylol) mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, AHRENS, MATTHEIDES, *A.* 147, 34). — Krystalle. Schmelzp.: 175—176°. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Amidotoluylsäuren $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. a. (a-)o-Amidosäure (Methylanthranilsäure) ($CO_2H : NH_2 : CH_3 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von (a-)o-Nitrotoluylsäure mit Zinn und Salzsäure (JACOBSEN, *B.* 14, 2354). Beim Kochen von p-Methylisatosäure (S. 860) mit koncentrirter Salzsäure (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 62). — Lange, dünne Blätter. Schmelzp.: 172°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit salpetriger Säure (a-)o-Oxy-m-Toluylsäure. — $C_8H_9NO_2.HCl$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 26° (P.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Aether.

Methylester $C_9H_{11}NO_2 = C_8H_8NO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Methylanthranilcarbonsäure (s. u.) mit Holzgeist auf 180° (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 69). — Lange, rhombische Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 62°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Wasser.

Amid $C_8H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Methylanthranilcarbonsäure mit wässerigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,895) (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 66). — Monokline Säulen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

Anilid $C_{14}H_{14}N_2O = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Thl. p-Methylanthranilcarbonsäure mit 2 Thln. Anilin (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 67). — Perlmutterglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Ligroïn und Benzol, leicht in $CHCl_3$.

p-Methylanthranilcarbonsäure (p-Methylisatosäure) $C_9H_7NO_3 = CH_3.C_6H_3\langle{}^{CO}_{N.CO_2H}$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 21 g CrO_3, gelöst in 60 g Eisessig, in eine Lösung von 10 g p-Methylisatin $C_9H_7NO_2$ in 60 g Eisessig (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 58). Man lässt 12 Stunden in Eiswasser stehen, erwärmt dann 2 Stunden lang auf 40°, dann auf 70° und giefst die Masse in schwefelsäurehaltiges Wasser. — Blassgelbe Blätter (aus absolutem Alkohol). Zersetzt sich bei 245° und schmilzt, unter Entwickelung von CO_2, oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in Aceton. Wird durch verdünnte Säuren nicht verändert, zerfällt aber beim Kochen mit konc. HCl in CO_2 und Amidotoluylsäure. Beim Erwärmen mit NH_3 entsteht Amidotoluylsäureamid. Mit Phenylhydrazin erhält man das Derivat $NH_2.C_7H_6.CO.N_2H_2.C_6H_5$. Beim Erhitzen mit Holzgeist auf 180° wird Amidotoluylsäuremethylester gebildet.

b. (v-)o-Amidosäure ($CO_2H : CH_3 : NH_2 = 1:3:2$). *Bildung.* Beim Behandeln von (v-)o-Nitrotoluylsäure mit Zinn und Salzsäure (JACOBSEN, *B.* 14, 2354). — Kleine, flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. In heifsem Wasser leichter löslich als die (a-)o-Säure. Giebt mit salpetriger Säure (α-)o-Oxy-m-Toluylsäure (?).

c. p-Amidosäure ($CO_2H : CH_3 : NH_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Aus p-Nitrotoluylsäure mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* 144, 177). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Liefert mit salpetriger Säure p-Oxy-m-Toluylsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_9NO_2.HCl$. — $C_8H_9NO_2.HNO_3$. — $(C_8H_9NO_2)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Lange Prismen, leicht löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem.

Amid $C_8H_{10}N_2O + H_2O = C_8H_6(NH_2)O.NH_2 + H_2O$. *Darstellung.* Aus Nitrotoluylsäureamid und wässerigem Schwefelammonium. — Krystalle. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 115° (B., K.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem.

Benzamidotoluylsäure $C_{15}H_{13}NO_3 = NH(C_7H_5O).C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzoylisocymidid $(C_3H_7).C_6H_3(CH_3).NH(C_7H_5O)$ (Schmelzp.: 165°) mit verdünnter HNO_3 (KELBE, WARTH, *A.* 221, 169). — Gelbliche, kleine Nadeln (aus Aether). Schmilzt unter 100°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in heifsem Wasser, fast unlöslich in Ligroïn.

Nitro-o-Amidotoluylsäure $CH_3.C_6H_2(NO_2)(NH_2).CO_2H$. **Nitromethylanthranilcarbonsäure** $C_9H_6N_2O_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)\langle{}^{CO}_{N.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Auflösen von Methylanthranilcarbonsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 60). — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 175°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton.

Sulfotoluylsäuren $CH_3.C_6H_3(CO_2H).SO_3H$. Beim Erhitzen von m-Toluylsäure mit (4 Thln.) $H_2S_2O_7$ auf 160—180° entstehen zwei Sulfonsäuren, die in Wasser äufserst löslich sind und auch sehr lösliche Salze bilden. Eine Trennung der Säuren gelang nicht (JACOBSEN, *B.* 14, 2355). Aus dem rohen Gemisch der beiden Sulfonsäuren krystallisirt, auf Zusatz von nicht zu wenig Wasser, die (a-)o-Sulfonsäure ($CO_2H : CH_3 : SO_3H = 1:3:6$) in rhombischen Tafeln. Sie liefert, beim Schmelzen mit Kali, (a-)o-Oxytoluylsäure. Die andere Sulfonsäure ist die (s-)m-Sulfonsäure ($CO_2H : CH_3 : SO_3H = 1:3:5$) und liefert, beim Schmelzen mit Kali, (s-)m-Oxytoluylsäure.

Sulfamintoluylsäuren $C_8H_9NSO_4 = CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. a. Unsymmetrische Sulfamintoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : SO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von (a-)m-Xylolsulfonsäureamid $(CH_3)_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$ mit Chromsäuregemisch (ILES, REMSEN, *Am.* 1, 41; JACOBSEN, *B.* 11, 895). Schneller erfolgt die Oxydation des Sulfamids durch Chamäleonlösung, doch ist hierbei ein Ueberschuss zu vermeiden, da sonst Bildung von Sulfaminisophtalsäure $(SO_2.NH_2).C_6H_3(CO_2H)_2$ eintritt (JACOBSEN). — *Darstellung.* In ein kaltes Gemisch von 141 g $K_2Cr_2O_7$ und 213 g H_2SO_4 (verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser) trägt man 22 g α-Xylolsulfonsäureamid ein und erhält das Gemenge 1 Stunde lang im Sieden (COALE, REMSEN, *Am.* 3, 205). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 254° (kor.) (JACOBSEN). 100 Thle. Wasser von 15° lösen nicht ganz 2 Thle. Säure. In Alkohol und namentlich in Aether ziemlich schwer löslich. Unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2. Geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, in p-Oxy-m-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ über. Das Kaliumsalz liefert, beim Schmelzen mit Natriumformiat, Xylidinsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$. Die freie Sulfamintoluylsäure wird von $KMnO_4$ zu α-Sulfoisophtalsäure oxydirt, während in Gegenwart von Kali Oxydation zu Sulfaminisophtalsäure erfolgt. Wird von konc. HCl bei 150° völlig zerlegt, aber ohne Abscheidung von m-Toluylsäure. — $Ca.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser (I., R.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich (J.). Hält nach ILES und

REMSEN $5H_2O$. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln (I., R.).

b. Benachbarte Sulfamintoluylsäure ($CO_2H : SO_2 : CH_3 = 1:2:3$). *Bildung.* Bei der Oxydation von (v-)m-Xylolsulfonsäureamid (Schmelzp.: 95—96°) mit Chromsäuregemisch (JACOBSEN, *B.* 11, 901). — Schmelzp.: 202—203°. Geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, in (v-)o-Oxy-m-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ über. Von Chamäleonlösung wird die Sulfamidtoluylsäure in eine Sulfaminisophtalsäure $C_6H_3(SO_2NH_2)(CO_2H)_2$ übergeführt.

m-Tolursäure s. S. 864.

3. **p-Toluylsäure** $CH_3.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Xylol (BEILSTEIN, YSSEL, *A.* 137, 302), Cymol (NOAD, *A.* 63, 289), Terpentinöl und überhaupt von Terpenen (HIRZEL, *Z.* 1866, 205) mit verdünnter Salpetersäure. Aus p-Bromtoluol mit Kohlensäure und Natrium (KEKULÉ, *A.* 137, 184). Beim Behandeln von p-Bromtoluol mit Chlorameisenester und Natriumamalgam entsteht p-Toluylsäureester (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 126). Beim Erhitzen von p-Tolylsenföl $CH_3.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver entsteht p-Toluylsäurenitril (WEITH, *B.* 6, 421). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von p-Trikresylphosphat $PO_4(C_6H_4.CH_3)_3$ mit KCN (HEIM, *B.* 16, 1775) und beim Ueberleiten von p-Formyltoluid $CHO.NH_2.C_6H_4.CH_3$ über erhitzten Zinkstaub (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1006). Wahrscheinlich bildet es sich auch bei der Destillation von p-Formyltoluid mit starker Salzsäure (HOFMANN, *A.* 142, 126). Bei der Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von Toluol und Chlorkohlenoxyd entsteht p-Toluylsäurechlorid (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2176). p-Toluylsäureamid entsteht beim allmählichen Eintragen von 12 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 10 g Toluol, 30 g CS_2 und 10 g $NH_2.COCl$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *B.* 20, 859). — *Darstellung.* Man kocht anhaltend p-Xylol oder Cymol mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,38 und 4 Vol. Wasser), zieht die gebildete Säure mit Natron aus und befreit sie von einem Gehalt an Nitrosäure durch Kochen mit Zinn und Salzsäure. Man löst nun die Säure in Aether, wobei beigemengte Terephtalsäure zurückbleibt, und destillirt sie endlich mit Wasserdämpfen über (KEKULÉ, DITTMAR, *A.* 162, 339; BRÜCKNER, *A.* 205, 113). — Man schmilzt p-toluyl-o-benzoësaures Natrium mit 5—6 Thln. Kali (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 508). $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + 2KOH = CH_3.C_6H_4.CO_2K + C_6H_5.CO_2K + H_2O$. — Nadeln. Schmelzp.: 176—177° (BEILSTEIN, YSSEL); 180° (FISCHLI, *B.* 12, 615). Siedep.: 264° (CANNIZZARO, *A.* 124, 254); 274—275° (korr.) (FISCHLI). Löst sich reichlich in kochendem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Geht, bei der Oxydation mit Chromsäure, in Terephtalsäure über (BEILSTEIN, YSSEL). — K.Ā. (B., Y.). — Mg.Ā₂ + $3H_2O$ (B., Y.). — Ca.Ā₂ + $3H_2O$. Nadeln (B., Y.). — Ba.Ā₂ (NOAD). Krystallisirt mit $2H_2O$ in feinen Nädelchen (BUCHKA, IRISH, *B.* 20, 1764). — Cu.Ā₂ (N.). — Ag.Ā (N.).

Methylester $C_9H_{10}O_2 = C_8H_7O_2.CH_3$. Intensiv riechende Krystalle. Schmelzp.: 32°; Siedep.: 217° (FISCHLI).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_8H_7O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 228° (NOAD).

Phenylester $C_{14}H_{12}O_2 = C_8H_7O_2.C_6H_5$. *Bildung.* Bei der Destillation von Toluylsalicylsäureanhydrid (KRAUT, *J.* 1858, 406). — Blättchen. Schmelzp.: 71—72°.

Eugenolester $C_{18}H_{18}O_3 = C_8H_7O_2.C_9H_8.OCH_3$. Nadeln (CAHOURS, *A.* 108, 323).

Chlorid $C_8H_7O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 214—216°; spec. Gew. = 1,175 (CAHOURS, *A.* 108, 316). Siedep.: 224—226° bei 720 mm (ADOR, RILLIET, *B.* 12, 2298).

Amid $C_8H_9NO = C_8H_7O.NH_2$. Sehr feine Nadeln oder grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 151° (FISCHLI, *B.* 12, 615); 156° (GATTERMANN, SCHMIDT); 158—159° (HOLLEMAN, *R.* 6, 78). Wenig löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzin, leicht in heifsem Wasser und Alkohol (SPICA, *B.* 9, 82; vgl. VOLLRATH, *Z.* 1866, 489).

Methylamid $C_9H_{11}NO = C_8H_7O.NH.CH_3$. *Bildung.* Aus Methylcarbaminsäurechlorid $NH(CH_3).COCl$, Toluol und $AlCl_3$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *B.* 20, 121). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 143°.

Aethylamid $C_{10}H_{13}NO = C_8H_7O.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Aethylcarbaminsäurechlorid, Toluol und $AlCl_3$ (GATTERMANN, SCHMIDT). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 96°. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in p-Toluylsäure und Aethylamin.

Anilid $C_{14}H_{13}NO = C_8H_7O.NH(C_6H_5)$. Sehr feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 139° (FISCHLI, *B.* 12, 615); 140—141° (BRÜCKNER, *A.* 205, 132). Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Eisessig. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Terephtalsäure oxydirt.

o-**Nitranilid** $C_{14}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7O.NH.C_6H_4(NO_2)$. *Darstellung.* Aus Toluylchlorid und o-Nitranilin (BRÜCKNER, *A.* 205, 118). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Wasser (HÜBNER, *A.* 210, 328).

Diphenyltoluylamid $C_{20}H_{17}NO = C_8H_7O.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in eine warme Lösung von $N(C_6H_5)_2.COCl$ in Toluol (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2118). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 153—155°. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwer in heifsem Aether, unlöslich in Ligroïn.

m-Nitro-p-Toluid $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_8H_7O.NH.C_6H_3(NO_2).CH_3$. *Darstellung.* Aus m-Nitro-p-Toluidin und p-Toluylchlorid (HÜBNER, *A.* 210, 331). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. Unlöslich in Wasser.

Xylid $C_{16}H_{17}NO = C_8H_7O.NH.C_6H_3(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus p-Toluylchlorid und Xylidin (aus Steinkohlentheerxylol) (BRÜCKNER, *A.* 205, 124; HÜBNER, *A.* 210, 332). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 139°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Nitroxylid $C_{16}H_{16}N_2O_3 = C_8H_7O.NH.C_6H_2(NO_2)(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Eingiefsen der theoretischen Menge rauchender Salpetersäure in eine eisessigsaure Lösung des Xylids (BRÜCKNER; HÜBNER). — Feine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht in heifsem Eisessig. Liefert mit Sn und HCl das Amidin $C_{16}H_{16}N_2$.

Nitril $C_8H_7N = CH_3.C_6H_4.CN$. Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 28,5°. Siedep.: 217,8° (SPICA, PATERNÒ, *B.* 8, 441; vgl. VOLLRATH, *Z.* 1866, 489). Beim Eintragen von Natrium in eine heifse, alkoholische Lösung von Tolunitril entstehen Toluol, HCN, Tolubenzylamin $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$ und sehr viel p-Toluylsäure (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 1710).

p-Homobenzenylamidoxim $C_8H_{10}N_2O = CH_3.C_6H_4.C(N.OH).NH_2$. *Bildung.* Beim Vermischen äquivalenter Mengen p-Toluylsäurenitril, $NH_3O.HCl$ und Na_2CO_3, alles gelöst in möglichst wenig Wasser (SCHUBART, *B.* 19, 1488). Man giebt Alkohol hinzu und erhitzt das Gemisch 6 Stunden lang, in verschlossenen Gefäfsen, auf 80—90°. — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 145—146°. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt verflüchtigen. Bei raschem Erhitzen wird p-Toluylsäurenitril regenerirt. — Na.Ā. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen von Homobenzenylamidoxim mit C_2H_5ONa und Aether. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Prismen. Schmelzp.: 186—187°.

Methyläther $C_9H_{12}N_2O = C_7H_7.C(N.OCH_3).NH_2$. *Bildung.* Aus dem Natriumsalz und CH_3J (SCHUBART, *B.* 19, 1489). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 85°. Siedet unzersetzt. Wird aus der Lösung in Säuren, durch Alkalien, gefällt.

Aethyläther $C_{10}H_{14}N_2O = C_7H_7.C(N.OC_2H_5).NH_2$. Nadeln (aus Wasser) Schmelzp.: 64° (SCHUBART).

Benzoat $C_{15}H_{14}N_2O_2 = C_7H_7.C(NO.C_7H_5O).NH_2$. *Bildung.* Aus p-Homobenzenylamidoxim und Benzoylchlorid (SCHUBART, *B.* 19, 1489). — Krystallinisch. Schmelzp.: 173°. Geht, beim Erhitzen, in die Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O$ (s. u.) über.

p-Homobenzenylazoximbenzenyl $C_{15}H_{12}N_2O = CH_3.C_6H_4.C\langle{}^{NO}_{N}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Homobenzenylamidoximbenzoat über den Schmelzpunkt (SCHUBART, *B.* 19, 1490). — Lange, feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 103°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Destillirbar. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkalien und Säuren. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

m-Fluortoluylsäure $C_8H_7FlO_2 = CH_3.C_6H_3Fl.CO_2H$ ($CO_2H : Fl : CH_3 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Aus m-Nitro-p-Toluylsäure durch Austausch der Nitrogruppe gegen Fluor (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 12, 93). — Schuppen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 160—161°.

Chlortoluylsäure $C_8H_7ClO_2 = CH_3.C_6H_3Cl.CO_2H$. a. o-Chlortoluylsäure ($CO_2H : Cl : CH_3 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Entsteht, neben anderen Säuren, beim Kochen von Chlorcymol $CH_3.C_6H_3Cl.C_3H_7$ (aus Thymol und PCl_5 bereitet) mit verdünnter HNO_3 (FILETI, CROSA, *G.* 16, 290). — Schmelzp.: 149—150°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in heifsem Benzol.

b. m-Chlortoluylsäure ($CO_2H : Cl : CH_3 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Chlorcymol $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)Cl$ (aus Carvakrol und PCl_5 oder durch Chloriren von Cymol) mit verdünnter Salpetersäure (FLEISCHER, KEKULÉ, *B.* 6, 1090; GERICHTEN, *B.* 10, 1249). — Grofse Blätter. Schmelzp.: 194—196° (kor. 199—201°) (GERICHTEN, *B.* 11, 366). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in kaltem Alkohol. Liefert, beim Schmelzen mit KOH m-Oxy-p-Toluylsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzige Krystalldrusen (G.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln (G.).

Bromtoluylsäuren $C_8H_7BrO_2 = CH_3.C_6H_3Br.CO_2H$. a. o-Säure ($CO_2H : Br : CH_3 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Brom-p-Cymol ($CH_3 : Br : C_3H_7 = 1 : 3 : 4$) (KELBE, KOSCHNITZKY, *B.* 19, 1731). — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 196°.

b. m-Säure ($CO_2H : Br : CH_3 = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von gebromtem Cymol (LANDOLPH, *B.* 5, 268), Brom-p-Xylol (JANNASCH, DIECKMANN, *A.* 171,

83), Brom-p-Aethyltoluol (MORSE, REMSEN, *B.* 11, 225) mit Chromsäuregemisch. Bei 12 stündigem Stehen von trockener p-Toluylsäure mit überschüssigem, trockenem Brom, in der Kälte (BRÜCKNER, *B.* 9, 407). — Kleine Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 203,5—204°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem. Wird von Natriumamalgam in p-Toluylsäure übergeführt. Liefert, beim Schmelzen mit KOH, m-Oxy-p-Toluylsäure. Wird von $KMnO_4$ zu Bromterephtalsäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kurze Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kurze, haarfeine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Dibromtoluylsäure $C_8H_6Br_2O_2 = CH_3.C_6H_2Br_2.CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : Br_2 = 1:4:3:6$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Dibrom-p-Xylol mit CrO_3 und Eisessig (SCHULTZ, *B.* 18, 1762). — Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 195°. Wird von $KMnO_4$ in s-Dibromterephtalsäure übergeführt. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. Löst sich bei 20° in etwa 100 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, dünne Nadeln. Löst sich bei 20° in 77 Thln. und bei 100° in 31 Thln. Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_8H_5Br_2O_2.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 49° (SCHULTZ, *B.* 18, 1762). Siedet gegen 310°.

Nitrotoluylsäuren $C_8H_7NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. m-Nitro-p-Toluylsäure ($CO_2H : NO_2 : CH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von Cymol mit höchst koncentrirter Salpetersäure (NOAD, *A.* 63, 297; vgl. FITTICA, *A.* 172, 309). Beim Erwärmen von p-Toluylsäure mit rauchender Salpetersäure (FITTIG, RAMSAY, *A.* 168, 251). — Grofse, monokline Prismen (aus Alkohol) (AHRENS, *Z.* 1869, 104). Schmelzp.: 189 bis 190°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (AHRENS). — $C_8H_6NO_4.Pb(OH)$. Käsiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln (A.). — $Ag.\bar{A}$ (NOAD).

Methylester $C_8H_6(NO_2)O_2.CH_3$. Krystalle (NOAD).

Aethylester $C_8H_6(NO_2)O_2.C_2H_5$. Hellgelbe Krystalle (NOAD).

b. Isomere Nitrotoluylsäure unbekannter Konstitution. AHRENS (*Z.* 1869, 103) erwärmte rohe Toluylsäure (erhalten durch Oxydiren von käuflichem Xylol mit verdünnter Salpetersäure) mit rauchender Salpetersäure und erhielt, aufser der obigen Nitro-p-Toluylsäure (Schmelzp.: 190°), noch 2 Nitrotoluylsäuren, deren Calciumsalze in Wasser löslicher waren, als jenes der Nitro-p-Toluylsäure. Die eine Säure war (v-)o-Nitro-m-Toluylsäure; die andere war eine Nitro-o-Toluylsäure, bildete haarfeine, lange Nadeln und schmolz bei 217—218°.

Das flüssige Nitrocymol $C_{10}H_{13}(NO_2)$ giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, eine β-Nitrotoluylsäure, die beim Erhitzen sublimirt, ohne vorher zu schmelzen. Sie löst sich kaum in kaltem Wasser, in 500 Thln. heifsem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (von 90%) (FITTICA, *B.* 7, 1357). Ihr in Wasser leicht lösliches Baryumsalz krystallisirt in Nadeln (LANDOLPH, *B.* 5, 937; FITTICA, *A.* 172, 316). — Bei der Oxydation von Diisonitroso-p-Ditolyläthan $[C_8H_7O.C(N.OH)—]_2$ (s. Diketone) mit Chromsäuregemisch entsteht eine γ-Nitrotoluylsäure, die beim Erhitzen sublimirt, ohne vorher zu schmelzen, in heifsem Wasser so gut wie unlöslich ist und auch in Alkohol (von 90%) sich nur schwer löst (FITTICA, *A.* 172, 317). — β- und γ-Nitrotoluylsäure werden von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen, aber mit Natriumamalgam erhält man Azotoluylsäuren. β-Nitrotoluylsäure liefert hierbei p-Azotoluylsäure, aus der γ-Nitrotoluylsäure entsteht eine isomere Azosäure, die beim Erhitzen sublimirt, ohne vorher zu schmelzen (FITTICA, *B.* 7, 1358).

Dinitro-p-Toluylsäure $C_8H_6N_2O_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$ ($CO_2H : NO_2 : CH_3 : NO_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Kochen von p-Toluylsäure mit Salpeterschwefelsäure (BRÜCKNER, *B.* 8, 1678). — Hellgelbe Blätter (aus siedendem Wasser). Schmelp.: 157 bis 158°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirbar. — $K.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dicke, rothe Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem. — $Ag.\bar{A}$.

Bromnitrotoluylsäure $C_8H_6BrNO_4 = CH_3.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. a. o-Bromsäure ($CO_2H : Br : CH_3 : NO_2 = 1:2:4:?$). *Bildung.* Beim Kochen von Bromcymol (aus Thymol und PBr_5) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,29—1,39) (FILETI, CROSA, *G.* 16, 297). — Dünne Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 199—200°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. 1 Thl. löst etwa sich in 1000 Thln. kalten Wassers; leicht löslich in kaltem Alkohol und in heifsem Benzol, fast gar nicht in kaltem Benzol und Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln.

b. m-Bromsäure ($CO_2H : Br : CH_3 : NO_2 = 1:3:4:?$). *Bildung.* Beim Digeriren von Brom-p-Toluylsäure mit höchst koncentrirter Salpetersäure (LANDOLPH, *B.* 5, 268). — Nadelförmige Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 170—180°. Schwer

löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. — Ba.$\bar{A}_2$ + H_2O. Nadeln (aus verdünntem Alkohol).

m-Amido-p-Toluylsäure $C_8H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ ($CO_2H : NH_2 : CH_3$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus m-Nitro-p-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (AHRENS, *Z.* 1869, 104). — Zolllange, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 164—165°. In Wasser ziemlich leicht löslich. Wird von salpetriger Säure in m-Oxy-p-Toluylsäure übergeführt. Kocht man das beim Behandeln mit salpetriger Säure entstehende Diazoderivat mit absolutem Alkohol, so entsteht Oxytoluyläthyläthersäure. — $Ba(C_8H_8NO_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. In Wasser äufserst leicht löslich. — Pb.$\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag. — Cu.$\bar{A}_2$. Grüner, krystallinischer Niederschlag. — Ag.$\bar{A}$. — $C_8H_9NO_2.HCl$. — $(C_8H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (CAHOURS, *A.* 109, 17).

Thiotoluylsäureamid $C_8H_9NS = CH_3.C_6H_4.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von p-Toluylsäurenitril (PATERNÒ, SPICA, *B.* 8, 441). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 168°. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in p-Xylylamin $CH_3.C_6H_4.CH_2.NH_2$ über.

Sulfotoluylsäuren $C_8H_8SO_5 = CH_3.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. a. o-Sulfonsäure ($CO_2H : SO_3H : CH_3$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Bei der Oxydation von Thiothymol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (FITTICA, *A.* 172, 329). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in Alkohol. — $Mg.C_8H_6SO_5$ (aus absolutem Alkohol). Gelbliche Krystalle.

b. m-Sulfonsäure $C_8H_8SO_5 + 2H_2O$ ($CO_2H : SO_3H : CH_3$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Bei der Oxydation von Thiocarvakrol mit Salpetersäure (FLESCH, *B.* 6, 480; BECHLER, *J. pr.* [2] 8, 170), von Cymolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (REMSEN, BURNEY, *Am.* 2, 411) oder mit Salpetersäure (R. MEYER, BAUR, *A.* 220, 18). Aus p-Toluyläure und SO_3 (FISCHLI, *B.* 12, 616). Beim Behandeln von p-Xylolsulfonsäure mit einer alkalischen Lösung von $KMnO_4$ (REMSEN, EMERSON, *Am.* 8, 264). — Nadeln. Verliert 1 H_2O über Schwefelsäure. Zersetzt sich bei 185—190° ohne Schmelzung. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol, unlöslich in Aether (FISCHLI). Geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, in m-Oxy-p-Toluylsäure $C_8H_8O_3$ (Schmelzp.: 203—204°) über. — $K.C_8H_7SO_5 + 3H_2O$ (F.). Hält 2 H_2O (REMSEN, BURNEY). — $K_2.C_8H_6SO_5 + 1^1/_2H_2O$ Undeutliche Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (M., B.). — $Mg.C_8H_6SO_5 + 3H_2O$ (B.). Hält 7 H_2O (FISCHLI; M., B.). — Ba.$\bar{A}_2$ + 3 H_2O (FISCHLI). Hält 4 H_2O (M., B.). — $Pb.C_8H_6SO_5 + 3H_2O$. Körniges Pulver (F.). Hält 1 H_2O (B.). Krystallisirt mit 3 H_2O in Nadeln, die in heifsem Wasser leicht löslich sind (FISCHLI). Hält $3^1/_2 H_2O$ (M., B.). — $Ag_2.\bar{A} + H_2O$ (FISCHLI; M., B.).

Amid $C_7H_6(CO.NH_2)(SO_2.NH_2) + {}^1/_2 H_2O$ (über H_2SO_4). Lange Nadeln. Schmelzp.: 228° (FISCHLI); 218° (MEYER, BAUR).

Sulfamintoluylsäure $C_8H_9NSO_4 = CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. a. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Xylolsulfonsäureamid (ILES, REMSEN, *B.* 11, 230) oder von Cymolsulfonsäureamid (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1433) mit Chromsäuregemisch. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 267°. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, leicht in Alkohol, sehr schwer löslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 220° unter Abscheidung von p-Toluylsäure. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in m-Oxy-p-Toluylsäure und dann in Oxyterephtalsäure über (H., R.). Kaliumpermanganat oxydirt die freie Säure zu Sulfoterephtalsäure und das Kaliumsalz zu Sulfaminterephtalsäure. — Ca.$\bar{A}_2$ + 4 H_2O. Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + 2 H_2O. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — Mn.$\bar{A}_2$ + 5 H_2O.

b. Sulfamintoluylsäure $C_8H_9NSO_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Butyltoluolsulfamid $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).SO_2.NH_2$ mit Chamäleonlösung (KELBE, BAUR, *B.* 16, 2565). — Schmelzp.: 242°. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

p-Disulfotoluylsäure $C_8H_8S_2O_8 = CH_3.C_6H_2(SO_3H)_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von p-Toluylsäure mit $H_2S_2O_7$ und P_2O_5 auf 250° (WEINREICH, *B.* 20, 982). — $Ba(C_8H_7S_2O_8)_2 + 5H_2O$. Krystalle, erhalten durch Kochen der Säure mit Wasser und $BaCO_3$.

p-Tolursäure $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* p-Toluylsäure, innerlich eingenommen, geht als Tolursäure in den Harn über (KRAUT, *A.* 98, 360). — Blättchen (aus Wasser), rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—165°. Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Aether. — $Ca(C_{10}H_{10}NO_3)_2 + 3H_2O$. Plattenförmige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — Ba.$\bar{A}_2$ + 5 H_2O. Mikroskopische Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser. — Ag.$\bar{A}$.

Eine isomere Tolursäure (m-Tolursäure?) wird nach dem Genuss von (käuflichem) Xylol im Harn abgeschieden (SCHULTZEN, NAUNYN, *Z.* 1868, 29). — Flüssig, löslich in Alkohol und Aether. — Das Baryumsalz krystallisiert nicht. — Zn.$\bar{A}_2$ + 4 H_2O. Blättchen. — Cu.$\bar{A}_2$ + 6 H_2O. Kleine blaugrüne Drusen.

4. **Säure** $C_8H_8O_2$. **Methylester** $C_9H_{10}O_2 = C_8H_7O_2.CH_3$. *Bildung.* Bei 50 bis 60stündigem Kochen von 1 Thl. Diazoessigsäuremethylester mit 50 Thln. Benzol (CURTIUS, *Dissertation*, München 1886, S. 81). — Flüssig. Siedep.: 210—211° bei 710 mm; spec. Gew. = 1,0685 bei 17°. Rauchende Salpetersäure wirkt explosionsartig ein und erzeugt ein Harz.

3. Säuren $C_9H_{10}O_2$.

1. **o-Aethylbenzoësäure** $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetophenoncarbonsäure $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ oder von Phtalylessigsäure $C_6H_4(CO)_2.CH.CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 180° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2206). Beim Behandeln von o-Trichlorvinylbenzoësäure $C_2Cl_3.C_6H_4.CO_2H$ oder von o-Dichlorbromvinylbenzoësäure mit Natriumamalgam (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2056). — Feine, flache, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 68° (Z., F.). — Ag.Ā. Lange, feine Nadeln.

2. **p-Aethylbenzoësäure** $C_2H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Diäthylbenzol $C_6H_4(C_2H_5)_2$ mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, KÖNIG, *A.* 144, 290). Aus p-Bromäthylbenzol $C_2H_5.C_6H_4Br$ mit Kohlensäure und Natrium (KEKULÉ, THORPE, *B.* 2, 421). — Blättchen. Schmelzp.: 112—113° (ASCHENBRANDT, *A.* 216, 218). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Geht bei der Oxydation durch Chromsäure oder Salpetersäure in Terephtalsäure über. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. Löslich in etwa 45 Thln. kalten Wassers (K., T.). — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 130°). Hellblauer Niederschlag, ganz unlöslich in Wasser. — Ag.Ā.

Nitroäthylbenzoësäure $C_9H_9NO_4 = C_2H_5.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ ($CO_2H : NO_2 : C_2H_5$ = 1 : 3 : 4) (?). *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von p-Aethylbenzoësäure in kalter, rauchender Salpetersäure (ASCHENBRANDT, *A.* 216, 220). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 155—156°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, bedeutend leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Grofse Blätter, in Wasser leicht löslich. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Breite Nadeln; schwer löslich in Wasser. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. In Wasser schwer lösliche Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, glänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Sulfaminäthylbenzoësäure $C_9H_{11}NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_3(C_2H_5).CO_2H$ ($CO_2H : SO_2 : C_2H_5$ = 1 : 3 : 4) (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Diäthylbenzolsulfamid $(C_2H_5)_2.C_6H_3.SO_2.NH_2$ mit Chromsäuregemisch (REMSEN, NOYES, *Am.* 4, 201). — Lange Nadeln. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 261—262°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Sulfoterephtalsäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

3. (v-)**o-Dimethylbenzoësäure** (α-Hemellithylsäure) $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 3. *Bildung.* Bei der Oxydation von v-Trimethylbenzol durch verdünnte HNO_3 (JACOBSEN, *B.* 19, 2518). — Grofse, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser. Das Calciumsalz liefert, beim Glühen mit Kalk, o-Xylol. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Lange Prismen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser.

Sulfamindimethylbenzoësäure $C_9H_{11}NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_2(CH_3)_2CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : CH_3 : SO_2$ = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Entsteht, neben der isomeren Sulfaminsäure ($CO_2H : CH_3 : CH_3 : SO_2$ = 1 : 2 : 6 : 4), bei der Oxydation von v-Trimethylbenzolsulfamid $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$ durch alkalische Chamäleonlösung (JACOBSEN, *B.* 19, 2519). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Baryumsalze; das Salz der (v-)o-Sulfaminsäure ist weniger löslich. — Lange, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 238°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Liefert, beim Erhitzen mit HCl auf 190°, (v-)o-Dimethylbenzoësäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4. (v-)**Xylylsäure** (v-)m-Dimethylbenzoësäure) $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ ($CH_3 : CO_2H : CH_3$ = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Beim Schmelzen von (v-)m-xylolsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (JACOBSEN, *B.* 11, 21). — Kurze Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 97 bis 99°. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und m-Xylol.

Sulfaminsäure $C_9H_{11}NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : CH_3 : SO_2$ = 1 : 2 : 6 : 4). *Bildung.* Entsteht, neben (v-)o-Sulfamindimethylbenzoësäure ($CO_2H : CH_3 : CH_3 : SO_2.NH_2$ = 1 : 2 : 3 : 5) (s. d.), bei der Oxydation von v-Trimethylbenzolsulfamid durch alkoholische Chamäleonlösung (JACOBSEN, *B.* 19, 2519). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 174°. Zerfällt, bei starkem Erhitzen mit HCl, in m-Xylol, H_2SO_4 und CO_2.

Eine Säure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ entsteht beim Kochen des Ketons $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Kalilauge (ADOR, RILLIET, *B.* 11, 399). — Sie liefert bei der Oxydation die Säuren $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$ und $C_6H_3(CO_2H)_3$.

5. p- oder (a-)om-**Dimethylbenzoësäure** (*Isoxylylsäure*) $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H(CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 5)$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln eines Gemenges von p-Bromxylol und Chlorameisensäureäthylester mit Natriumamalgam (JACOBSEN, *B.* 14, 2111). Bei der Oxydation von Methyl-p-Xylylketon $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit verdünnter HNO_3 (CLAUS, WOLLNER, *B.* 18, 1858). Das Amid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus p-Xylol, CS_2 und $NH_2.COCl$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *B.* 20, 861). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°; Siedep.: 268° (i. D.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, äufserst löslich in Alkohol. Liefert bei der Oxydation β-Xylidinsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krusten; mäfsig leicht löslich in Wasser, in heifsem nicht viel mehr als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr kleine Nadeln. — Das *Eisenoxydsalz* ist ein hell gelbbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — Das *Kupfersalz* ist ein blaugrüner, amorpher Niederschlag, der sich bald in mikroskopische Nadeln umwandelt.

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 186° (JACOBSEN). Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

6. **Xylylsäure** (*a-op-Dimethylbenzoësäure*) $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H(CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Xylylsäure, bei der Oxydation von Pseudocumol a-$C_6H_3(CH_3)_3$ mit verdünnter Salpetersäure. Die gebildeten Säuren werden mit Wasserdämpfen überdestillirt und, nach dem Behandeln mit Zinn und Salzsäure, an Kalk gebunden. Erst krystallisirt das Salz der p-Xylylsäure, dann jenes der Xylylsäure (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 269). Beim Behandeln von Brom-m-Xylol mit CO_2 und Natrium (KEKULÉ, *A.* 137, 186). Das Nitril entsteht: 1. beim Erhitzen von m-Formylxylid mit Zinkstaub (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1012); 2. beim Destilliren von Tri-m-Xylenylphosphat $PO(OC_8H_9)_3$ mit CNK (KREYSLER, *B.* 18, 1713); 3. man giefst die Lösung von 7 g $NaNO_2$ in 20 g H_2O allmählich in ein Gemisch von 12 g m-Xylidin, 80 g H_2O und 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) und trägt dann die erhaltene Diazoxylollösung in eine auf 90° erwärmte Kupfercyanürlösung ein. Das gebildete Nitril wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und durch gelindes Erwärmen mit Schwefelsäure (von 85%) in das Amid umgewandelt. Dieses erhitzt man 2 Stunden lang mit koncentrirter Salzsäure auf 170° (BIRUKOW, *A.* 240, 286). — *Darstellung.* Man leitet $COCl_2$ in, mit überschüssigem Aluminiumchlorid versetztes, m-Xylol, erwärmt von Zeit zu Zeit auf 100° und zerlegt das gebildete Chlorid $C_6H_3(CH_3)_2.COCl$ mit Wasser (ADOR, MEIER, *B.* 12, 1968). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser), monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 126°. Sublimirt unzersetzt. Siedep.: 267° bei 727 mm (A., M.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und m-Xylol. Geht bei der Oxydation durch (verdünntes) Chromsäuregemisch in a-Xylidinsäure $C_9H_8O_4$ über. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$ (?). Strahlig-krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$ (A., M.).

Chlorid $C_9H_9O.Cl$. Nadeln. Schmelzp.: 25,5—25,6°. Siedep.: 234—236° (ADOR, MEIER, *B.* 12, 1970).

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 179—181° (ADOR, MEIER). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr löslich in Alkohol. Wird beim Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt. Verbindet sich mit Säuren (HCl ..) zu Salzen, welche durch Wasser zerlegt werden.

Anilid $C_{15}H_{15}NO = C_9H_9O.NH(C_6H_5)$. Krystalle. Schmelzp.: 138,5° (ADOR, MEIER). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol.

Xylyldiphenylamid $C_{21}H_{19}NO = C_9H_9O.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus $N(C_6H_5)_2.COCl$, m-Xylol und $AlCl_3$ (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2120). — Monokline (LEPPLA, *B.* 20, 2120) Krystalle. Schmelzp.: 141—142°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und kaltem $CHCl_3$, schwer in heifsem Aether, kaum in heifsem Ligroïn. Liefert, mit HCl erhitzt, Xylylsäure.

Nitril $C_9H_9N = (CH_3)_2.C_6H_3.CN$. Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch. Riecht nach Bittermandelöl. Siedep.: 222° (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1012).

Bromxylylsäure $C_9H_9BrO_2(CO_2H : CH_3 : CH_3 : Br = 1 : 2 : 4 : 5)$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von 1 Thl. Brompseudocumol mit einer eisessigsauren Lösung von 2 Thln. CrO_3 (SÜSSENGUTH, *A.* 215, 244). Beim Bromiren von Xylylsäure (GUNTER, *B.* 17, 1608). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 172—173° (S.); 174° (G.). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt in Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und noch schwerer in salzsäurehaltigem Wasser. Die Salze der schweren Metalle zersetzen sich sehr leicht. — $K.\bar{A} + xH_2O$. Feine Nadeln, in Wasser sehr leicht löslich. Verliert über H_2SO_4 alles Krystallwasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadelbüschel, leicht löslich in Wasser.

Sulfaminxylylsäure $C_9H_{11}NSO_4 = CO_2H.C_6H_2(CH_3)_2.SO_2.NH_2$ ($CO_2H : CH_3 : CH_3 : SO_2 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Pseudocumolsulfamid mit Chromsäuregemisch oder mit verdünnter alkalischer Chamäleonlösung (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* 16, 190). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 268°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, sehr leicht in Alkohol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit konc. HCl auf 210°, Xylylsäure. — $K.\bar{A} + H_2O$. Derbe, glasglänzende, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Nadeln. — Das Calciumsalz ist zähflüssig. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (?). Undeutlich krystallisirte Masse.

7. p-**Xylylsäure** (mp-Dimethylbenzoësäure) $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Pseudocumol durch verdünnte Salpetersäure (s. Xylylsäure) (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 275). Das Nitril entsteht beim Schmelzen von o-xylolsulfonsaurem Kalium (JACOBSEN, *B.* 11, 23) oder von Tri-o-Xylenylphosphat $PO(OC_8H_9)_3$ (KREYSLER, *B.* 18, 1711) mit KCN. Der Aethylester entsteht aus a-Brom-o-Xylol mit Chlorameisensäureäthylester und Natriumamalgam (JACOBSEN, *B.* 17, 2374) — *Darstellung.* S. Xylylsäure. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kochendem, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und o-Xylol. Geht, bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure, in Xylidinsäure $C_9H_8O_4$ über. — $Ca.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Spiefse. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser.

p-**Xylyldiphenylamid** $C_{21}H_{19}NO = (CH_3)_2.C_6H_3.CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus $N(C_6H_5)_2.COCl$, o-Xylol und $AlCl_3$ (LELLMANN, BONHÖFFER, *B.* 20, 2119). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 134—136°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, schwer in heifsem Aether und Ligroïn. Liefert, beim Erhitzen mit konc. HCl, p-Xylylsäure.

Nitril $C_9H_9N = (CH_3)_2.C_6H_3.CN$. Flüssig. Siedep.: 230—232° (KREYSLER, *B.* 18, 1712). Mischt sich mit Alkohol und Aether.

Bromxylylsäure $C_9H_9BrO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Bromiren von p-Xylylsäure (GUNTER, *B.* 17, 1609). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 189°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Nitroxylylsäure $C_9H_9NO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Nitropseudocumol mit Chromsäuregemisch (SCHAPER, *Z.* 1867, 13). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, leicht in Alkohol. — Ist als ein Derivat der Xylylsäure aufzufassen (?). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Aethylester $C_9H_8(NO_2)O_2.C_2H_5$. Lange, feine Nadeln. Schmilzt bei Blutwärme.

8. **Mesitylensäure** (s-mm-Dimethylbenzoësäure) $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : CH_3 = 1:3:5$. *Bildung.* Beim Kochen von Mesitylen s-$C_6H_3(CH_3)_3$ mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) (FITTIG, *A.* 141, 144). (Die gebildete Säure wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und zur Entfernung beigemengter Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure gekocht.) Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 205° und auch beim Erhitzen eines Gemenges von Natriumäthylat und Natriumacetat mit Zinkstaub (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 202, 310). — Monokline Krystalle (aus Alkohol) (CALDERON, *J.* 1880, 371). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol. Schmelzp.: 166°. Geht durch Oxydation in Uvitinsäure $C_9H_8O_4$ und Trimesinsäure $C_9H_6O_6$ über. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und m-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$.

Salze: FITTIG, BRÜCKNER, *A.* 147, 45. — $Na.\bar{A}$ (bei 130°) (F.). — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + {}^1/_2H_2O$. Krystallkrusten. Löst sich in heifsem Wasser nicht leichter als in kaltem (F.). — $Ba.\bar{A}_2$. Grofse Prismen (F.). — $Zn.\bar{A}_2$. (bei 130°). — $Mn.\bar{A}_2$. — $Ni.\bar{A}_2$ (bei 130°). — $Ag.\bar{A}_2$. Nadeln, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Hält $1H_2O$ (HALL, REMSEN, *J.* 1880, 923).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_9O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 241°. Erstarrt unter 0° krystallinisch (FITTIG, BRÜCKNER).

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 133° (F., B.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

p-**Chlormesitylensäure** $C_9H_9ClO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Cl.CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : Cl : CH_3 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Chlormesitylen $C_6H_2Cl(CH_3)_3$ mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 325). — Monokline Prismen (aus Alkohol); wird aus der wässerigen Lösung der Salze pulverig gefärbt. Bräunt sich bei 220°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Sublimirt nicht unzersetzt. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Brommesitylensäuren $C_9H_9BrO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. a. o-Brommesitylensäure ($CO_2H : Br : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Entsteht, neben wenig p-Säure, bei 36stündigem Stehen von Mesitylensäure mit Brom; wird auch aus o-Nitromesitylensäure erhalten durch Austausch der NO_2-Gruppe gegen Brom (SCHMITZ, *A.* 193, 172). Um o- und p-Brommesitylensäure zu trennen, bindet man das Gemenge an Baryt, dann krystallisirt zunächst das p-Salz aus. — Rhombische Prismen (aus Alkohol); lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 146—147°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr feine, kleine Nadeln, in Wasser leicht löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Monokline Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser.

b. p-Brommesitylensäure ($CO_2H : Br : CH_3 : CH_3 = 1:4:3:5$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Brommesitylen mit Chromsäuregemisch oder mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, STORER, *A.* 147, 8); entsteht in kleiner Menge beim Bromiren von Mesitylensäure oder aus p-Nitromesitylensäure durch Austausch von NO_2 gegen Brom (SCHMITZ). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 214—215° (SCH.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem, leicht in heifsem Alkohol. — $K.\bar{A}$ (F., ST.). — $Ca.\bar{A}_2$. Haarfeine, lange Nadeln, in Wasser leicht löslich. Hält $5H_2O$ (SÜSSENGUTH, *A.* 215, 247). — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

Dibrommesitylensäure $C_9H_8Br_2O_2 = (CH_3)_2.C_6HBr_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibrommesitylen mit einer Lösung von CrO_3 in Eisessig (SÜSSENGUTH, *A.* 215, 250). — Nadeln. Schmelzp.: 194—195°. Sublimirt unzersetzt in glänzenden Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol, schwerer in Benzol. Die Salze der schweren Metalle zersetzen sich sehr leicht. — $Ca.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Nadeln oder grofse, quadratische Tafeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Derbe Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser.

Nitromesitylensäuren $C_9H_9NO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. a. o-Nitromesitylensäure ($CO_2H : NO_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Entsteht, neben wenig p-Säure, beim Eintragen von wenig Mesitylensäure in rauchende Salpetersäure (SCHMITZ, *A.* 193, 162). Man bindet die Säuren an Baryt und erhält zunächst Tafeln des Baryumsalzes der p-Säure. — Krystalle (aus Alkohol oder Aether); lange, feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 210—212°. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. — Das Calciumsalz ist in Wasser in jedem Verhältnisse löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältnisse in heifsem.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_4 = C_9H_8(NO_2)O_2.C_2H_5$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 64 bis 65° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol.

b. p-Nitromesitylensäure ($CO_2H : CH_3 : NO_2 : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge beim Nitriren von Mesitylensäure. Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Mesitylensäure, durch Kochen von Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure. Sie bleibt, nach dem Destilliren des Rohproduktes mit Wasserdämpfen, als nicht flüchtige Säure zurück (FITTIG, *A.* 141, 149; FITTIG, BRÜCKNER, *A.* 147, 48; SCHMITZ, *A.* 193, 168). Beim Behandeln von Nitromesitylen mit CrO_3 und Eisessig (EMERSON, *Am.* 8, 269). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem, leicht in heifsem Alkohol. Die aus Wasser oder schwachem Alkohol krystallisirte Säure schmilzt bei 174—176° (SCHMITZ), bei 179° (JACOBSEN, *B.* 11, 2054). Die aus starkem (oder absolutem) Alkohol krystallisirte schmilzt bei 214—220° (SCHMITZ), bei 223° (JACOBSEN). Krystallisirt man die hoch schmelzende Säure aus Wasser um, so schmilzt sie wieder bei 179° (J.). — $Mg.\bar{A}_2 + 11H_2O$ (F., B.). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$ (SCH.). Lange, nadelförmige Prismen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (SCH.). Monokline Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt auch mit $2H_2O$ und mit $6H_2O$ (F.). — $Ag.\bar{A}$ (F., B.).

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_4 = C_9H_8(NO_2)O_2.C_2H_5$. Feine Nadeln oder kurze Prismen. Schmelzp.: 72° (FITTIG, BRÜCKNER). Leicht löslich in Alkohol.

Amidomesitylensäure $C_9H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$. a. o-Amidomesitylensäure ($CO_2H : NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitromesitylensäure mit Zinn und Salzsäure (SCHMITZ, *A.* 193, 171). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187° (SCH.); 190° (JACOBSEN, *B.* 11, 2055). Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und (a-)m-Xylidin (SCH.). Mit salpetriger Säure entsteht o-Oxymesitylensäure $C_9H_{10}O_3$.

b. p-Amidomesitylensäure ($CO_2H : CH_3 : NH_2 : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Aus p-Nitromesitylensäure mit Zinn und Salzsäure (FITTIG, BRÜCKNER, *A.* 147, 50). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235°. Wenig löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und (v-)m-Xylidin (SCHMITZ). Wird

von salpetriger Säure in p-Oxymesitylensäure übergeführt (JACOBSEN, *B.* 12, 608). — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Lange Nadeln.

Sulfomesitylensäuren $C_9H_{10}SO_5 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mesitylensäure mit Schwefelsäureanhydrid entstehen zwei Sulfonsäuren, die man durch Darstellung der Calciumsalze trennt. Das Salz der α-Säure ist in Wasser weniger löslich (REMSEN, BROUN, *Am.* 3, 218).

a. α-Säure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, o-Oxymesitylensäure. Das Kaliumsalz giebt mit PCl ein Chlorid, welches sich mit NH_3 zu Sulfaminmesitylensäure (?) $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2).CO_2H$ umsetzt. Behandelt man diese nacheinander mit PCl_5 und NH_3, so resultirt ein Amid $(CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2).CO.NH_2$ (?), das in Nadeln krystallisirt, bei 287—288° schmilzt, sich sehr schwer in kochendem Wasser löst und von koncentrirter Salzsäure nicht zerlegt wird. — $Ca.C_9H_8SO_5 + 4H_2O$.

b. β-Säure. $Ca.C_9H_8SO_5 + 4H_2O$.

Sulfaminmesitylensäuren $C_9H_{11}NSO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(SO_2.NH_2).CO_2H$. a. o-Säure $(CO_2H : CH_3 : CH_3 : SO_2 = 1:3:5:6)$. *Bildung.* Beim Kochen von Mesitylensulfamid $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$ mit Chromsäuregemisch (HALL, REMSEN, *B.* 10, 1040; JACOBSEN, *A.* 206, 167). — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 263° (kor.) (JACOBSEN). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200° oder bei gelindem Schmelzen mit Aetzkali, unter Abscheidung von Mesitylensäure. Beim Schmelzen mit Aetznatron entsteht ebenfalls Mesitylensäure, daneben aber m-Xylolsulfamid (Schmelzp.: 137°) (J.). Wird von $KMnO_4$ in Sulfaminuvitinsäure $CH_3.C_6H_2(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$ übergeführt.

Nach HALL und REMSEN (*Am.* 2, 131) existirt die freie Säure nicht, sondern bestehen die bei 263° schmelzenden Krystalle aus dem Anhydride $C_9H_9NSO_3 = (CH_3)_2.C_6H_2\langle{SO_2 \atop CO}\rangle NH$. — $Ca(C_9H_{10}NSO_4)_2 + 6H_2O$. Kange, flache Tafeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (H., R., *Am.* 2, 134). Hält $5H_2O$ (J.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 3,27 und bei 20—22° 14 Thle. des krystallisirten Salzes (J.). — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellblaue Nadeln (H., R.). Hält $3H_2O$ (J.) — $Ag.C_9H_8NSO_3$. *Darstellung.* Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ (H., R., *Am.* 2, 135).

b. Säure $(CO_2H : CH_3 : SO_2 : CH_3 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Entsteht, neben der o-Säure, bei der Oxydation von (100 g) Mesitylensulfamid (gelöst in 50 g KHO, 2 l H_2O) mit Chamäleonlösung (200 g $KMnO_4$, 3 l Wasser) (JACOBSEN). Durch annäherndes Neutralisiren mit HCl wird aus der Lösung zunächst das unoxydirte Amid gefällt und dann durch mehr HCl die Sulfaminsäuren, welche man durch Darstellung ihrer Calciumsalze trennt; das Salz der p-Säure krystallisirt zuerst aus. — Lange, feine Nadeln. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 276° (kor.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, in heifsem aber sehr viel leichter als die o-Säure. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 200° wird Mesitylensäure abgespalten. Geht, bei gelindem Schmelzen mit Aetzkali oder Natron, in p-Oxymesitylensäure über. Wird von $KMnO_4$ zu Sulfaminuvitinsäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Glasglänzende Prismen; mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 2,05 Thle. krystallisirtes Salz. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Sehr kleine, ultramarinblaue, monokline Prismen.

9. **Hydrozimmtsäure** (Homotoluylsäure, Benzylessigsäure, β-Phenylpropionsäure) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Zimmtsäure und Natriumamalgam (ALEXEJEW, ERLENMEYER, *A.* 121, 375); beim Erhitzen von Zimmtsäure mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100° (POPOW, *Z.* 1865, 111). Aus Phenyläthylchlorid $C_6H_5.C_2H_4Cl$ und alkoholischem Cyankalium entsteht Hydrozimmtsäurenitril (FITTIG, KIESOW, *A.* 156, 249). Beim Erhitzen von rohem Natriumacetessigester mit Benzylchlorid entstehen Hydrozimmtsäureester und Dibenzylessigsäureester (SESEMANN, *B.* 6, 1086; 10, 758). $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2Cl = NaCl + CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ und $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = CH_3.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Beim Erhitzen von Benzylacetat mit Natrium auf 135° entsteht Hydrozimmtsäurebenzylester (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 300). $2CH_3.CO_2.CH_2.C_6H_5 + Na = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2.CH_2.C_6H_5 + CH_3.CO_2.Na + H$. Beim Erhitzen von Benzylmalonsäure auf 180° (CONRAD, *A.* 204, 176). $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2 = C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H + CO_2$. Bei der Pankreasfäulniss von Eiweifs werden Hydrozimmtsäure, Buttersäure und Valeriansäure gebildet (E. u. H. SALKOWSKI, *B.* 12, 107); Hydrozimmtsäure entsteht auch bei der Fäulniss von Fibrin (H. u. E. SALKOWSKI, *B.* 12, 649). Bei der Fäulniss von Rinderhirn (1 Thl. Hirn, 6 Thle. H_2O) bei 35—40° entstehen, neben Hydrozimmtsäure, Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ (Essigsäure bis Capronsäure), p-Kresol, Skatol und Spuren von Indol

(STÖCKLY, *J. pr.* [2] 24, 17). — *Darstellung.* Man kocht 1 Stunde lang 1 Thl. Zimmtsäure mit 4 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und $^1/_3$ Thle. rothem Phosphor und destillirt die gebildete Säure. Die über 280° siedenden Antheile werden besonders aufgefangen (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1680).

Monokline (?) Krystalle (aus Alkohol); lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 48,7°; Siedep.: 279,8° (i. D.). Spec. Gew. = 1,07115 bei 48,7°/0°. Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_3 70048 (t - 48,7) + 0,0_5 10869 (t - 48,7)$ (WEGER, *A.* 221, 77). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 356. Löslich in 168 Thln. Wasser von 20°, viel löslicher in heifsem und noch leichter in Alkohol. Löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Liefert, beim Schmelzen mit Natron, CO_2, Benzol und etwas Diphenyl $(C_6H_5)_2$ (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt. Verhalten gegen Brom: siehe p-Bromhydrozimmtsäure. Hydrozimmtfäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn fast vollständig als Hippursäure über (E. und H. SALKOWSKI, *H.* 7, 169).

Verhalten und Salze der Hydrozimmtsäure: ERLENMEYER, *A.* 137, 327. — $NH_4.\bar{A}$. Kleine Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert sehr leicht NH_3 (GIACOSA, *H.* 8, 109). — $K.\bar{A}$ (über H_2SO_4 getrocknet). — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Tafeln. Hält $1^1/_2 H_2O$ (FITTIG, KIESOW). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Breite, ziemlich leicht lösliche Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (STÖCKLY, *J. pr.* [2] 24, 20). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln; schmilzt in kochendem Wasser harzartig. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 130°). Blaugrünes Pulver, in Wasser sehr schwer löslich. — $Ag.\bar{A}$. In Wasser beinahe unlösliches Pulver (POPOW).

Hydrozimmtsäure und Phenylessigsäure. Diese beiden Säuren entstehen zusammen bei der Fäulniss von Eiweifsstoffen. Gemische derselben zeigen einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt (der niedrigste 21° bei einem Gemisch aus 35 % Hydrozimmtsäure und 65 % Phenylessigsäure), so dafs sie sogar oft lange Zeit flüssig bleiben (H. SALKOWSKI, *B.* 18, 321). Neutralisirt man das Säuregemenge zur Hälfte mit Natron und destillirt, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen zunächst Hydrozimmtsäure.

Methylester $C_{10}H_{12}O_2 = C_9H_9O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 238—239° (kor.); spec. Gew. = 1,0455 bei 0°, = 1,0180 bei 49° (E.). Siedep.: 236,6° (red.); spec. Gew. = 1,0473 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_3 85515 . t - 0,0_6 31368 . t^2 + 0,0_8 4882 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 77).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_9O_2.C_2H_5$. Siedep.: 247—249° (kor.); spec. Gew. = 1,0343 bei 0°, = 0,9925 bei 49° (E.). Siedep.: 244,7—245° bei 738,2 mm (BRÜHL, *A.* 200, 192). Siedep.: 248,1° (red.); spec. Gew. = 1,0348 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_3 92504 . t + 0,0_7 99212 . t^2 + 0,0_8 35974 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 78).

Normalpropylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_9H_9O_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 262,1° (red.); spec. Gew. = 1,0152 bei 0°. Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_3 93908 . t + 0,0_7 5036 . t^2 + 0,0_8 31061 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 79).

Isoamylester $C_{14}H_{20}O_2 = C_9H_9O_2.C_5H_{11}$. Siedep.: 291—293° (kor.) bei 753,7 mm; spec. Gew. = 0,9807 bei 0°, = 0,9520 bei 49° (E.).

Benzylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_9H_9O_2.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von essigsaurem Benzylester mit Natrium (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 300). — Flüssig. Siedep.: 290—300°; spec. Gew. = 1,074 bei 21°/17,5°. Wird von Alkalien sehr schwer verseift. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natrium, in Toluol und Zimmtsäure. $C_9H_9O_2.C_7H_7 = C_7H_8 + C_9H_8O_2$.

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen von hydrozimmtsaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 18, 2740). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 105°.

Nitril $C_9H_9N = C_6H_5.CH_2.CH_2.CN$. *Vorkommen.* Im ätherischen Oele der Brunnenkresse (Nasturtium officinale) (HOFMANN, *B.* 7, 520). — Flüssig. Siedep.: 253,5° (261° kor.); spec. Gew. = 1,0014 bei 18°.

Chlorhydrozimmtsäuren $C_9H_9ClO_2$. a. o-Chlorhydrozimmtsäure $C_6H_4Cl.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. o-Chlorzimmtsäure mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2037). — Nadeln oder Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 96,5°.

b. m-Chlorhydrozimmtsäure $C_6H_4Cl.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Chlorzimmtsäure mit HJ und Phosphor (GABRIEL, HERZBERG). — Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 77—78°.

c. p-Chlorhydrozimmtsäure $C_6H_4Cl.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Reduktion der p-Chlorzimmtsäure mit HJ (GABRIEL, HERZBERG). — Schmelzp.: 124°.

d. Phenyl-β-Chlorpropionsäure $C_6H_5.CHCl.CH_2.CO_2H$ (ERLENMEYER, *B.* 12, 1610). *Bildung.* Beim Vermischen einer koncentrirten, wässerigen Lösung von β-Phenylmilchsäure mit rauchender Salzsäure (GLASER, *A.* 147, 95). Bei zweijährigem Stehen

einer mit Salzsäuregas gesättigten, essigsauren Lösung von Zimmtsäure (ERLENMEYER, *B.* 14, 1867). — Blättchen. Schmelzp.: 126°. Spaltet sich beim Erhitzen in HCl und Zimmtsäure. Wird von Soda, schon in der Kälte, in CO_2, HCl und Styrol zerlegt.

Dichlorhydrozimmtsäure (Phenyldichlorpropionsäure) $C_9H_8Cl_2O_2 = C_6H_5.CHCl.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylchlormilchsäure $C_6H_5.C_2H_2Cl(OH).CO_2H$ und rauchender Salzsäure (GLASER, *A.* 147, 91). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zimmtsäure in CS_2 (ERLENMEYER, *B.* 14, 1867). — Monokline Blättchen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 363). Schmilzt unter schwacher Bräunung bei 162—164° (E.). Unlöslich in Wasser. Wird von heifsem Wasser langsamer zersetzt als Phenyldibrompropionsäure, oder mit Soda tritt, fast quantitativ, Spaltung in CO_2, HCl und Chlorstyrol $C_6H_5.C_2H_2Cl$ ein.

Bromhydrozimmtsäuren $C_9H_9BrO_2$. a. o-Bromhydrozimmtsäure $C_6H_4Br.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Bromiren von Hydrozimmtsäure (?) (GÖRING, *B.* 15, 2298). Beim Kochen von 1 Thl. o-Bromzimmtsäure mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 Thl. rothem Phosphor (GABRIEL, *B.* 15, 2215). — Gezahnte Schuppen (aus verdünntem Eisessig). Schmelzp.: 97—99°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig; mäfsig löslich in CS_2.

b. m-Bromhydrozimmtsäure $C_6H_4Br.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von m-Bromzimmtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GABRIEL). — Kurze, dicke Prismen (aus wässeriger Essigsäure). Schmelzp.: 74,5—75°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

c. p-Bromhydrozimmtsäure $C_6H_4Br.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf trockene Hydrozimmtsäure, in der Kälte. Lässt man Bromdampf bei 160° auf Hydrozimmtsäure einwirken, so entsteht nur Zimmtsäure (GLASER, *A.* 143, 341). Beim Kochen von p-Diazozimmtsäurenitrat mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* 15, 2300). — *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Hydrozimmtsäure in 60 Thln. heifsem Wasser wird mit der Lösung von 1,5 Thln. Brom in 50 Thln. Wasser vermischt und die ausgeschiedene Säure aus Alkohol (von 50 %) umkrystallisirt (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1683), oder man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus CS_2 (GÖRING, *J.* 1877, 858). — Platte, dünne Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 251—253° (GABRIEL). Siedep.: 250° bei 30 mm (GLASER). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und CS_2. Liefert bei der Oxydation p-Brombenzoësäure (GLASER, BUCHANAN, *Z.* 1869, 197). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine Warzen. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170—180° zersetzt sich das Salz unter Abscheidung von AgBr.

d. Phenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_5.CHBr.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Phenylmilchsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GLASER, *A.* 147, 96). Bei mehrtägigem Stehen von Zimmtsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 132) oder bei kurzem Erwärmen von Zimmtsäure mit Eisessig, der vorher mit Bromwasserstoffgas gesättigt ist (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 11, 1221). — Blättchen oder monokline Krystalle (aus $CHCl_3$) (BODEWIG, *B.* 12, 538). Schmelzp.: 137° (F., B.); zerfällt bei wenig höherer Temperatur in HBr und Zimmtsäure. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff (Unterschied von Zimmtsäure). Zerfällt, beim Kochen mit (10 Thln.) Wasser, in HBr, Zimmtsäure und Phenylmilchsäure, neben wenig CO_2 und Styrol C_8H_8. Kalte Sodalösung bewirkt wesentlich Spaltung in CO_2, HBr und Styrol; daneben werden nur wenig Zimmtsäure und Phenylmilchsäure gebildet (F., B.).

Dibromhydrozimmtsäure $C_9H_8Br_2O_2$. a. αβ-Phenyldibrompropionsäure (Zimmtsäurebromid) $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Zimmtsäure verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit (2 Atomen) Brom (A. SCHMITT, *A.* 127, 320). Beim Erwärmen von Phenylbrommilchsäure $C_9H_9BrO_3$ mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GLASER, *A.* 147, 91). Aus α-Bromzimmtsäure, gelöst in Eisessig, und Bromwasserstoffgas (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 55). — *Darstellung.* Man giebt zu, in CS_2 gelöster, Zimmtsäure die theoretische Menge Brom, ebenfalls gelöst in CS_2 (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 140). — Blättchen oder monokline Krystalle (BODEWIG). Schmelzp.: 195° (G.); 201° (ST.). Zersetzt sich nahe beim Schmelzpunkte. Leicht löslich in Aether, sehr schwer in CS_2. Geht durch Natriumamalgam in Hydrozimmtsäure über. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser in CO_2, Zimmtsäure, Phenylbrommilchsäure, Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ und ω-Bromstyrol $C_6H_5.CH:CHBr$. Sodalösung bewirkt, in der Kälte, langsam die gleiche Spaltung; sie wird durch überschüssige Soda verzögert (FITTIG, KAST, *A.* 206, 33). Alkoholisches Kali zerlegt in HBr, zwei isomere Bromzimmtsäuren, etwas ω-Bromstyrol und Phenylacetaldehyd. — $Na.\bar{A}$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (SCHMITT; vgl. FITTIG, BINDER, *A.* 195, 143). — $Ba.\bar{A}_2$ (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erwärmen (SCH.).

Methylester $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_9H_7Br_2O_2.CH_3$. Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 117° (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 11, 1220; 12, 538).

Aethylester $C_{11}H_{12}Br_2O_2 = C_9H_7Br_2O_2.C_2H_5$. Große, monokline Krystalle (aus Aether und $CHCl_3$). Schmelzp.: 69° (ANSCHÜTZ, KINNICUTT). Kocht man seine Lösung in Toluol mit Silberbenzoat, so entsteht der Ester $C_9H_7(C_7H_5O_2)_2O_2.C_2H_5$.

Normalpropylester $C_{12}H_{14}Br_2O_2 = C_9H_7Br_2O_2.C_3H_7$. Schmelzp.: 23° (A., K., *B.* 12, 538).

Ester $C_9H_7Br_2O_2.C_9H_9Br_2$ s. Styracintetrabromid.

b. Dibromhydrozimmtsäure $C_6H_5.C_2H_2Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von (2 Mol.) Brom auf Hydrozimmtsäure (GLASER, *A.* 143, 343). — Schmierige Krystallmasse. Sehr löslich in Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali oder Kochen mit Wasser zerlegt unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung von α-Toluylsäurealdehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 308).

Phenyltribrompropionsäure $C_9H_7Br_3O_2 = C_6H_5.CHBr.CBr_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus den beiden isomeren Phenylbromakrylsäuren $C_6H_5.C_2HBr.CO_2H$ durch Addition von Brom (GLASER, *A.* 143, 335; STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 65; vgl. KINNECUTT, *Am.* 4, 26). Zur Reinigung krystallisirt man das Produkt aus CS_2 um. — Kleine flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Monokline (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1176) Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 151° (KINNICUTT, PALMER, *Am.* 5, 384). Löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, öliges Dibromstyrol, α-Phenylbromakrylsäure und Phenyldibrommilchsäure.

Isophenyltribrompropionsäure $C_6H_5.CBr_2.CHBr.CO_2H$ (?). *Bildung.* Aus Poly-β-Bromzimmtsäure und Brom (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 86; MICHAEL, BROWNE, *B.* 19, 1380). — Monokline Prismen (HAUSHOFER) (aus Benzol). Schmilzt, in Gegenwart von $CHCl_3$, unter Abgabe von HBr bei 148° (M., BR.); 138° (ST.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heißem $CHCl_3$ und Benzol, wenig in CS_2. Wird durch heißes Wasser zersetzt.

Phenylchlorbrompropionsäure $C_9H_8ClBrO_2$. a. α-Bromsäure $C_6H_5.CHCl.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylbrommilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHBr.CO_2H$ und höchst konzentrirter Salzsäure bei 100° (GLASER, *A.* 147, 92; STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 34). — Monokline (HAUSHOFER, *J.* 1882, 363) Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 182°. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in Phenylbrommilchsäure und HCl, neben wenig Phenylacetaldehyd und Bromstyrol $C_6H_5.CH:CHBr$.

b. β-Bromsäure $C_6H_5.CHBr.CHCl.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylchlormilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, im Rohr, bei 50—60° (GLASER; STOCKMEIER). — Monokline (HAUSHOFER, *J.* 1882, 363) Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 184,5°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, leichter als die α-Bromsäure, in Chlorstyrol $C_6H_5.CH:CHCl$, HBr und CO_2, neben wenig Phenylchlormilchsäure und Phenylacetaldehyd.

Phenylchlordibrompropionsäure $C_9H_7ClBr_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CBrCl.CO_2H$. *Darstellung.* Aus α-Phenylchlorpropionsäure und Brom (FORRER, *B.* 16, 855). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 136°.

Jodhydrozimmtsäuren $C_9H_9JO_2$. a. o-Jodhydrozimmtsäure $C_6H_4J.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von o-Jodzimmtsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2037). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 102—103°.

b. m-Jodhydrozimmtsäure $C_6H_4J.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Jodzimmtsäure mit HJ (GABRIEL, HERZBERG). — Blättchen. Schmelzp.: 65—66°.

c. p-Jodhydrozimmtsäure $C_6H_4J.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Reduktion von p-Jodzimmtsäure durch HJ (GABRIEL, HERZBERG). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 140—141°.

d. Phenyljodpropionsäure $C_6H_5.CHJ.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer koncentrirten wässerigen Lösung von β-Phenylmilchsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (GLASER, *A.* 147, 97). Aus Zimmtsäure und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure, in der Kälte (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 133). — Kleine Krystalle (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 119—120°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, fast ganz in HJ und Zimmtsäure, während Sodalösung eine ebenfalls nahezu vollständige Zerlegung in CO_2, HJ und Styrol bewirkt.

Nitrohydrozimmtsäuren $C_9H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. a. o-Nitrohydrozimmtsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroamidohydrozimmtsäure mit salpetriger Säure und Alkohol (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1680). — *Darstellung.* Man löst völlig trockene salzsaure Nitroamidohydrozimmtsäure in absolutem Alkohol, setzt, unter guter Kühlung, Aethylnitrit hinzu und fällt mit Aether. Der Niederschlag (Diazonitrohydrozimmtsäurechlorid (?) wird in wenig kaltem Wasser gelöst, mit viel absolutem Alkohol

vermischt und langsam zum Kochen erhitzt. — Kleine, gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 113°. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Hydrocarbostyril über. — $Ag.C_9H_8NO_4$. Mikroskopische Plättchen; löslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_4 = C_9H_8NO_4.C_2H_5$. Oelig (G., Z.).

b. m-Nitrohydrozimmtsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitro-p-Amidohydrozimmtsäure mit Aethylnitrit (GABRIEL, STEUDEMANN, *B.* 15, 846). — Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 117—118°. Leicht löslich in Aether und Eisessig, weniger in Alkohol oder Benzol, schwer in CS_2 und in kaltem Wasser.

c. p-Nitrohydrozimmtsäure. *Bildung.* Entsteht, neben der o-Säure, beim Eintragen von Hydrozimmtsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (GLASER, BUCHANAN, *Z.* 1869, 193). Durch wiederholtes Auskochen mit wenig Wasser und Umkrystallisiren des Ungelösten aus siedendem Wasser befreit man die p-Säuren von der beigemengten o-Säure (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 132). — Kleine, flache Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 163—164° (B., K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kochendem, leicht in kochendem Alkohol, sehr schwer in CS_2. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. Liefert, beim Erhitzen mit viel Wasser, auf 130° wesentlich p-Nitrozimmtsäure (C. MÜLLER, *A.* 212, 148). Wird durch Sn und HCl zu p-Amidohydrozimmtsäure reducirt.

Salze: BEILSTEIN, KUHLBERG. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr kleine, feine Nadeln. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_4 = C_9H_8(NO_2)O_2.C_2H_5$. Kleine, flache, rhombische (HAUSHOFER, *J.* 1879, 708) Krystalle. Schmelzp.: 33—34° (B., K.).

Dinitrohydrozimmtsäure $C_9H_8N_2O_6 = C_6H_3(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$ ($C_2H_4 : NO_2 : NO_2 = 1:2:4$). *Darstellung.* Man trägt allmählich 6 g Hydrozimmtsäure in 60 g kalte, rauchende Salpetersäure ein, giebt dann, ohne abzukühlen, 40 g Vitriolöl hinzu und fällt endlich mit Wasser (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1680). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126,5° (G., Z., *B.* 12, 600). Löslich in kochendem Wasser und in Alkohol, weniger gut in warmem Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Aether. Wird von Schwefelammonium zu Nitroamidohydrozimmtsäure reducirt, während mit Sn und HCl Amidohydrocarbostyril entsteht.

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_6 = C_9H_7(NO_2)_2O_2.C_2H_5$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 32° (G., Z.).

Bromnitrohydrozimmtsäuren $C_9H_8BrNO_4 = C_6H_3Br(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. a. p-Brom-o-Nitrohydrozimmtsäure ($C_2H_4 : NO_2 : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Aus o-Nitro-p-Amidohydrozimmtsäure durch Austausch von NH_2 gegen Brom; entsteht, neben einer gröfseren Menge der m-Nitrosäure, durch Nitriren von p-Bromhydrozimmtsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1682). — Gelbliche, flache Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 141—142,5°. Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, p-Bromhydrocarbostyril.

b. p-Brom-m-Nitrohydrozimmtsäure ($C_2H_4:NO_2:Br = 1:3:4$). *Darstellung.* 1 Thl. p-Bromhydrozimmtsäure wird, unter Kühlung, in 8 Thle. rauchende Salpetersäure eingetragen, die Lösung auf Eis gegossen, die ausgefällten Säuren in NH_3 gelöst und kochendheifs mit $BaCl_2$ gefällt. Beim Erkalten krystallisirt das Baryumsalz der o-Nitrosäure. Die Säure aus den Mutterlaugen dieses Salzes wird an Kalk gebunden (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1683). — Schmelzp.: 90—95°. Giebt bei der Reduktion (mit Sn und HCl) p-Bromamidohydrozimmtsäure. — Das Calciumsalz bildet lange, schwer in Wasser lösliche Nadeln.

c. o-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei $^1/_2$ stündigem Erhitzen von 10 g o-Nitrozimmtsäure mit 100 g Eisessig, der bei 0° mit HBr gesättigt wurde, auf 100° (EINHORN, *B.* 16, 2208). Die meiste gebildete Säure scheidet sich aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit $CHCl_3$. Man reinigt die Säure durch Waschen mit Benzol und Umkrystallisiren aus $CHCl_3$. — Blassgelbe, monokline Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 139—140°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Benzol. Löst sich etwas in warmem Wasser unter Bildung von Indoxyl. Sehr beständig gegen Vitriolöl. Wird von überschüssiger Natronlauge in HBr und Nitrozimmtsäure zerlegt. Beim Uebergiefsen mit überschüssiger, kalter Sodalösung tritt Bildung des Anhydrids der Nitrophenylmilchsäure ein. Beim Uebergiefsen mit heifser Sodalösung entstehen o-Nitrostyrol, Nitrophenylmilchsäure und Nitrozimmtsäure.

d. m-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Die Lösung von 1 Thl. m-Nitrozimmtsäure in 5 Thln. Eisessig wird bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigt und das Gemenge dann, im Rohr, $^1/_2$ Stunde lang auf 100° erhitzt. Man giefst den Röhreninhalt in Eiswasser, löst den gebildeten Niederschlag in Benzol

und fällt die auf 0° abgekühlte Lösung mit Ligroïn (PRAUSNITZ, *B.* 17, 596). — Schmelzp.: 96°. Unlöslich in kaltem Ligroïn, schwer löslich in Benzol, sehr leicht in absolutem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Wird von überschüssigen Alkalien in HBr und m-Nitrozimmtsäure zerlegt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, wesentlich in CO_2 und m-Nitrostyrol. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser entstehen m-Nitrostyrol, Nitrozimmtsäure und Nitrophenylmilchsäure. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl.

e. p-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. p-Nitrozimmtsäureäthylester mit 5 Thln. Eisessig, der vorher bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt wurde. Die abgeschiedene Säure wird mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und aus wasserfreiem Aceton oder Alkohol umkrystallisirt (BASLER, *B.* 16, 3002). Der Aethylester entsteht beim Digeriren des Anhydrids der p-Nitrophenylmilchsäure mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure und Alkohol (BASLER, *B.* 17, 1494). — Gestreifte Würfel. Schmilzt bei 170—172° unter Zersetzung. Schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn, ziemlich leicht in heifsem Alkohol, Aceton und Eisessig. Wird von kalter, wässeriger Kalilauge (1 Mol.) in HBr und Nitrophenylmilchsäure zerlegt; mit alkoholischem Kali oder mit überschüssigem, wässerigem Kali entsteht p-Nitrozimmtsäure (BASLER, *B.* 17, 1494). Beim Kochen mit (20 Thln.) Wasser oder Sodalösung erfolgt Spaltung in HBr, CO_2, p-Nitrostyrol und Nitrophenylmilchsäure. Beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 entsteht p-Nitrozimmtsäure. Durch wenig Ammoniak wird zunächst das Anhydrid der Nitrophenylmilchsäure gebildet; überschüssiges Ammoniak liefert p-Nitrophenylmilchsäureamid. Mit Anilin entsteht, in der Wärme, Nitrophenyl-β-Anilidopropionsäure.

Anilinsalz $C_9H_8BrNO_4.NH_2(C_6H_5)$. Nadeln. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren (BASLER, *B.* 17, 1500).

Aethylester $C_{11}H_{12}BrNO_4 = C_9H_7BrNO_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (BASLER). — Blättchen. Schmelzp.: 80—81°. Sehr beständig; zerfällt erst bei längerem Kochen mit Wasser oder Soda in HBr und p-Nitrozimmtsäure.

Nitrophenyldibrompropionsäuren $C_9H_7Br_2NO_4 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$. a. o-Säure. *Bildung.* Aus o-Nitrozimmtsäure und Brom. Im Sonnenlicht erfolgt die Vereinigung nicht (BAEYER, *B.* 13, 2257). — Kurze Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung und Bildung einer Spur Indigo bei 180°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, sehr wenig in kaltem. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Natronlauge, in HBr und o-Nitropropiolsäure und dann in Isatin. Beim Erhitzen mit Soda oder $BaCO_3$ entsteht gleichzeitig etwas Indigblau. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge wird Indol gebildet.

Methylester $C_{10}H_9Br_2NO_4 = C_9H_6Br_2NO_4.CH_3$. Schmelzp.: 98—99° (B.).

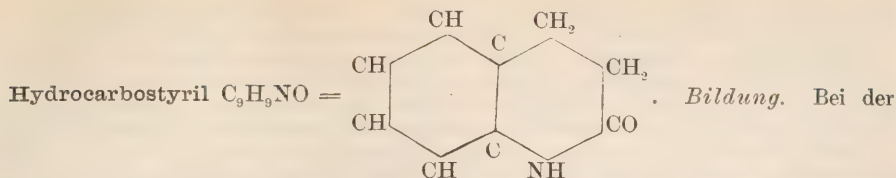
Aethylester $C_9H_6Br_2NO_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Erwärmen eines Gemenges von 20 g o-Nitrozimmtsäureester, 300 g CS_2 und 15 g Brom (C. MÜLLER, *A.* 212, 129). — Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1880, 865). Schmelzp.: 71° (M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, CS_2, $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen mit (3 Mol.) alkoholischen Kalis, in HBr, Alkohol und o-Nitrophenylpropiolsäure. Wird beim Kochen mit Wasser wenig angegriffen; liefert beim Erhitzen mit (40 Thln.) Wasser auf 130° wesentlich o-Nitrozimmtsäure.

b. p-Säure. *Bildung.* Aus p-Nitrozimmtsäure und Brom (DREWSEN, *A.* 212, 151). — Rhombische Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 217—218°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Eisessig, schwer in Benzol, kaum in Ligroïn. Die Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. Bleibt das Natriumsalz mit überschüssiger Natronlauge stehen, so hält die Lösung p-Nitrozimmtsäure und p-Nitrophenolpropiolsäure. Mit alkoholischer Kalilauge liefert die Säure quantitativ p-Nitrophenylpropiolsäure. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. — Das in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Baryumsalz krystallisirt in monoklinen Prismen.

Aethylester $C_{11}H_{11}Br_2NO_4 = C_9H_6Br_2NO_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus p-Nitrozimmtsäureäthylester und Brom, wie bei der o-Verbindung (C. MÜLLER; DREWSEN). — Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1880, 864). Schmelzp.: 110—111° (M.). Leicht löslich in Aether, in warmem Alkohol und $CHCl_3$, in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Liefert, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, die Aethylester von zwei isomeren Nitrophenylbromakrylsäuren und Nitrophenylpropiolsäure. Zersetzt sich sehr wenig beim Kochen mit Wasser; zerfällt beim Erhitzen mit 40 Thln. Wasser auf 130° unter Abscheidung von (1 Mol.) p-Nitrozimmtsäure.

Amidohydrozimmtsäuren $C_9H_{11}NO_2$. a. o-Amidohydrozimmtsäure $NH_2.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande; nur das Anhydrid dieser Säure — Hydrocarbostyril — ist bekannt.

Hydrocarbostyril C_9H_9NO =



. *Bildung.* Bei der Reduktion von o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GLASER, BUCHANAN, *Z.* 1869, 194). — *Darstellung.* Man sättigt eine alkoholische Lösung von o-Nitrozimmtsäureester mit HCl und fügt, unter Abkühlen, Zinkstaub hinzu, bis lebhaft Wasserstoff entwickelt wird. Man filtrirt und fällt das Filtrat mit Wasser (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1423). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Destillirt unzersetzt. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und koncentrirter warmer Salzsäure. Sehr beständig. Wird von konc. HCl bei 150° nicht verändert (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 1453). Mit viel Vitriolöl entsteht bei 100° eine Sulfonsäure. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 140°, Dichlorchinolin $C_9H_5Cl_2N$.

Aethyläther (?). *Bildung.* Entsteht, neben Dihydroäthylcarbostyril, beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Aethylcarbostyril mit Natriumamalgam (FRIEDLÄNDER, WEINBERG). Geht beim Destilliren des Produktes mit Wasser über. — Oel. Löst sich in kalten, verdünnten Mineralsäuren, die Lösung scheidet aber sofort Hydrocarbostyril aus.

Nitrosoäthylamidohydrozimmtsäure $C_{11}H_{14}N_2O_3 = N(C_2H_5)(NO).C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine saure, gut gekühlte Lösung von Aethylamidohydrozimmtsäure (dargestellt durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Aethylamidozimmtsäure mit Natriumamalgam) (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 222, 271). Man reinigt den erhaltenen Niederschlag durch Waschen mit Wasser und Lösen in Benzol. Das aus der Benzollösung sich abscheidende Oel wird mit Ligroïn versetzt und die ausgeschiedene Nitrososäure wiederholt aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. — Oblonge Blättchen. Schmelzp.: 78°. Zersetzt sich bei 150°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger leicht in heifsem Wasser. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Aethylhydrazinhydrozimmtsäure reducirt.

b. m-Amidohydrozimmtsäure $NH_2.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrohydrozimmtsäure mit Sn und HCl (GABRIEL, STEUDEMAMN, *B.* 15, 846). — Kompakte Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 84—85°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Breite Nadeln oder Schuppen; leicht löslich in Wasser.

c. p-Amidohydrozimmtsäure $NH_2.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GLASER, BUCHANAN, *Z.* 1869, 195). — *Darstellung.* Die heifse ammoniakalische Lösung von 195 Thln. p-Nitrohydrozimmtsäure wird in eine heifse, mit NH_3 übersättigte Lösung von 1668 Thln. krystallisirtem Eisenvitriol eingetragen, das Gemisch 5 Minuten lang gekocht und die filtrirte Lösung eingedampft. Giebt das stark eingedampfte Filtrat, auf Zusatz von HCl, einen Niederschlag von Nitrohydrozimmtsäure, so hat es ursprünglich an $FeSO_4$ gefehlt (GABRIEL, STEUDEMANN, *B.* 15, 843). — In ein Gemisch von 1 Thl. p-Nitrozimmtsäureäthylester und 3 Thln. Alkohol bringt man abwechselnd Zinkstaub und Salzsäure und beendet die Reduktion, ohne besonders abzukühlen, möglichst rasch. Das Gemisch bleibt noch 24 Stunden lang stehen, dann neutralisirt man die filtrirte Lösung durch Soda und fällt, durch Natriumacetat, das Zinkdoppelsalz der p-Hydrozimmtsäure (STÖHR, *A.* 225, 59). — Schmelzp.: 131°. Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig, die Verbindungen mit Säuren krystallisiren gut. Geht, beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Oxyhydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_3$ über. Beim Austausch der NH_2-Gruppe gegen Brom entsteht p-Bromhydrozimmtsäure. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Vierseitige Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $(C_9H_{11}NO_2)_2.H_2SO_4$.

Acetamidohydrozimmtsäure $C_{11}H_{13}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Durch 5 Minuten langes Kochen von 1 Thl. p-Amidohydrozimmtsäure mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid (GABRIEL, STEUDEMANN, *B.* 15, 844). — Lange, flache Nadeln oder kurze Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 143°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in CS_2.

d. α-Phenylamidopropionsäure (Phenylalanin) $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenylacetaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ mit HCN und HCl (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 194). Das Nitril entsteht bei der Einwirkung von NH_3 auf das Nitril der α-Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$ (ERLENMEYER, LIPP). Bei der Reduktion von α-Amidozimmtsäure $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO_2H$ mit Natriumamalgam

oder mit Sn + HCl (PLÖCHL, *B.* 17, 1623). — *Darstellung.* Man erwärmt 20 g α-Phenylmilchsäurenitril mit 28 g 10procentiger, alkoholischer Ammoniaklösung ½ bis 1 Stunde auf dem Wasserbade, verdunstet dann den Alkohol an der Luft und fügt zum Rückstande 117 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und 233 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,19). Man lässt das Gemisch 24 Stunden lang stehen und kocht dann 2 Stunden lang. Beim Erkalten krystallisirt salzsaures Phenylalanin, von dem man eine neue Menge erhält durch Eindampfen des Filtrates, auf dem Wasserbade, auf die Hälfte. Alles salzsaure Salz zerlegt man durch NH_3, löst das freie Phenylalanin in möglichst wenig siedendem Wasser und giebt das 3—4fache Volumen Alkohol hinzu (E., L., *A.* 219, 194). — Atlasglänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol); kurze, sternförmig verwachsene Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 263—265° unter stürmischer Gasentwickelung zu einem rothbraunen Oele. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in (kochendem) Alkohol, leicht in NH_3, unlöslich in Aether. Schmeckt süfs. Sublimirt theilweise unzersetzt. Liefert bei raschem Erhitzen Phenyläthylamin $C_6H_5.C_2H_4.NH_2$ und Phenyllactimid C_9H_9NO. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Kalilauge oder mit konc. HCl. — $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man versetzt eine siedende Lösung von 1 g Phenylalanin in 70 g H_2O mit einer siedenden Lösung von 0,7 g Kupferacetat in 20 g H_2O (E., L.). — Himmelblaues Krystallpulver. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — $Ag.C_9H_{10}NO_2$. Krystallpulver; schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

$C_9H_{11}NO_2.HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem Alkohol, etwas schwerer in absolutem Alkohol, schwer in Salzsäure vom spec. Gew. = 1,10; fast unlöslich in rauchender Salzsäure, unlöslich in Aether. — $(C_9H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelbe Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, aber unter theilweiser Zersetzung; sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert bei 100° beinahe 2 Mol. HCl. — $C_9H_{11}NO_2.HNO_3$. Haarfeine Kryställchen oder derbere Nadeln. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2). — $(C_9H_{11}NO_2)_2.H_2SO_4$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Phenyllaktimid C_9H_9NO. *Bildung.* Entsteht, neben Phenyläthylamin, bei raschem Erhitzen von Phenylalanin (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 206). $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9NO + H_2O$. Der nicht flüchtige Destillationsrückstand wird erst mit HCl, dann mit Alkohol gewaschen und endlich in kochendem Alkohol gelöst. — Aeufserst feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 290—291°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Säuren und Alkalien; unlöslich in Aether, wenig löslich in Eisessig.

Nitril $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CN$. *Darstellung.* Man erwärmt 20 g α-Phenylmilchsäurenitril mit 28 g 10procentiger, alkoholischer Ammoniaklösung ½—1 Stunde lang auf dem Wasserbade, verdunstet dann den Alkohol an der Luft und behandelt den Rückstand mit Salzsäure (von 10%). Hierbei bleibt α-Phenylimidopropionitril ungelöst; aus der Lösung krystallisirt (über H_2SO_4 und KOH) salzsaures Nitril (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 188). — $C_9H_{10}N_2.HCl$. Stark glänzende, trimetrische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht zersetzlich.

α-Phenylimidopropionitril $C_{18}H_{17}N_3 = [C_6H_5.CH_2.CH(CN)]_2.NH$. *Bildung* und *Darstellung* siehe das Nitril der Phenyl-α-Amidopropionsäure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 191). Das abgeschiedene Imidonitril wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Krystallpulver. Schmelzp.: 86—87°. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $C_{18}H_{17}N_3.HCl$. Krystallinische Ausscheidung erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Imidonitrils. Unlöslich in Aether, ziemlich schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Krystallisirt unzersetzt aus heifsem, salzsäurehaltigem, absolutem Alkohol. Wird durch Wasser sofort in seine Komponenten zerlegt.

Wird das Imidonitril aus Aether umkrystallisirt, so erhält man gröfsere, flache, monokline Prismen mit sechsseitiger Umgrenzung (HAUSHOFER, *J.* 1883, 482) (Schmelzp.: 105—106°) und kleinere, monokline Täfelchen mit rhombischer Umgrenzung (HAUSHOFER) (Schmelzp.: 108—109°). Durch Umkrystallisiren aus Aether oder wiederholtes Schmelzen werden diese Schmelzpunkte nicht verändert. Beide Modifikationen zeigen aber die gleiche Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln.

Phenylamidopropionsäure $C_9H_{11}NO_2$. (Identisch mit Phenyl-α-Amidopropionsäure?). *Vorkommen.* Findet sich in kleiner Menge, neben viel Asparagin, in den etiolirten Keimlingen von Lupinus luteus (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 27, 342). — *Bildung.* Bei der Zersetzung von Albumin durch Baryt (?) und von Albuminaten (aus Kürbissamen) durch salzsaures Zinnchlorür (?) (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 16, 1711). — *Darstellung.* Die Axenorgane der lufttrockenen Lupinenkeimlinge werden zer-

rieben und wiederholt mit Alkohol (von 90%) warm extrahirt. Man destillirt die alkoholische Lösung ab, nimmt den Rückstand in Wasser auf, fällt die Lösung mit Bleiessig und filtrirt. Das durch H_2S entbleite Filtrat wird stark koncentrirt, die ausgeschiedenen Krystalle, nach 24 Stunden, abgepresst und wiederholt aus ammoniakhaltigem Weingeist umkrystallisirt, wobei etwas Asparagin ungelöst bleibt. Zur Reinigung löst man nun die Phenylamidopropionsäure in Wasser, sättigt die Lösung heifs mit $Cu(OH)_2$ und zerlegt das ausgeschiedene Kupfersalz durch H_2S. Die freie Säure wird abermals in das Kupfersalz übergeführt und dieses durch H_2S zerlegt (SCHULZE, BARBIERI). — Blättchen (aus koncentrirten, warmen, wässerigen Lösungen). Krystallisirt aus verdünnteren Lösungen mit Krystallwasser in sehr feinen Nadeln. Schmilzt bei 263—265° (ERLENMEYER, LIPP) dabei in Wasser, CO_2, eine Base $C_8H_9.NH_2$ und den Körper C_9H_9NO zerfallend. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, wenig in Weingeist. Liefert, mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure. Fault langsam, mit Kloakenschlamm in Berührung, dabei α-Toluylsäure $C_8H_8O_2$ liefernd (BAUMANN, *H.* 7, 284). — $Cu(C_9H_{10}NO_2)_2$. Blassblaue Schuppen, unlöslich in Wasser. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Prismen.

Das aus Keimlingen bereitete Phenylalanin entspricht ganz dem synthetischen, kann auch, wie dieses in Tyrosin übergeführt werden. Allein es ist optisch-aktiv in wässeriger und ammoniakalischer Lösung; für die wässerige Lösung ist $[\alpha]_D = -35,3°$ (SCHULZE, *H.* 9, 85). Es schmilzt erst bei 275—280°; sein Kupfersalz ist wasserfrei (SCHULZE, NÄGELI, *H.* 11, 201).

Verbindung C_9H_9NO. *Bildung.* Entsteht, neben der flüchtigen Base $C_8H_{11}N$, CO_2 und Wasser, beim Schmelzen von Phenylamidopropionsäure (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 27, 346). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 280°. Sublimirt bei starkem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien.

e. Phenyl-β-Amidopropionsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_5.CHBr.CH_2.CO_2H$ und koncentrirtem, wässerigem Ammoniak bei 0° (POSEN, *A.* 195, 144). — Grofse, monokline (CALDERON, *J.* 1880, 372) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 120—121°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Ziemlich indifferent. Verbindet sich nicht mit Basen. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Zimmtsäure und Ammoniak. — Die Salzsäureverbindung $C_9H_{11}NO_2.HCl$ erhält man durch Lösen der Säure in Salzsäure (gleiche Volume rauchender Salzsäure und Wasser) und Fällen der Lösung mit dem 2—3fachen Volumen kalter rauchender Salzsäure. Die Verbindung bildet stark glänzende, in Wasser leicht lösliche Prismen (POSEN, *A.* 200, 97).

Phenyllaktimid $C_9H_9NO = C_6H_5.CH_2.CH\langle{}^{NH}_{CO}$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Phenylamidopropionsäure in ein Gemisch gleicher Volume Vitriolöl und Wasser und Erwärmen auf 60—70° (POSEN, *A.* 200, 97). $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9NO + H_2O$. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 146—147°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem. Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

Bromamidohydrozimmtsäuren $C_9H_{10}BrNO_2 = NH_2.C_6H_3Br.C_2H_4.CO_2H$.
a. m-Brom-p-Amidohydrozimmtsäure ($C_2H_4 : Br : NH_2 = 1:3:4$). *Darstellung.* Man kocht 20 Minuten lang m-Brom-p-Acetamidohydrozimmtsäure mit konc. HCl, verdampft zur Trockne, fügt zum Rückstande (nicht überschüssiges) NH_3 und krystallisirt die ausgeschiedene Säure aus Wasser um (GABRIEL, *B.* 15, 2293). — Lange, glänzende Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 104—105°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie in Alkalien und Säuren. Liefert mit Aethylnitrit, in alkoholischer Lösung, bräunliche Nadeln von **Bromdiazoamidohydrozimmtsäure** $C_{18}H_{17}Br_2N_3O_4$, aus denen, beim Kochen mit Alkohol, m-Bromhydrozimmtsäure hervorgeht.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}BrNO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.C_2H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von p-Acetamidohydrozimmtsäure mit (1 Mol.) Brom (GABRIEL). — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 159,5—160,5°. Unlöslich in CS_2, wenig löslich in $CHCl_3$, leicht in Aether, warmem Alkohol, Benzol und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, in Essigsäure und Bromamidohydrozimmtsäure.

b. p-Brom-m-Amidohydrozimmtsäure $C_6H_3Br(NH_2).C_2H_4.CO_2H$ ($CH_2 : NH_2 : Br = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Brom-m-Nitrohydrozimmtsäure mit Sn und HCl (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1684). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 117—119°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $C_9H_{10}BrNO_2.HCl$. Seideglänzende Nadeln. — $Ba(C_9H_9BrNO_2)_2$.

p-Bromhydrocarbostyril $C_9H_8BrNO = C_6H_3Br\langle{}^{NH}_{C_2H_4}\rangle CO$ ($CH_2 : NH : Br = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Brom-o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und

Salzsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1683). — Lange, flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

Diamidohydrozimmtsäure $C_9H_{12}N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$. a. (a-)mp-Säure $C_9H_{12}N_2O_2 + H_2O$ ($C_2H_4 : NH_2 : NH_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitro-p-Amidohydrozimmtsäure mit Sn und HCl (GABRIEL, *B.* 15, 2291). — Dicke Krystalle, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Schmelzp.: 142—144°. Leicht löslich in Alkalien und Säuren, ziemlich leicht in heißem Alkohol, spurenweise in Aether, nicht merklich in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol.

b. (a-)op-Säure ($C_2H_4 : NH_2 : NH_2 = 1:2:4$).

Amidohydrocarbostyril $C_9H_{10}N_2O = NH_2.C_6H_3\langle{}^{C_2H_4}_{NH}\rangle CO$ ($C_2H_4 : NH : NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 12, 602). — Lange Nadeln oder kurze, dicke Prismen. Schmelzp.: 211°. Leicht löslich in kochendem Wasser, warmem Alkohol, weniger in Aether, unlöslich in CS_2. Bleibt beim Kochen mit Alkalien unverändert. — $C_9H_{10}N_2O$. HCl. Feine Nadeln.

Bromamidohydrocarbostyril $C_9H_9BrN_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Amidohydrocarbostyril in Eisessig mit Brom (GABRIEL, ZIMMERMANN). — Schwefelgelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 218—219°. Ziemlich löslich in Eisessig oder Alkohol.

Dibromamidohydrocarbostyril $C_9H_8Br_2N_2O$. *Bildung.* Wie die Monobromverbindung (G., Z.). — Lange, platte Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 179°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und CS_2, leicht in $CHCl_3$.

p-Diazohydrocarbostyrilchlorid $C_9H_8N_3ClO = Cl.N_2.C_6H_3\langle{}^{C_2H_4}_{NH}\rangle CO$. *Darstellung.* Man löst 3 g p-Amidohydrocarbostyril in 10 g Salzsäure und 90 g Alkohol, giebt 25—30 g alkoholischer (33 procentiger) Aethylnitritlösung hinzu und fällt mit 100 g Aether (GABRIEL, *B.* 14, 2332). — Zackige, gelbe bis gelbbraune Blättchen. Liefert, bei der Zersetzung mit Alkohol, Hydrocarbostyril.

c. α,p-Diamidohydrozimmtsäure (p-Amidophenyl-α-Amidopropionsäure-p-Amidophenylalanin) $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrophenylalanin mit Zinn- und Salzsäure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 219). Beim Behandeln von p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäure $C_6H_4(NO_2).CH : C(NO_2).CO_2H$ mit Zinn und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, *A.* 219, 223; 229, 227). — *Darstellung.* Man behandelt 50 g Nitrophenylnitroakrylsäureester mit 500 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und 250 g Sn und erwärmt, nach erfolgter Lösung, noch 1/2 Stunde auf dem Wasserbade. Die durch H_2S entzinnte Lösung wird dann zur Trockne verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit NH_3 neutralisirt. Durch Ausschütteln mit Aether entzieht man der Lösung ein fremdes Oel und verdunstet sie dann über H_2SO_4 (ERLENMEYER, LIPP). — Kurze, stark glänzende Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser erst bei 140°. Zersetzt sich beim Schmelzen. Mäßig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem; unlöslich in Aether und in kaltem Alkohol. Schmeckt süß; reagirt neutral. Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge kein NH_3. Wird die Lösung des Hydrochlorides bei 0° mit (1 Mol.) $NaNO_2$ versetzt und dann gekocht, so entsteht glatt Tyrosin; wendet man überschüssige salpetrige Säure an, so entstehen Tyrosin und Oxyphenylmilchsäure $OH.C_6H_4.CH_2.CH(OH).CO_2H$. — $Cu(C_9H_{11}N_2O_2)_2$. Amethystfarbene Nädelchen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, weit leichter in heißem; unlöslich in kaltem Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_2.2HCl$. Kleine Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Gelbe Krystallkrusten (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $C_9H_{12}N_2O_2.H_2SO_4$. Nädelchen (aus Alkohol) (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 228).

d. $\alpha\beta$-Diamidohydrozimmtsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CH(NH_2).CO_2H$. **$\alpha$-Benzoyldiamidohydrozimmtsäure** $C_6H_5.CH(NH_2).CH(NH.C_7H_5O).CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid $C_{16}H_{14}N_2O_2$ dieser Säure entsteht, neben Benzamid und α-Benzoylamidozimmtsäure, beim Erhitzen von Benzoylimidozimmtsäure $C_6H_5.\overline{CH.CH}.CO_2H$ (mit $N.C_7H_5O$ an beiden CH) mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak, im Rohr (PLÖCHL, *B.* 17, 1616). Das auskrystallisirte Anhydrid wird aus Alkohol oder Essigsäure (von 50 %) umkrystallisirt.

Anhydrid $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH(NH).CH(NH.C_7H_5O).CO$ (NH mit CO verbunden). Nadeln. Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, wenig löslich in Aether, leicht in heißem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, zunächst in NH_3 und Benzoyl-α-Amidozimmtsäure $C_6H_5.CH : C(NH.C_7H_5O).CO_2H$; Letztere wird durch überschüssige Salzsäure in Benzoësäure und α-Amidozimmtsäure zerlegt.

Nitroamidohydrozimmtsäuren $C_9H_{10}N_2O_4 = C_6H_3(NO_2)(NH_2).C_2H_4.CO_2H$.
a. o-Nitro-p-Amidohydrozimmtsäure ($C_2H_4 : NO_2 : NH_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Kochen von Dinitrohydrozimmtsäure mit wässerigem Schwefelammonium (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 12, 601). — Chromrothe, breite Platten oder flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 137—139°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Eisessig, unlöslich in CS_2. Giebt mit salpetriger Säure o-Nitrohydrozimmtsäure.

b. m-Nitro-p-Amidohydrozimmtsäure ($C_2H_4 : NO_2 : NH_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Thl. m-Nitro-p-Acetamidohydrozimmtsäure mit 10 Thln. koncentrirter Salzsäure (GABRIEL, STEUDEMANN, *B.* 15, 844). — Orangerothe, kurze, dicke Krystalle. Schmelzp.: 145°. Löslich in Aether, Eisessig und warmem Alkohol oder Wasser, schwierig in Benzol, fast gar nicht in CS_2. Löst sich in koncentrirten Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt. Liefert mit Aethylnitrit m-Nitrohydrozimmtsäure. Wird von Sn und HCl in o-Diamidohydrozimmtsäure übergeführt.

m-Nitro-p-Acetamidohydrozimmtsäure $C_{11}H_{12}N_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Man trägt, in kleinen Antheilen, 0,5 Thle. feingeriebenes Kaliumnitrat in die Lösung von 1 Thl. Acetamidohydrozimmtsäure in 10 Thln. Vitriolöl ein und gieſst dann das Gemisch in das 10fache Volumen Wasser. Der Niederschlag wird aus heiſsem Wasser umkrystallisirt (GABRIEL, STEUDEMANN). — Lange, glänzende, schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 174°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser und Aether, fast unlöslich in CS_2.

c. p-Nitrophenyl-α-Amidopropionsäure (p-Nitrophenylalanin) $C_6H_4(NO_2).CH_2.CH(NH_2).CO_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 11,5 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,51) in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 25 g Phenylalanin in 75 g H_2SO_4 (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 213). Man lässt 10—15 Minuten lang stehen, gieſst dann das Gemisch in $2\frac{1}{4}$—3 l Wasser, filtrirt und neutralisirt das zum Kochen erhitzte Filtrat mit $PbCO_3$. Die Lösung des Bleisalzes wird mit H_2S behandelt und dann auf $\frac{1}{6}$ eingedampft. Die ausgeschiedene Säure reinigt man durch Darstellen des Hydrochlorides, oder man löst sie in möglichst wenig siedendem Wasser und giebt das 3fache Volumen Alkohol hinzu. — Stark glänzende Prismen (aus Wasser oder NH_3). Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei als verfilzte Masse. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4; bräunt sich bei 220° und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 240—245°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in NH_3, unlöslich in Aether. Schmeckt bittersüſs. Reagirt neutral. Entwickelt, beim Kochen mit Kali, NH_3. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Nitrobenzoësäure. — $Cu(C_9H_9N_2O_4)_2 + 2H_2O$. Grünlichblauer, krystallinischer Niederschlag. Verliert über Schwefelsäure $1H_2O$ und wird blau. Schwer löslich in heiſsem Wasser, kaum löslich in kaltem, unlöslich in Alkohol und Aether. — $C_9H_{10}N_2O_4.HCl$. Trimetrische (HAUSHOFER, *J.* 1882, 365) Krystalle (aus Salzsäure von 20%). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kalter Salzsäure (von 20%).

d. p-Nitrophenyl-β-Anilidopropionsäure $C_{15}H_{14}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(NH.C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von p-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure in absolutem Alkohol mit überschüssigem Anilin (BASLER, *B.* 17, 1501). — Orangegelbe Säulen (aus Essigsäure). Schmelzp.: 120—122°. Leicht löslich in warmem Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aether, schwer in heiſsem Wasser und Ligroïn. — Verbindet sich mit Säuren und Basen; die Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser zerlegt. — Das Ammoniaksalz bildet gelbe, seideglänzende Nadeln, die sich schwer in kaltem (reinem) Wasser lösen. Schmelzp.: 150—156°.

Aethylester $C_{17}H_{18}N_2O_4 = C_{15}H_{13}N_2O_4.C_2H_5$. Orangegelbe Würfel (aus Alkohol). Schmelzp.: 78° (BASLER, *B.* 17, 1502).

Dinitroamidohydrozimmtsäure $C_9H_9N_3O_6 = NH_2.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H.(C_2H_4 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dinitrohydrocumaräthyläthersäure $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$ (oder deren Ester) mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 100° (STÖHR, *A.* 225, 87). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 194°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert, beim Kochen mit Kalilauge erfolgt aber Zerlegung in NH_3 und Dinitrohydrocumarsäure. Liefert kein Diazoderivat. — $NH_4.\bar{A}$. Glänzende, rothgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus heiſsem Wasser in breiten, goldgelben Blättern.

Methylester $C_{10}H_{11}N_3O_6 = C_9H_8N_3O_6.CH_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist + HCl oder durch 1stündiges Erhitzen von $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.CH_3$ mit wässerigem Ammoniak, im Rohr, auf 100° (STÖHR, *A.* 225, 89). — Starkglänzende, rothgelbe Blätter (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 102°.

Aethylester $C_{11}H_{13}N_3O_6 = C_9H_8N_3O_6.C_2H_5$. Goldgelbe Blätter. Schmelzp.: 95° (STÖHR, *A.* 225, 90).

o-Hydrazinhydrozimmtsäure $C_9H_{12}N_2O_2 = NH_2.NH.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln einer Lösung von hydrazinzimmtsaurem oder einfacher und leichter von sulfohydrazinzimmtsaurem Natrium mit Natriumamalgam (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 222, 282). — Die freie Säure existirt nicht; aus dem Natriumsalz wird durch HCl sofort das Anhydrid $C_9H_{10}N_2O$ gefällt. — Das Natriumsalz bildet kleine Krystalle, die in Wasser ausserordentlich löslich sind und FEHLING'sche Lösung, schon in der Kälte, reduciren.

Anhydrid (Amidohydrocarbostyril) $C_9H_{10}N_2O = C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH_2}_{N(NH_2)}\rangle CO$. *Bildung.* Siehe die Säure (FISCHER, KUZEL). — Blättchen. Schmelzp.: 143°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, viel schwerer in kaltem, fast unlöslich in starkem Alkali. Wird durch Kochen mit FEHLING'scher Lösung nicht verändert, reducirt aber sehr energisch Silberoxyd in der Hitze. Leicht löslich in verdünnter HCl; durch $NaNO_2$ wird aus dieser Lösung Hydrocarbostyril C_9H_9NO gefällt. — $C_9H_{10}N_2O.HCl$. Feine Prismen.

Aethylamidohydrocarbostyril $C_{11}H_{14}N_2O = C_6H_4\langle{}^{CH_2.CH_2}_{N(NH.C_2H_5)}\rangle CO$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Amidohydrocarbostyril (Schmelzp.: 143°) mit 1 Thl. Aethyljodid und 2 Thln. Alkohol 12 Stunden lang auf 100°, entfärbt die Lösung durch SO_2 und verdunstet auf dem Wasserbade. Den Rückstand löst man in verdünnter warmer Salzsäure, übersättigt die Lösung mit KOH und krystallisirt den in der Kälte krystallinisch erstarrenden, öligen Rückstand aus hochsiedendem Ligroïn um. Hierbei scheidet sich zunächst unverändertes Amidohydrocarbostyril ab. Das Fildrat davon wird in ein Kältegemisch gebracht (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 222, 284). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Wasser. Liefert mit HNO_2 ein Nitrosoderivat.

Aethylhydrazinhydrozimmtsäure $C_{11}H_{16}N_2O_2 = NH_2.N(C_2H_5).C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von Nitrosoäthylamidohydrozimmtsäure mit Zinkstaub bei 60—70° (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 222, 294). Verdampft man die Lösung zur Trockene, so hinterbleibt das Anhydrid der Aethylhydrazinhydrozimmtsäure, das man durch Wasser vom Zinkacetat und durch Aether vom beigemengten Aethylhydrocarbostyril befreit. Man löst es nun in konc. HCl und verdampft, wobei salzsaure Aethylhydrazinzimmtsäure hinterbleibt.

Das Salz $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl$ ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in Blättchen gefällt. Schmelzp.: 146°. Die mit Kali übersättigte Lösung des Salzes reducirt stark FEHLING'sche Lösung. Zerfällt bei 150—160° in HCl, Wasser und Anhydrid $C_{11}H_{14}N_2O$. Dieses Anhydrid entsteht auch beim Verdampfen des salzsauren Salzes mit Natriumacetat. Beim Glühen des Salzes mit Zinkstaub entstehen NH_3, Aethylhydrochinolin $C_{11}H_{15}N$ und eine andere Base.

Anhydrid (Aethylhydrocarbazostyril) $C_{11}H_{14}N_2O = C_6H_4\langle{}^{C_2H_4.CO}_{N(C_2H_5).NH}$. *Bildung.* Siehe Aethylhydrazinhydrozimmtsäure (F., K.). — Lange Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 165,5°. Destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether, unlöslich in Alkalien. Löst sich in kalter koncentrirter Salz- oder Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser unverändert gefällt. Geht, beim Abdampfen mit koncentrirter Salzsäure, in Aethylhydrazinhydrozimmtsäure über.

Sulfohydrozimmtsäuren $C_9H_{10}SO_5$. a. m-Sulfohydrozimmtsäure $SO_3H.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht aus der gebromten Säure (s. u.) durch Behandeln mit Natriumamalgam (GÖRING, *J.* 1877, 860). — Das Natriumsalz geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, in m-Oxybenzoësäure über. — $Ba(C_9H_9SO_5)_2 + 5H_2O$. Kleine, tafelförmige, trikline Krystalle.

b. Phenylsulfopropionsäure $C_6H_5.C_2H_3(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Zimmtsäure mit einer Lösung von Kaliumsulfit entsteht phenylsulfopropionsaures Kalium (VALET, *A.* 154, 63). $C_9H_8O_2 + K_2SO_3 = C_9H_8K_2SO_5$. — Die freie Säure bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder koncentrirter Salzsäure unverändert. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Zimmtsäure und schweflige Säure. Wird von Chromsäuregemisch nur langsam oxydirt. Koncentrirte Salpetersäure wirkt nitrirend. — $K.C_9H_9SO_5$. *Bildung.* Aus dem neutralen Salze und Essigsäure. — Nadeln. Löslich in 25,9 Thln. Wasser von 15°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. — $K_2.C_9H_8SO_5$ (bei 120°). Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_9H_8SO_5$ (bei 120°). Blätter. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_9H_8SO_5 + H_2O$. Krystallrinden. —

$C_9H_8SO_5.Zn + C_9H_8SO_5.K_2$. Krystallwarzen. — Das Bleisalz erhält man beim Versetzen einer kochenden Lösung des sauren Kaliumsalzes mit $Pb(OH)_2$. — Klebriges Pflaster. — $Ag_2.C_9H_8SO_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Phenylsulfonbenzylessigsäure $C_{15}H_{14}SO_4 = \frac{C_6H_5.CH_2}{C_6H_5.SO_2}\rangle CH.CO_2H$. *Bildung.* Der **Aethylester** dieser Säure $C_{17}H_{18}SO_4 = C_{15}H_{13}SO_4.C_2H_5$ entsteht beim Versetzen einer Lösung von Phenylsulfonessigsäureester $C_6H_5.SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ erst mit Natriumäthylat und dann mit Benzylchlorid und Kochen des Gemenges (MICHAEL, COMEY, *Am.* 5, 118). — Kurze Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 95—96°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Giebt mit Natriumäthylat ein Natriumsalz $(C_{13}H_{12}SO_2)C.Na.CO_2.C_2H_5$, das mit Benzylchlorid ein bei 118° schmelzendes Benzylderivat liefert. Wird von wässeriger Natronlauge wenig angegriffen; beim Erhitzen, im Rohr, mit alkoholischer Natronlösung auf 100° tritt Spaltung in Benzolsulfinsäure und Zimmtsäure ein. $C_{15}H_{13}SO_4.C_2H_5 + 2KHO = C_6H_5.SO_2K + C_9H_7O_2.K + C_2H_5(OH) + H_2O$.

p-Brom-m-Sulfohydrozimmtsäure $(SO_3H).C_6H_3Br.C_2H_4.CO_2H + 2^1/_2 H_2O$ (CH_2 : SO_3H : Br = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Man trägt (1 Thl.) p-Bromhydrozimmtsäure in (3 Thle.) höchstens 60° warme, rauchende Schwefelsäure ein, lässt 12 Stunden stehen und verdünnt dann mit Wasser (GÖRING). — Rhombische Tafeln. Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$. — $Na.C_9H_8BrSO_5 + 3H_2O$. — $Ca(C_9H_8BrSO_5)_2 + 8H_2O$. Monokline Tafeln. — $Ca.C_9H_7BrSO_5 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — Das neutrale Baryumsalz bildet mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_8BrSO_5)_2 + 8H_2O$. Trikline Krystalle. — $Ag_2.C_9H_7BrSO_5$.

o-Amidosulfohydrozimmtsäureanhydrid (Hydrocarbostyrilsulfonsäure) $C_9H_9NSO_4 = SO_3H.C_6H_3.C_3H_5NO$ (?). *Bildung.* Bei 15—20 Minuten langem Erwärmen von 1 Thl. Hydrocarbostyril mit 8—10 Thln. Vitriolöl (auf dem Wasserbade) (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 1453). — $Ba(C_9H_8NSO_4)_2$ (bei 130°). Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Phenylalanin-p-Sulfonsäure $C_9H_{11}NSO_5 + 2H_2O = SO_3H.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Eintragen von 25 g krystallisirter Schwefelsäure in eine Lösung von 20 g Phenylalanin in 30 g Vitriolöl (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 209). Man erwärmt 1 Stunde auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit 1 l Wasser und neutralisirt mit $PbCO_3$. — Kurze Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, sehr schwer in (siedendem) Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, p-Oxybenzoësäure. — $Ba(C_9H_{10}NSO_5)_2 + 4H_2O$. Flache Prismen; leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist in Wasser schwer löslich.

10. **Hydratropasäure** (α-Phenylpropionsäure) $CH_3.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Atropasäure $C_9H_8O_2$ mit Natriumamalgam (KRAUT, *A.* 148, 244). — Flüssig, erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 264—265° (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 165). Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Beim Erkalten einer heifsen, wässerigen Lösung scheidet es sich mit $2H_2O$ aus (F., W.). — $Ag.\bar{A}$. Schuppen (K.).

Chlorhydratropasäuren $C_9H_9ClO_2$. a. α-Säure $CH_3.CCl(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Behandeln von Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ mit PCl_5 (LADENBURG, *A.* 217, 77). Die Säure entsteht bei mehrstündigem Stehen von Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ mit bei 0° gesättigter Salzsäure, in der Kälte (MERLING, *A.* 209, 19). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 73—74° (M.); 88,5° (L.). Zersetzt sich bei 110°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Nicht sehr leicht löslich in heifsem Wasser; sehr leicht in CS_2. Liefert beim Kochen mit Soda kein Styrol.

b. β-Säure (β-Chlorphenylpropionsäure) $CH_2Cl.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von blausaurem Acetophenon $C_6H_5.C(OH)(CN).CH_3$ mit rauchender Salzsäure auf 130° (SPIEGEL, *B.* 14, 238). Aus Atropasäure und (bei 0° gesättigter) Salzsäure bei 100° (MERLING, *A.* 209, 3). — Täfelchen (aus CS_2). Schmelzp.: 87—88° (M.). Fängt bei 170° an sich zu zersetzen. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem. Leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol und in heifsem Chloroform; schwerer in Ligroïn; löslich in CS_2. Wird von Kaliumcarbonat, in der Kälte, nicht verändert; beim Kochen damit tritt Spaltung in HCl, Tropasäure und kleine Mengen von Styrol und Atropasäure ein. Auch bei mehrstündigem Kochen von β-Chlorhydratropasäure mit Wasser werden wesentlich nur HCl und Tropasäure erhalten.

Bromhydratropasäuren $C_9H_9BrO_2$. a. α-Säure (α-Bromphenylpropionsäure) $CH_3.CBr(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben der β-Säure (MERLING, *A.* 209, 13), aus Atropasäure und rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 152). Wird rein erhalten aus Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$ und rauchender Bromwasserstoff-

säure, in der Kälte. Entsteht auch beim Ueberleiten von trockenem Bromwasserstoffgas bei 0° über Atropasäure (?) (MERLING). — Trikline (?) Tafeln (aus Ligroïn + Schwefelkohlenstoff). Schmelzp.: 93—94°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol, schwerer in Ligroïn. Viel leichter zersetzbar als β-Bromhydratropasäure. Geht beim Schmelzen nicht in diese Säure über. Wird von kaltem Ammoniak oder beim Kochen mit Sodalösung in HBr, Atrolaktinsäure und wenig Atropasäure zerlegt.

b. β-Säure (β-Bromphenylpropionsäure) $CH_2Br.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung* Durch Erhitzen von 10 g Atropasäure mit 200 ccm Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 100° (MERLING, *A.* 209, 9). — Kleine Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 93—94°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat, wesentlich in HBr und Tropasäure; daneben werden kleine Mengen von Styrol und Atropasäure gebildet. Giebt mit koncentrirtem Ammoniak β-Amidohydratropasäure.

Dibromhydratropasäure $C_9H_8Br_2O_2 = C_6H_5.CBr(CH_2Br).CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Atropasäure in CS_2 mit einer Lösung von Brom in CS_2 (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 159). — Spiefse (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 115—116°. Leicht löslich in siedendem Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in kaltem CS_2. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, Acetophenon und HBr. $C_9H_8Br_2O_2 + H_2O = CO_2 + C_6H_5.CO.CH_3 + 2HBr$. Erhitzt man Dibromhydratropasäure mit wenig Wasser, im Rohr auf 100°, so entsteht, neben Acetophenon, etwas Bromatropasäure $C_9H_7BrO_2$. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine neutral gehaltene Lösung von Dibromhydratropasäure entstehen Hydratropasäure und Phenylmilchsäure. Beim Erhitzen mit 3 Mol. Natron zerfällt Dibromhydratropasäure, wie durch Wasser; mit überschüssigem Natron oder Soda werden aber HBr und Atroglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$ und nur sehr wenig Acetophenon gebildet (FITTIG, KAST, *A.* 206, 30).

Tribromhydratropasäure $C_9H_7Br_3O_2$. *Bildung.* Aus Bromatropasäure und Brom, beide in CS_2 gelöst (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 163). — Kleine Nadeln oder Spiefse (aus Ligroïn). Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in CS_2 und Chloroform, schwerer in Ligroïn.

Nitrohydratropasäuren $C_9H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH(CH_3).CO_2H$. a. o-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Eintragen von Hydratropasäure in eiskalte, rauchende Salpetersäure (TRINIUS, *A.* 227, 262). Man giefst die Lösung in viel kaltes Wasser, lässt 1 Tag stehen und filtrirt dann den Niederschlag ab. Die noch gelöste Säure gewinnt man durch Neutralisiren der Salpetersäure mit Soda, Ansäuern mit HCl und Ausschütteln mit Aether. Man kocht das Säuregemenge mit Wasser und $BaCO_3$ und verdunstet die Lösung, wobei zunächst das Salz der p-Säure auskrystallisirt, das man mit kaltem absoluten Alkohol wäscht. Die Lösung des o-Salzes wird verdunstet, der Rückstand über H_2SO_4 gut ausgetrocknet und dann mit ganz absolutem Alkohol ausgekocht. Hierbei löst sich das Salz der o-Säure; die Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, mit HCl versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt die ätherische Lösung ab, löst den Rückstand in wenig Alkohol und versetzt die Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung. — Krystalle. Schmelzp.: 110°. Schwer löslich in kaltem Wasser und CS_2, ziemlich leicht in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ o-Nitrobenzoësäure. Wird von Sn + HCl in das Anhydrid der o-Amidohydratropasäure umgewandelt. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. — Das Bariumsalz ist gummiartig, leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol.

b. p-Säure. *Bildung.* Siehe die o-Säure (TRINIUS, *A.* 227, 264). — Kurze, dicke Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 87—88°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, CS_2 und Benzol. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Nitrobenzoësäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gleicht dem Baryumsalz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kurze, dicke Krystalle. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, unlöslich in kaltem absoluten Alkohol.

Amidohydratropasäure $C_9H_{11}NO_2 = NH_2.C_6H_4.CH(CH_3).CO_2H$. a. o-Säure. *Bildung.* Existirt nicht im freien Zustande. Ihr Anhydrid entsteht beim Eintragen von Zinn in ein gut gekühltes Gemisch von o-Nitrohydratropasäure und koncentrirter Salzsäure (TRINIUS, *A.* 227, 274).

Anhydrid (Atroxindol) $C_9H_9NO = C_6H_4\left<\begin{matrix}NH\\CH(CH_3)\end{matrix}\right>CO$. Kleine Nadeln (aus verdünnter Salzsäure). Schmelzp.: 119°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Verbindet sich nicht mit HCl. Leicht löslich in kalter Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

b. p-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln der p-Nitrohydratropasäure mit Zinn und Salzsäure (TRINIUS, *A.* 227, 267). — Kurze, dicke, gelbliche Blättchen (aus Wasser).

Schmelzp.: 128°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und CS_2. Wird von salpetriger Säure in Phloretinsäure umgewandelt. — $C_9H_{11}NO_2.HCl$. Feine Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser, schwer in koncentrirter Salzsäure.

α-Phenyl-α-Anilidopropionsäure $CH_3.C(NH.C_6H_5).(C_6H_5).CO_2H$.. **Amid** $C_{15}H_{16}N_2O = CH_3.C(NH.C_6H_5)(C_6H_5).CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Schütteln des entsprechenden Nitrils $C_{15}H_{14}N_2$ (s. u.) mit Vitriolöl (JACOBY, *B.* 19, 1516). Man giefst die Lösung, nach mehreren Stunden, in Wasser und fällt die Lösung durch NH_3. — Drusen (aus Alkohol). Schmelzp.: 119°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Nitril $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3.C(NH.C_6H_5)(C_6H_5).CN$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Digeriren bei 50° von Acetophenonhydrocyanid mit Anilin (JACOBY, *B.* 19, 1515). — Grofse Prismen. Schmelzp.: 152°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn, leicht in Aether. Liefert, beim Erwärmen mit Hydroxylamin, Methylphenylketoxim $CH_3.C(N.OH).C_6H_5$. Leitet man Salzsäuregas in die Lösung des Nitrils in absolutem Alkohol, so fällt s-Triphenylbenzol $C_{24}H_{18}$ aus. I. $C_{15}H_{14}N_2 = C_2H.C_6H_5 + HCN + C_6H_5.NH_2$. — II. $3C_2H.C_6H_5 = C_{24}H_{18}$.

c. α-Säure $CH_3.C(NH_2)(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Digeriren von Acetophenonhydrocyanid $CH_3.C(OH)(C_6H_5).CN$ mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks bei 60—80° (TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1981). Um die Säure zu gewinnen, wird das Nitril erst kalt mit rauchender Salzsäure behandelt und dann mit verdünnter Salzsäure und etwas Alkohol erhitzt. — Atlasglänzende, federartig verzweigte Nadeln. Sublimirt gegen 260°, ohne zu schmelzen. Aeufserst leicht löslich in Wasser, fast ganz unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit entsteht quantitativ Atrolaktinsäure $C_9H_{10}O_3$. — Die Metallsalze der α-Amidohydratropasäure sind in Wasser leicht löslich; das Kupfersalz bildet hellblaue Nadeln. — Das salzsaure Salz krystallisirt in Nadeln; es löst sich in absolutem Alkohol.

Nitril $C_9H_{10}N_2 = CH_3.C(NH_2)(C_6H_5).CN$. Gelbbraunes Oel; ziemlich beständig (TIEMANN, KÖHLER).

d. β-Säure $NH_2.CH_2.CH(C_6H_5)CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Atropasäure und Phenylmilchsäure, bei einigem Stehen von β-Bromhydratropasäure mit koncentrirtem Ammoniak (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 158; MERLING, *A.* 209, 11). — Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 169,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem.

11. **Lauroxylsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Laurol $C_{11}H_{16}$ mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, KÖBRICH, JILKE, *A.* 145, 151). — Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer in siedendem, leicht in Alkohol. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Essigsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln, leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. In Wasser leicht lösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$.

12. **Säure** $C_9H_{10}O_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei 50stündigem Kochen von 1 Thl. Diazoeesigsäureäthylester mit 10 Thln. Toluol unter 200 mm Ueberdruck (CURTIUS, *Dissertation*, München 1886, S. 79). — Dickflüssig. Siedep.: 268—275° bei 720 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht eigenthümlich. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verharzt allmählich durch HCl, Bromdämpfe oder durch Kochen mit Wasser. Wird von Oxydationsmitteln sehr heftig angegriffen.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_9O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 238—239° bei 725,5 mm (CURTIUS). Zerfällt, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, unter Abscheidung von p-Xylol.

13. o-**Tolylessigsäure** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus ω-Brom-o-Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$ und KCN (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 15, 1747; 18, 1281). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 88—89°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Phtalsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Verliert über Schwefelsäure $3H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättchen.

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 161° (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 18, 1281). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in siedendem Alkohol.

Nitril $C_9H_9N = C_8H_9.CN$. Flüssig. Siedep.: 244°; spec. Gew. = 1,0156 bei 22° (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 18, 1281).

14. m-**Tolylessigsäure** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril entsteht aus ω-Brom-m-Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$ und KCN (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 15, 1746; 18, 1282). — Atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 61°. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln, die über Schwefelsäure $1\frac{1}{2}H_2O$ verlieren. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, der aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisirt.

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. Platte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 141° (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 18, 1282). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leichter in siedendem Alkohol.

Nitril $C_9H_9N = C_8H_9.CN$. Flüssig. Siedep.: 240—241°; spec. Gew. = 1,0022 bei 22° (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 18, 1282).

m-**Toluylamidoessigsäure** $C_9H_{11}NO_2 = CH_3.C_6H_4.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei 8—9stündigem Digeriren bei 100° von m-Methylmandelsäurenitril $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CN$ mit (1 Mol.) alkoholischem Ammoniak (BORNEMANN, *B.* 17, 1472). Man zerlegt das Nitril durch Kochen mit Alkohol und HCl, verdunstet die saure Lösung und neutralisirt den Rückstand genau mit NH_3. — Mikroskopische, sechsseitige Blättchen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn; löslich in Wasser. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, sublimiren.

m-**Toluylanilidoessigsäure** $C_{15}H_{15}NO_2 = CH_3.C_6H_4.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildungs* siehe das Nitril (BORNEMANN, *B.* 17, 1471). Die Säure gewinnt man durch Kochen de: Amids mit verdünnter HCl. — Kleine, silberglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 137—139°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in siedendem Wasser, unlöslich in Ligroïn.

Amid $C_{15}H_{16}N_2O = C_{15}H_{14}O.NH_2$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung des Nitrils in Vitriolöl (BORNEMANN, *B.* 17, 1471). Die saure Lösung wird mit NH_3 neutralisirt und der gebildete Niederschlag aus Wasser oder Benzol umkrystallisirt. — Glänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 127—128°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Nitril $C_{15}H_{14}N_2 = C_7H_7.CH(NH.C_6H_5).CN$. *Bildung.* Bei 4—5stündigem Digeriren von (1 Mol.) m-Methylmandelsäurenitril $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CN$, gelöst in Aether, mit (1 Mol.) Anilin (bei 100° (BORNEMANN, *B.* 17, 1470). — Kleine, glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn.

15. p-**Tolylessigsäure** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus ω-Brom-p-Xylol $CH_3.C_6H_4.CH_2Br$ und KCN (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 15, 1744; 18, 1281). — Nadeln. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Verliert über H_2SO_4 $1H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Glänzende, dünne Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem.

Amid $C_9H_{11}NO = C_9H_9O.NH_2$. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 184° (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 18, 1281). Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in siedendem Alkohol.

Nitril $C_9H_9N = C_8H_9.CN$. Schmelzp.: 18°; Siedep.: 242—243°; spec. Gew. = 0,9922 bei 22° (RADZISZEWSKY, WISPEK, *B.* 18, 1280).

p-**Tolylessigsäure** $C_9H_{10}O_2 = CH_3.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Tolylglyoxylsäure $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$ mit Jod, rothem Phosphor und warmem Wasser (CLAUS, KROSEBERG, *B.* 20, 2051). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Wasser. — $Na.\bar{A} + H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_2 = C_9H_9O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 240° (CL., K.).

Diese Säure müsste mit obiger p-Tolylessigsäure identisch sein, indessen differiren die Angaben ganz beträchtlich.

4. Säuren $C_{10}H_{12}O_2$.

1. o-**Normalpropylbenzoësäure** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) Phtalylpropionsäure $C_{11}H_8O_4$ mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und (1 Thl.) rothem Phosphor auf 200° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1014). $C_{11}H_8O_4 + H_4 = C_{10}H_{12}O_2 + CO_2$. — Blättchen und Schuppen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 58°. Leicht löslich.

2. p-(**Normal-**)**Propylbenzoësäure** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Propylisopropylbenzol $C_3H_7.C_6H_4.CH(CH_3)_2$ (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 1746) oder von p-Dipropylbenzol $C_6H_4(CH_2.CH_2.CH_3)_2$ (H. KÖRNER, *A.* 216, 228) mit verdünnter Salpetersäure. Durch Einleiten von feuchter Kohlensäure in ein Gemenge von p-Bromnormalpropylbenzol und Natrium (R. MEYER, *J. pr.* [2] 34, 102). Das Nitril entsteht beim Erhitzen von p-Phenpropylsenföl $C_3H_7.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver auf 220° (FRANCKSEN, *B.* 17, 1229). — Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 138—139° (P., S.), 140° (K.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Liefert, bei der Oxydation durch $KMnO_4$, Terephtalsäure, aber keine Oxypropylbenzoësäure.

Salze: KÖRNER. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine, atlasglänzende Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 +$

$2^1/_2H_2O$. Glänzende Blätter. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, atlasglänzende Blätter oder Tafeln. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Drusenförmig vereinigte, feine Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. — $Ag.\bar{A}$ (F., S.).

Nitril $C_{10}H_{11}N = C_3H_7.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Siehe die Säure (FRANCKSEN, *B.* 17, 1229). — Flüssig. Siedep.: 227°. Wird von koncentrirter Salzsäure erst bei 200° leicht verseift.

Nitropropylbenzoësäure $C_{10}H_{11}NO_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. o-Nitrosäure. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Nitro-p-Propylzimmtsäure $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$ mit alkalischer Chamäleonlösung oder mit CrO_3 (und Eisessig) (WIDMAN, *B.* 19, 276). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 156—157,5°. Kaum löslich in Wasser.

b. m-Säure (?). *Darstellung.* Man trägt Propylbenzoësäure in abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein (H. KÖRNER, *A.* 216, 230). — Grofse, breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 113°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem; leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadelbüschel. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Rechteckige Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Sulfaminpropylbenzoësäure $C_{10}H_{13}NSO_4 = C_3H_7.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. a. α-Säure ($CO_2H : SO_2 : C_3H_7 = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von (10 g) p-Dipropylbenzolsulfamid (Schmelzp.: 103°) mit Chromsäuregemisch (66 g $K_2Cr_2O_7$, 96 g H_2SO_4 verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser) (REMSEN, DAY, *Am.* 5, 158). — Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 212—213° (kor.). — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + C_{10}H_{13}NSO_4 + 2H_2O$. Kleine, blaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

b. β-Säure. *Bildung.* Bei der Oxydation von (5 g) β-Cymolsulfamid ($CH_3:SO_2.NH_2 : C_3H_7 = 1:3:4$) (Schmelzp.: 148°) mit Chromsäuregemisch (25 g $K_2Cr_2O_7$, 40 g H_2SO_4 verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser) (REMSEN, DAY). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 232°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Aeufserst leicht löslich in Wasser.

Eigentlich müssten, ihrer Bildungsweise wegen, beide Säuren identisch sein. Vielleicht enthält die β-Säure Isopropyl und nicht Normalpropyl.

3. **o-Cuminsäure** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei starkem Erhitzen des Kalium- oder Baryumsalzes der o-Isopropylbenzolsulfonsäure mit überschüssigem Natriumformiat (CLAUS, SCHULTE, *B.* 19, 3031). — Undeutlich krystallinisch. Bräunt sich bei 200°, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Chromsäuregemisch nicht angegriffen; wird von CrO_3 (und Essigsäure) total verbrannt. Durch alkalische Chamäleonlösung erfolgt Oxydation zu Phtalsäure. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Amorpher, blaugrüner Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Pulvriger Niederschlag.

Amid. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 124° (CLAUS, SCHULTE). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

4. **Cuminsäure** p-$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds (Cuminol) (GERHARDT, CAHOURS, *A.* 38, 74). Cymol, $C_3H_7.C_6H_4.CH_3$, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Cuminsäure über (NENCKI, ZIEGLER, *B.* 5, 749). Beim Behandeln von Bromcumol (durch Bromiren von Isopropylbenzol bereitet) mit CO_2 und Natrium (R. MEYER, *J. pr.* [2] 34, 100). Beim Behandeln von p-Propenylbenzoësäure $C_{10}H_{10}O_2$ mit Natriumamalgam oder beim Erhitzen von Isopropenylbenzoësäure mit HJ (R. MEYER, ROSICKI, *A.* 219, 279 u. 285). Das Amid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Isopropylbenzol, CS_2 und $NH_2.COCl$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *B.* 20, 860). — *Darstellung.* Man bringt in einer eisernen Retorte 1 Thl. Aetzkali zum Schmelzen und lässt allmählich 1 Thl. Römisch-Kümmelöl hinzutropfen. Hört die Wasserstoffentwickelung auf, so übergiefst man die Masse mit Wasser, destillirt das unangegriffene Oel ab und zerlegt den Rückstand mit Salzsäure. Die Säure wird an Kalk oder Magnesia gebunden und das umkrystallisirte Salz durch HCl zerlegt (BEILSTEIN, KUPFFER, *A.* 170, 302). — 6 g Cuminol werden mit 30 g Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) vermischt und dann allmählich 240 ccm einer Lösung von 10 g $KMnO_4$ in 250 ccm Wasser hinzugefügt. Nach 5stündigem Stehen in der Kälte zerstört man die noch vorhandene Mangansäure durch Alkohol und fällt dann mit Salzsäure. Die Säure wird aus einem Gemisch aus 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol umkrystallisirt. Der ausgeschiedene Braunstein hält Cuminol zurück und wird daher mit Wasser destillirt (R. MEYER,

A. 219, 244). — Prismatische Tafeln (aus Alkohol). Trikline Krystalle (SCHABUS, *J.* 1862, 268; GROTH, *A.* 219, 248). Schmelzp.: 115° (PERSOZ, *A.* 44, 312); 116,5° (JACOBSEN, *B.* 12, 1516). Spec. Gew. = 1,1625 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Molekularbrechungsvermögen = 80,14 (ber. = 71,8 (KANONNIKOW, *Ж.* 15, 473). Aeufserst wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Weingeist und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Cumol $C_6H_5.C_3H_7$. Geht bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch in Terephtalsäure über. Mit Chamäleonlösung entsteht erst Oxypropylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_3$ und dann Terephtalsäure.

Aus Bromcymol (dargestellt durch Bromiren von, aus Cuminsäure bereitetem, Cumol) mit CO_2 und Natrium entsteht eine Cuminsäure, welche sich ganz wie Cuminsäure aus Cuminol verhält, aber schon bei 110° konstant schmilzt (R. MEYER, *J. pr.* [2] 34, 95).

Salze: BEILSTEIN, KUPFER. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Blätter. 100 Thle. Wasser von 20,5° lösen 0,825 Thle. wasserfreies Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. 100 Thle. Wasser von 20,5° lösen 0,810 Thle. wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser von 20,5° lösen 0,996 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$ (GERHARDT, CAHOURS).

Aethylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_{10}H_{11}O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 240° (GERHARDT, CAHOURS).

Phenylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Cuminylchlorid $C_{10}H_{11}O.Cl$ und Phenolkali (SCRUGHAM, *A.* 92, 318). Bei der Destillation von Cuminsäuresalicylsäure $C_{10}H_{11}O_2.C_7H_5O_2$ (KRAUT, *J.* 1858, 406). — Schmelzp.: 57—58° (K.).

Eugenolester $C_{20}H_{22}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_9H_8.OCH_3$. Tafeln (CAHOURS, *A.* 108, 323).

Cuminylchlorid $C_{10}H_{11}O.Cl$. *Darstellung.* Aus Cuminsäure und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 45). — Flüssig. Siedep.: 256—258°; spec. Gew. = 1,070 bei 15°.

Anhydrid $C_{20}H_{22}O_3 = (C_{10}H_{11}O)_2O$. *Bildung.* Aus Cuminylchlorid und Natriumcuminat (GERHARDT, *A.* 87, 77). — Dickes Oel, das mit der Zeit theilweise fest wird.

Essigcuminsäureanhydrid $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Natriumcuminat und Acetylchlorid (GERHARDT). — Flüssig, schwerer als Wasser.

Oenanthcuminsäureanhydrid $C_{17}H_{24}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_7H_{13}O$. Flüssig (MALERBA, *A.* 91, 103).

Benzoëcuminsäureanhydrid $C_{17}H_{16}O_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_7H_5O$. *Bildung.* Aus Natriumcuminat und Benzoylchlorid (GERHARDT). — Dickflüssiges Oel. Spec. Gew. = 1,115 bei 23°.

Cuminylsuperoxyd $(C_{10}H_{11}O)_2O_2$. *Bildung.* Aus Baryumsuperoxydhydrat und Cuminylchlorid (BRODIE, *J.* 1863, 317). — Lange Nadeln (aus Aether). Explodirt beim Erhitzen.

Cuminamid $C_{10}H_{13}NO = C_{10}H_{11}O.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von cuminsaurem Ammoniak oder bei mehrtägigem Stehen von Cumonitril mit alkoholischem Kali (FIELD, *A.* 65, 49). Aus Cuminsäureanhydrid und Ammoniak (GERHARDT, *A.* 87, 167). Entsteht, neben Cumonitril, beim Erhitzen von 164 g Cuminsäure mit 50 g KSCN 5 Stunden lang auf 240° und dann 10 Stunden lang auf 300° (FILETI, *G.* 16, 282). — *Darstellung.* Man verreibt Cuminylchlorid mit festem Ammoniumcarbonat (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 299). — Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 153,5° (FILETI). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in kochendem Benzol, sehr wenig in kaltem. — $Hg(C_{10}H_{12}NO)_2 + 1^1/_2H_2O$. Flache Nadeln (aus Alkohol von 40 %). Schmelzp.: 190—191° (FILETI). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Anilid $C_{16}H_{17}NO = C_{10}H_{11}O.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Cuminylchlorid und Anilin (CAHOURS, *A.* 70, 46). — Nadeln (aus Alkohol).

Cuminbenzolsulfamid $C_{16}H_{17}NSO_3 = C_6H_5.SO_2.NH(C_{10}H_{11}O)$. *Bildung.* Aus Benzolsulfamid und Cuminylchlorid (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 505). — Rektanguläre Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 164°. Unlöslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol. Die Lösung in heifsem, ammoniakalischem Wasser giebt mit Silbernitrat das in Nadeln krystallisirende Silbersalz $C_6H_5.SO_2.N(C_{10}H_{11}O).Ag$. Das Silbersalz löst sich leicht in Ammoniak, und bei freiwilligem Verdunsten der Lösung krystallisirt das Salz $C_6H_5.SO_2.N(C_{10}H_{11}O)Ag.NH_3$ in perlmutterglänzenden Nadeln. Es löst sich wenig in siedendem Wasser und entwickelt bei längerem Kochen etwas Ammoniak.

Cumonitril $C_{10}H_{11}N = C_9H_{11}.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cuminamid oder von cuminsaurem Ammoniak (FIELD, *A.* 65, 51). Aus Kaliumcuminat und Bromcyan (CAHOURS, *A.* 108, 320). Beim Erhitzen von (2 Mol.) Cuminsäure mit (1 Mol.) Rhodankalium (LETTS, *B.* 5, 674). — Flüssig. Siedep.: 239°; spec. Gew. = 0,765 bei 14° (F.). Siedep.: 243—244° (i. D.) bei 733,8 mm (FILETI, *G.* 16, 282). Wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältniss mit Alkohol und Aether mischbar. Geht beim Stehen mit alkoholischem Kali, in der Kälte, in Cuminamid über.

m-Chlorcuminsäure $C_{10}H_{11}ClO_2 = C_3H_7.C_6H_3Cl.CO_2H(CO_2H : Cl : C_3H_7 = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Beim Kochen von Chlorcymol $CH_3.C_6H_3Cl.C_3H_7$ (aus Thymol und PCl_5) mit

Salpetersäure (spec. Gew. = 1,24) (GERICHTEN, *B.* 11, 365; FILETI, CROSA, *G.* 16, 288). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. Wird von Natriumamalgam in Cuminsäure umgewandelt (F., Cr.). — Ba.$\bar{A}_2$ + 3 H_2O. Perlmutterglänzende Blättchen.

Bromcuminsäuren $C_{10}H_{11}BrO_2$. a. m-Bromcuminsäure $C_3H_7.C_6H_3Br.CO_2H$. ($CO_2H : Br : C_3H_7$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Behandeln von cuminsaurem Silber (NAQUET, LUGININ, *Z.* 1866, 333) oder von Cuminsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 1719) mit Brom. Beim Kochen von Bromcymol (aus Thymol und PBr_5) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,29) (FILETI, CROSA, *G.* 16, 296). — Krystalle. Schmelzp.: 146° (N., L.); 151 bis 152° (G.). Fast unlöslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Wird von Natriumamalgam in Cuminsäure zurückverwandelt. Das Silbersalz verändert sich nicht beim Erhitzen mit Wasser auf 150°. — Ba.$\bar{A}_2$ (bei 100°). Blätter (G.).

b. Brompropylbenzoësäure $C_3H_6Br.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cuminsäure mit Brom und rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120° (CZUMPELIK, *B.* 3, 478). — Krystalle (aus Ligroïn). Zerfällt, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome, in HBr und Allylbenzoësäure $C_{10}H_{10}O_2$. Mit alkoholischem Kali tritt Spaltung in HBr und Aethoxylpropylbenzoësäure $C_2H_5O.C_3H_6.C_6H_4.CO_2H$ ein.

Nitrocuminsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. o-Nitrosäure ($CO_2H : NO_2 : C_3H_7$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Man kocht o-Nitrocumenylakrylsäure $C_3H_7.C_6H_3(NO_2)C_2H_2.CO_2H$ mit CrO_3 und Eisessig, verdunstet die Essigsäure im Wasserbade, kocht den Rückstand mit Natron und fällt die Lösung mit HCl (WIDMAN, *B.* 19, 269). — Glänzende Tafeln (aus Essigsäure von 50%). Schmelzp.: 99°. Ungemein leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

b. m-Nitrosäure ($CO_2H : NO_2 : C_3H_7$ = 1 : 3 : 4). *Darstellung.* Durch Auflösen von 1 Thl. Cuminsäure in 4 Thln. abgekühlter Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,48 (FILETI, *G.* 11, 15); vom spec. Gew. = 1,52 (ALEXEJEW, *Ж.* 17, 112; vgl. CAHOURS, *A.* 69, 243). Bleibt die salpetersaure Lösung der gebildeten Nitrocuminsäure über Nacht stehen, so scheidet sich ein Theil der Säure in großen Krystallen ab, die beim Reiben oder Drücken stark phosphoresciren. Die gepulverte oder aus Benzol umkrystallisirte Nitrocuminsäure phosphorescirt nicht. Man krystallisirt die Säure aus Aether um (ALEXEJEW, *Ж.* 16, 162). Man behandelt Nitrocuminol mit der theoretischen Menge CrO_3, gelöst in Eisessig (WIDMAN, *B.* 15, 2548). — Gelbliche Schüppchen (aus Alkohol). Schiefprismatische Krystalle (DITSCHEINER, *B.* 12, 78). Schmelzp.: 156—157° (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 747). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird Nitrocuminsäure dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, so entsteht ein rother, amorpher Körper, der sich in Alkalien löst (Verhalten desselben: PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 589). Man erhält diesen Körper besonders leicht durch Aussetzen einer Benzollösung von Nitrocuminsäure an die Sonne (ALEXEJEW). Derselbe löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas in Wasser. Die Lösung in NH_3 ist intensiv rothviolett. Nitrocuminsäure liefert, bei der Oxydation mit alkalischer Chamäleonlösung, Nitrooxypropylbenzoësäure. Beim Glühen mit Baryt entsteht Skatol C_9H_9N. — Pb.$\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 78). — Ag.$\bar{A}$ (L., St.).

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_{10}H_{10}NO_4.C_2H_5$. Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 290° (ALEXEJEW, *Ж.* 17, 113). Wandelt sich an der Sonne in eine rothe, amorphe Substanz um.

Nitril $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CN$. *Bildung.* Beim Auflösen von Cumonitril in Salpeterschwefelsäure, unter Abkühlung (CZUMPELIK, *B.* 2, 183). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dinitrocuminsäure $C_{10}H_{10}N_2O_6 = C_3H_7.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cuminsäure mit Salpeterschwefelsäure (CAHOURS, *A.* 69, 243). — Hellgelbe, trikline (?) Krystalle (aus Alkohol) (KRAUT, *J.* 1858, 270). Schmelzp.: 220° (LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 79). Leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol. — Ca.$\bar{A}_2$. Gelbe Nadeln (K.). — Ag.$\bar{A}$ + H_2O (K.).

Aethylester $C_{12}H_{14}N_2O_6 = C_{10}H_9(NO_2)_2O_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 77,5° (KRAUT).

Amid $C_{10}H_{11}N_3O_5 = C_{10}H_9(NO_2)_2O.NH_2$. Dicke, gelbe Säulen (aus Alkohol) (KRAUT).

Amidocuminsäure $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. a. o-Säure ($CO_2H : NH_2 : C_3H_7$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrocuminsäure mit NH_3 und Eisenvitriol (WIDMAN, *B.* 19, 270). Man fällt die filtrirte Lösung mit Essigsäure. — Quadratische Blätter oder längliche Tafeln.

b. m-Säure ($CO_2H : NH_2 : C_3H_7$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitrocuminsäure mit Schwefelammonium. Existirt in zwei Modifikationen; die stabile Form schmilzt bei 129°, die labile Form bildet lange, feine, durchsichtige Plättchen, die

bei 104° schmelzen (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1875, 747; FILETI, *G.* 11, 12; LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 1661). Durch längeres Kochen mit (50 Thln.) Wasser oder durch Erhitzen mit (20 Thln.) Wasser auf 100° geht die stabile Form in die labile Form über; die Umwandlung erfolgt aber meist nicht vollständig. Beim Aufbewahren oder durch Reiben mit einem harten Gegenstande geht die labile Form wieder in die stabile Form über. — Amidocuminsäure ist in kaltem Wasser wenig löslich, viel mehr in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, in CO_2 und Cumidin $C_3H_7.C_6H_4(NH_2)$. Wird von salpetriger Säure in Thymooxycuminsäure übergeführt (CAHOURS, *A.* 109, 18). — $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$ (CAHOURS; LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 79). — $(C_{10}H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ (C.). — $(C_{10}H_{13}NO_2)_2.H_2SO_4$. Dünne Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (C.). — $Zn(C_{10}H_{12}NO_2)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus heifsem Wasser) (LIPPMANN, LANGE). — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag (L., L.).

Aethylester $C_{12}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{12}NO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus m-Nitrocuminsäureäthylester und alkoholischem Schwefelammonium (CAHOURS). — Schweres Oel. Verbindet sich mit Mineralsäuren.

Nitril $C_{10}H_{12}N_2 = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).CN$. *Bildung.* Aus m-Nitrocuminsäurenitril mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (CZUMPELIK, *B.* 2, 183). — Grofse Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 45°; Siedep.: 305°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — Das salzsaure Salz bildet sechsseitige Tafeln. — $(C_{10}H_{12}N_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Aethylamidocuminsäure $C_{12}H_{17}NO_2 = C_{10}H_{11}(NH.C_2H_5)O_2$. *Bildung.* Aus Amidocuminsäure und Aethyljodid bei 105° (LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 1662). — $Ag.C_{12}H_{16}NO_2$. Niederschlag.

Acetylamidocuminsäure $C_{12}H_{15}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_{11}O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Amidocuminsäure mit Essigsäureanhydrid (FILETI, *G.* 11, 18). Beim Behandeln von Methylcumazonsäure $CO_2H.C_6H_3<\begin{matrix}C(CH_3)_2\\ N:C(CH_3)\end{matrix}>O$ [s. Amidooxypropylbenzoësäure $C_{10}H_{11}(NH_2)O_3$] mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* 16, 2578). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 246° (W.); 248—250° (F.). 100 Thle. Alkohol lösen bei 20,5° 0,9 Thle. Säure (F.). Wenig oder gar nicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt.

Diamidocuminsäure $C_{10}H_{14}N_2O_2 + H_2O = C_3H_7.C_6H_2(NH_2)_2.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Aus Dinitrocuminsäure mit Zinn und Salzsäure (LIPPMANN, *B.* 15, 2144; vgl. BOULLET, *J.* 1856, 467). — Gelbliche Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 192°. Verliert das Krystallwasser bei 110°. Löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Käsiger Niederschlag, der durch Licht und durch Wasser zersetzt wird. — $C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl + H_2O$. Grofse, hellbraune Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure.

Thiocuminamid $C_{10}H_{13}NS = C_3H_7.C_6H_4.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von Cumonitril in alkoholischem Ammoniak (CZUMPELIK, *B.* 2, 185). — Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heifsem. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in die Base $C_{10}H_{15}N$ über.

Sulfid $C_{20}H_{22}N_2S = \begin{matrix}C_3H_7.C_6H_4.C = N\\ >S \mid \\ C_3H_7.C_6H_4.C = N\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thiocuminamid mit einer alkoholischen Jodlösung (WANSTRAT, *B.* 6, 332). — Prismen. Schmelzp.: 45°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 u. s. w. Wird von verdünnten Säuren oder Alkalien nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit koncentrirter Kalilauge tritt Spaltung in Schwefel und Cumonitril, resp. Cuminsäure und Ammoniak, ein.

Cuminursäure $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{11}O.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cuminylchlorid $C_{10}H_{11}O.Cl$ und Glycinsilber (CAHOURS, *A.* 109, 31). Cymol, einem Hunde innerlich eingegeben, geht in den Harn als Cuminursäure über (JACOBSEN, *B.* 12, 1512). — Wird aus der wässerigen Lösung ihrer Salze in Schuppen gefällt. Schmelzp.: 168°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, fast gar nicht in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr, in Glycin und Cuminsäure.

Salze: JACOBSEN. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange, feine Nadeln, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. 100 Thle. Wasser von 6° lösen 0,45 Thle. wasserfreies Salz. — $Ag.\bar{A}$ (CAHOURS).

Isocuminsäure und **Terecuminsäure** s. Cuminaldehyd.

5. **Cumylsäure** (Durylsäure, s-a-Trimethylbenzoësäure) $(CH_3)_3.C_6H_2.CO_2H(CO_2H : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 5)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Durol

$C_6H_2(CH_3)_4$ mit verdünnter Salpetersäure (JANNASCH, *Z.* 1870, 449) oder mit (der theoretischen Menge) CrO_3 und Essigsäure (GISSMANN, *A.* 216, 205). Beim Schmelzen von pseudocumolsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (REUTER, *B.* 11, 31). Aus Pseudocumidin ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : NH_2 = 1:2:4:5$) durch Austausch von NH_2 gegen CO_2H (NEF, *A.* 237, 3). — *Darstellung.* Man kocht 20 g Durol 3—4 Stunden lang mit 50 ccm Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,4 und 3 Vol. Wasser) (NEF). — Zolllange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 149—150°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Tafelförmige Prismen.

Dinitrocumylsäure $C_{10}H_{10}N_2O_6 = (CH_3)_3.C_6(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Nitriren von Cumylsäure (GISSMANN, *A.* 216, 207). — *Darstellung.* Man löst 20 g Durylsäure in reinem Vitriolöl, kühlt auf — 10 bis — 15° ab und trägt rasch die Lösung von 28 g KNO_3 in Vitriolöl ein. Nach 4—5stündigem Stehen fällt man mit Eis und reinigt die gefällte Säure nöthigenfalls durch Darstellung des Calciumsalzes (NEF, *A.* 237, 8). — Scheidet sich aus heifsen Lösungen meist als amorpher Niederschlag ab. Versetzt man aber eine alkoholische Lösung der Säure mit Wasser bis zur bleibenden Trübung und kocht auf, so krystallisiren beim Erkalten grofse Prismen aus. Schmelzp.: 205°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von $KMnO_4$ zu Dinitropyromellithsäure $C_{10}H_4(NO_2)_2O_8$ oxydirt. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Strahlenförmig gelagerte Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Diamidocumylsäure $C_{10}H_{14}N_2O_2 + xH_2O = (CH_3)_3.C_6(NH_2)_2.CO_2H + xH_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dinitrocumylsäure mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure (NEF, *A.* 237, 9). — Seideglänzende Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann gegen 221° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether. Geht durch Oxydation (mit HNO_2, $FeCl_3$ oder $PtCl_4$) in Pseudocumolchinoncarbonsäure $C_{10}H_{10}O_4$ über. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 275° schmelzendes Derivat.

6. **α-Isodurylsäure** $(CH_3)_3.C_6H_2.CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Kochen von a-Tetramethylbenzol mit verdünnter Salpetersäure entstehen drei Säuren $C_{10}H_{12}O_2$ in nahezu gleicher Menge (BIELEFELDT, *A.* 198, 384; JACOBSEN, *B.* 15, 1855). Die Säuren werden an Baryt gebunden; dann krystallisirt zunächst das Salz der α-Säure. Aus der Mutterlauge fällt man die anderen Säuren durch HCl und löst sie hierauf in Ligroïn. Hierbei scheidet sich zunächst die β-Säure aus (JACOBSEN). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser), grofse monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 215°. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Calciumsalz liefert, beim Glühen mit Kalk, Hemellithen (v-)$C_6H_3(CH_3)_3$. — Salze: BIELEFELDT. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Feine Nadeln. — $Sr.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine, kleine Nadeln.

7. **β-Isodurylsäure** ($CO_2H : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Siehe α-Isodurylsäure. — Glänzende, durchsichtige, derbe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 151° (JACOBSEN). Destillirt unzersetzt. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Mesitylen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr kleine Nadeln. In warmem Wasser kaum löslicher als in kaltem.

Sulfaminsäure $(CH_3)_3.C_6H(CO_2H).SO_2.NH_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isodurolsulfamid $(CH_3)_4.C_6H.SO_2.NH_2$ durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (JACOBSEN). — Das Kaliumsalz krystallisirt (Unterschied und Trennung von der γ-Isodurylsulfaminsäure).

8. **γ-Isodurylsäure** ($CO_2H : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:3:5$). *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der β-Isodurylsäure wird verdunstet, der Rückstand, durch wiederholtes Lösen in Ligroïn, von beigemengter β-Säure befreit und dann an Kalk gebunden. Durch Lösen des Calciumsalzes in wenig kaltem Wasser lässt sich der Rest an β-Säure entfernen (JACOBSEN). — Deutliche Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 84—85°. Destillirt unzersetzt; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Pseudocumol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krusten, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — Das Baryumsalz ist gummiartig.

Sulfaminsäure $(CH_3)_3.C_6H(CO_2H).SO_2.NH_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isodurolsulfamid $(CH_3)_4.C_6H.SO_2.NH_2$ durch $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (JACOBSEN). — Das Kaliumsalz ist amorph.

9. **Prehnitylsäure** $(CH_3)_4.C_6H.CO_2H$($CO_2H : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:3:4$). *Bildung.* Durch 12stündiges Kochen von v-Tetramethylbenzol mit verdünnter Salpetersäure (JACOBSEN, *B.* 19, 1214). — Lange, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 167,5°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Beim Glühen des Calciumsalzes mit

Kalk entsteht v-Trimethylbenzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 4$ (?) H_2O. Flache Prismen. Mäſsig leicht löslich in Wasser.

10. s-**Dimethylphenylessigsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H$ $(CH_3 : CH_3 : CH_2 = 1 : 3 : 5)$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus ω-Brommesitylen $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2Br$ und KCN (WISPEK, *B.* 16, 1578; ROBINET, *Bl.* 40, 316). — Lange Prismen (aus heiſsem Alkohol). Schmelzp.: 100°; Siedep.: 273° bei 735 mm (W.). Schmelzp.: 97° (R.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heiſsem, leicht in Alkohol und Aether. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen.

Salze: WISPEK. — $K.\bar{A} + H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Lange, feine, seideglänzende Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kurze, dicke Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Verliert über Schwefelsäure $1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Prismen. Verliert über H_2SO_4 alles Krystallwasser. — $Ag.\bar{A}$. Gallertartiger Niederschlag, der aus heiſsem Wasser in langen, dünnen Nadeln krystallisirt.

o-Nitrodimethylphenylessigsäuren $C_{10}H_{11}NO_4 = (CH_3)_2.C_6H_2(NO_2).CH_2.CO_2H$ $(CH_2 : NO_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen von 2 g Dimethylphenylessigsäure mit 120—140 g Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) (WISPEK, *B.* 16, 1579). Man bindet die gebildete Säure an Kalk und erhält, beim Krystallisiren, zunächst das Salz der o-Säure. — Lange, feine, gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem, leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Groſse, dicke Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$.

o-Amidodimethylphenylessigsäure $C_{10}H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.C_6H_2(NH_2).CH_2.CO_2H$ $(CH_2 : NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Nicht im freien Zustande bekannt; das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Behandeln von o-Nitrodimethylphenylessigsäure mit Sn + HCl (WISPEK, *B.* 16, 1580).

Anhydrid (Carbomesyl) $C_{10}H_{11}NO$. Verfilzte Nadeln (aus heiſsem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 231—232°. Sublimirt schon gegen 215°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heiſsem; wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heiſsem Alkohol und heiſsem Benzol. Unlöslich in Ammoniak, löslich in warmer Kalilauge. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

11. **m-Tolylpropionsäure** $CH_3.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen von m-Isobutyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 180° (EFFRONT, *B.* 17, 2330). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 125°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Oxydation in Isophtalsäure umgewandelt. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heiſsem.

Nitro-m-Tolylpropionsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen von Jodisobutyltoluol $(CH_3 : J : C_4H_9 = 1 : 2 : 5)$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) auf 200° (EFFRONT, *B.* 17, 2327). — Kleine, dicke Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130—136°.

12. **m-Tolylpropionsäure** (m-Hydromethylzimmtsäure) $CH_3.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Methylzimmtsäure mit Natriumamalgam (MÜLLER, *B.* 20, 1215). — Schmelzp.: 40°. Flüchtig mit Wasserdämpfen.

Dibromtolylpropionsäure $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = CH_3.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Methylzimmtsäure, gelöst in CS_2, und Brom (MÜLLER, *B.* 20, 1215). — Blättchen (aus CS_2). Schmelzp.: 167°. Leicht löslich in Aether.

13. **Phenylbuttersäure** (Benzylpropionsäure) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenyloxybuttersäure $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure auf 150° (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 459). Bei längerem Behandeln von Phenylisocrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$ mit Natriumamalgam, in der Wärme (JAYNE, *A.* 216, 108). — Lange, flache Blättchen (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 47,5° (J.). Siedet unzersetzt bei ungefähr 290°. Ziemlich löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Amorphe Masse, sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100°. — Das Baryumsalz krystallisirt in sehr dünnen Blättchen.

Phenylbrombuttersäure $C_{10}H_{11}BrO_2 = C_6H_5.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Thl. Isophenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$ mit 10 Thln. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure (JAYNE, *A.* 216, 102). Aus dem Anhydrid $C_{10}H_{10}O_2$ der Phenyloxybuttersäure und HBr (FITTIG, *B.* 17, 202). — Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 69°. Sehr unbeständig. Zerfällt mit verdünnter Sodalösung sofort in HBr und Phenyloxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3$; ebenso bei kurzem Kochen mit Wasser.

Phenyldibrombuttersäure $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Isophenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$ in CS_2, bei 0°, mit (1 Mol.) Brom (gelöst in CS_2) (JAYNE, *A.* 216, 107). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 138°. Liefert mit Natriumamalgam Phenyloxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3$.

Phenyl-γ-Amidobuttersäure $C_{10}H_{13}NO_2 + H_2O = C_6H_5.CH(NH_2).C_2H_4.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung des Anhydrids der Phenyl-γ-Oxybuttersäure in absolutem Alkohol (FITTIG, *B.* 17, 202). — Krystallisirt aus Wasser mit $1H_2O$, aus absolutem Alkohol in wasserfreien, monoklinen Krystallen. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und schmilzt wasserfrei bei 85—86°. Wenig löslich in Aether, löslich in $CHCl_3$. Zerfällt, beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit verdünnter HCl, in NH_3 und Phenyloxybuttersäureanhydrid.

14. **Methylbenzylessigsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Der Benzylester entsteht, neben etwas Toluol, Propionsäure und Phenylmethakrylsäure $C_{10}H_{10}O_2$, beim Erwärmen von Propionsäurebenzylester mit Natrium (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 312). Methylbenzylacetessigester zerfällt, beim Erwärmen mit höchst koncentrirter wässeriger Kalilauge, in Alkohol, Essigsäure und Methylbenzylessigsäure. $C_2H_3O.C\langle{}^{CH_3}_{C_7H_7}\rangle CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = CH_3.CH(C_7H_7).CO_2H + C_2H_6O + C_2H_4O_2$. Methylbenzylmalonsäure zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methylbenzylessigsäure. $CH_3.C(C_7H_7)(CO_2H)_2 = CO_2 + CH_3.CH(C_7H_7)CO_2H$. Durch Wasserstoffanlagerung an Phenylmethakrylsäure $C_{10}H_{10}O_2$ (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 181). — Krystallblätter. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 272° (C., B.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,309 Thle. Säure (C., B.). — $Ag.C_{10}H_{11}O_2$. Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,248 Thle. Salz (C., B.).

Benzylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_{10}H_{11}O_2.C_7H_7$. Flüssig. Erstarrt nicht in der Kälte. Siedep.: 320—325°; spec. Gew. = 1,046 bei 16,5° (CONRAD, HODGKINGSON). Wird nur sehr schwer durch Alkalien verseift. Bei der Einwirkung von Natrium entstehen Toluol, Wasserstoff und Phenylmethakrylsäure.

Amid $C_{10}H_{13}NO = C_{10}H_{11}O.NH_2$. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 109° (EDELEANO, *B.* 20, 618). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibrommethylbenzylessigsäure $C_6H_5.C_3H_4Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylmethakrylsäure und Brom (CONRAD, HODGKINSON). — Schmelzp.: 135°.

14. **Säure** $C_{10}H_{10}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6H_2Br_2.CO_2H$ oder $CH_3.C_6H_2Br_2.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dibrom-p-Cymol $CH_3.C_6H_2Br_2.C_3H_7$ mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, WIMMEL, *B.* 13, 903). — Glänzende Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 152—153°. Sublimirt unzersetzt. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_9Br_2O_2)_2 + 3H_3O$.

5. Säuren $C_{11}H_{14}O_2$.

1. **δ-Phenylvaleriansäure** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. **o-Amidophenylvaleriansäure** $C_{11}H_{15}NO_2 = NH_2.C_6H_4.C_4H_8.CO_2H$. *Bildung.* Bei 1—2stündigem Kochen von o-Amidophenyldibromvaleriansäure (s. u.) mit absolutem Alkohol und 4procentigem Natriumamalgam (DIEHL, EINHORN, *B.* 20, 385). — Nadeln. Schmelzp.: 60—62°.

en-Dibrom-o-Amidophenylvaleriansäure $C_{11}H_{13}Br_2NO_2 + H_2O = NH_2.C_6H_2Br_2.C_4H_8.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei ¼stündigem Kochen von 1 Thl. Tetrabromamidophenylvaleriansäure mit 5 Thln. Alkohol, 2 Thln. konc. HCl und granulirtem Zink (DIEHL, EINHORN, *B.* 20, 381). Man fällt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in möglichst wenig warmer Natronlauge (von 10%), und zerlegt das abgeschiedene Natriumsalz (nach dem Absaugen) durch HCl. — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 96°; verliert aber schon bei 70° das Krystallwasser und zersetzt sich dann bei 223° unter Gasentwickelung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Koncentrirte Salzsäure wirkt bei 140° nicht ein.

Aethylester $C_{13}H_{17}Br_2NO_2 = C_{11}H_{12}Br_2NO_2.C_2H_5$. Das Hydrochlorid $C_{13}H_{17}Br_2NO_2.HCl$ entsteht aus der Säure mit absolutem Alkohol und Salzsäuregas (DIEHL, EINHORN). Dasselbe bildet feine Nadeln, die bei 135—136°, unter Verlust von HCl, schmelzen. Durch Wasser oder Alkohol wird daraus der freie ölige Aethylester abgeschieden.

Acetylderivat $C_{13}H_{15}Br_2NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_2Br_2.C_4H_8.CO_2H$. *Bildung.* Aus Dibromamidophenylvaleriansäure und Essigsäureanhydrid (DIEHL, EINHORN). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Aethylester $C_{15}H_{19}Br_2NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_2Br_2.C_4H_8.CO_2.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 139° (DIEHL, EINHORN). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Benzol.

Tetrabrom o-Amidophenylvaleriansäure $C_{11}H_{11}Br_4NO_2 = NH_2.C_6H_2Br_2.CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Amidocinnamenylpropionsäure $C_{11}H_{11}(NH_2)O_2$ und Brom, beide gelöst in Eisessig (DIEHL, EINHORN, *B.* 20, 379). — Mikroskopische Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt unter Zersetzung bei 167°. Unlöslich in Wasser, CS_2

und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$. Wird durch Zink und alkoholische Salzsäure zu en-Dibromamidophenylvaleriansäure reducirt.

2. m-**Isobutylbenzoësäure** $(CH_3)_2.CH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von m-Isobutyltoluol durch verdünnte HNO_3 (KELBE, PFEIFFER, *B.* 19, 1726). — Lange, breite Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 127°. Wird von verdünnter HNO_3 bei 200° zu Isophtalsäure oxydirt. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Isobutylbenzol. — Ag.Ā. Niederschlag.

Amid $C_{11}H_{15}NO = C_{11}H_{13}O.NH_2$. Haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130° (KELBE, PFEIFFER, *B.* 19, 1727).

Nitroisobutylbenzoësäure $C_{11}H_{13}NO_4 = C_4H_9.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. Kleine Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 140° (KELBE, PFEIFFER, *B.* 19, 1727). — Ag.Ā. Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_{11}H_{12}NO_4.CH_3$. Flüssig (K., PF.).

3. p-**Isobutylbezoësäuren** $C_4H_9.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht: 1. beim Erhitzen von Phenisobutylsenföl $C_4H_9.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver auf 200° (PAHL, *B.* 17, 1236); 2. beim Erhitzen von p-Amidoisobutylbenzol mit Zinkstaub (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1010); 3. aus Triphenisobutylphosphat $PO(O.C_{10}H_{13})_3$ und KCN bei 250° (KREYSLER, *B.* 18, 1707). Bei der Oxydation von p-Isobutyltoluol durch verdünnte HNO_3 (KELBE, PFEIFFER, *B.* 19, 1725). — Monokline Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 161° (P.); 164° (K., PF.). Sublimirt in glänzenden, langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird von $KMnO_4$ zu Terephtalsäure oxydirt. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Isobutylbenzol. — Ca.$\bar{A}_2$ (bei 150°). Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$ (bei 150°). Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{16}O_2 = C_{11}H_{13}O_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 247° (PAHL, *B.* 17, 1238).

Amid $C_{11}H_{15}NO = C_{11}H_{13}O.NH_2$. Lange, haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 171° (KELBE, PFEIFFER, *B.* 19, 1726).

Nitril $C_{11}H_{13}N = C_4H_9.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Siehe die Säure (PAHL, *B.* 17, 1236). — Dickflüssiges, gewürzhaft riechendes Oel. Siedep.: 238° (P.); 248—249° (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1010).

Nitroisobutylbenzoësäure $C_{11}H_{13}NO_4 = C_4H_9.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 161° (KELBE, PFEIFFER, *B.* 19, 1726). — Ag.Ā. Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_{11}H_{12}NO_4.CH_3$. Flüssig (K., PF.).

4. **Diäthylbenzoësäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Erhitzen von 2 Thln. Diäthylcarbobenzoësäure mit 1 Thl. Kali zuletzt bis auf 210° (ZAGUMENNY, *A.* 184, 171). $C_{18}H_{18}O_2 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_{11}H_{14}O_2 + H_2$. Man fällt die Schmelze mit Essigsäure, löst den Niederschlag in NH_3 und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Hierbei scheidet sich nur Diäthylbenzoësäure ab. — Oelig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag.C_{11}H_{13}O_2$. Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättchen.

5. **Methylpropylbenzoësäure** (Carbocymolsäure) $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von cymolsulfonsaurem Kalium mit Cyankalium (PATERNÒ, FILETI, *B.* 8, 442). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 63° (PATERNÒ, SPICA, *J.* 1879, 725).

Amid $C_{11}H_{13}O.NH_2$. *Bildung.* Entsteht beim Kochen des Nitrils mit alkoholischem Kali (PATERNÒ, FILETI). — Nadeln. Schmelzp.: 138—139°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform.

6. (a-)m-**Propyl-o-Toluylsäure** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H$ $(CO_2H : CH_3 : C_3H_7 = 1 : 2 : 5)$. *Bildung.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von Tricarvakrylphosphat mit KCN (KREYSLER, *B.* 18, 1714). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 75°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Nitril $C_{11}H_{13}N = CH_3.C_6H_3(C_3H_7).CN$. Flüssig. Siedep.: 244—246° (KREYSLER, *B.* 18, 1714).

7. **Tetramethylbenzoësäure** $(CH_3)_4.C_6H.CO_2H$. *Bildung.* Das **Nitril** $C_{11}H_{13}N = (CH_3)_4.C_6H.CN$ dieser Säure entsteht beim Erhitzen des Isonitrils $(CH_3)_4.C_6H.NC$ auf 240° (HOFMANN, *B.* 17, 1914). — Krystalle. Schmelzp.: 68—69°. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° unverändert, zerfällt aber bei 250° dadurch in CO_2, NH_3 und Tetramethylbenzol.

8. p-**Homocuminsäure** (Propyltoluylsäure $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Man erhält das Nitril beim Erhitzen von ω-Chlorcymol $C_3H_7.C_6H_4.CH_2Cl$ mit Alkohol und

Cyankalium auf 100° (ROSSI, *A. Spl.* 1, 139). — Homocuminsäure krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 52°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Glühen des Calciumsalzes mit Kalk entsteht gewöhnliches Cymol $C_3H_7.C_6H_4.CH_3$ (PATERNÒ, *G.* 13, 536). — Das Baryumsalz bildet in Wasser ziemlich lösliche Nadeln. — Ag.Ā. Feine Nadeln.

Cuminamidoessigsäure $C_{11}H_{15}NO_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von Cuminhydramid mit Blausäure und Salzsäure (PLÖSCHL, *B.* 14, 1316). — Schmilzt unter Zersetzung bei 197°. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether und Alkohol. Verbindet sich mit 1 Mol. Salzsäure; liefert ein krystallisirtes Kupfersalz.

9. **α-Aethyl-β-Phenylpropionsäure** (Aethylbenzylessigsäure) $C_6H_5.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenylangelikasäure $C_{11}H_{12}O_2$ mit Natriumamalgam (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 118). — Oel. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 272°. — Das Baryumsalz ist ein in Wasser leicht löslicher Firniss. — $Ag.C_{11}H_{13}O_2$. Käsiger Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

p-Nitroäthylbenzylessigsäure $C_{11}H_{13}NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Nitroäthylbenzylmalonsäureester mit wässeriger Kalilauge (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 438). — Schwer lösliche Flocken. Verkohlt oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. — Ca.$Ā_2$ und Ba.$Ā_2$ sind Niederschläge.

Beim Nitriren von Aethylphenylpropionsäure entstehen eine p- und eine o-Nitrosäure. Letztere geht, beim Behandeln mit Sn und HCl, in Aethylhydrocarbostyril $C_6H_4\langle{}^{C_4H_8}_{NH}\rangle CO$ über (s. Aethylchinolin).

10. **Tolylisobuttersäure** $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von m-Isobutyltoluol $CH_3.C_6H_4.C_4H_9$ mit verdünnter Salpetersäure (KELBE, *B.* 16, 620). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 91—92°. — Ag.Ā. Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser.

Nitrotolylisobuttersäure $C_{11}H_{13}NO_4 = CH_3.C_6H_3(NO_2).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ ($CH_3 : NO_2 : CH_2 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen von Jodisobutyltoluol ($CH_3 : J : C_4H_9 = 1 : 2 : 5$) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12) auf 200° (EFFRONT, *B.* 17, 2326). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139°. Sublimirt in Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, kaum löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich reichlich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in Blättern.

11. **Dimethylbenzylessigsäure** $(CH_3)_2.C(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Benzylester $C_{11}H_{13}O_2.C_7H_7$ entsteht beim Erwärmen von Isobuttersäurebenzylester mit Natrium (HODGKINSON, *A.* 201, 169). $2CH(CH_3)_2.CO_2.C_7H_7 + Na = H + (CH_3)_2.C(C_7H_7).CO_2.C_7H_7 + CH(CH_3)_2.CO_2Na$. — Der Benzylester bildet eine stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 280—285°; 200—210° bei 40 mm; spec. Gew. = 1,0285 bei 18°. Wird von Alkalien äufserst schwer angegriffen, unter Bildung von Benzoësäure, Isobuttersäure und Toluol. Mit Natrium entstehen Isobuttersäure, Benzoësäure und ein Oel $C_{14}H_{16}O$, das bei 350 bis 355° (280° bei 40 mm) siedet.

12. **Phenylvaleriansäure** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ erhielten BAEYER und JACKSON (*B.* 13, 122) durch Erhitzen von Hydrocinnamenylakrylsäure mit 15 Thln. Eisessig-Jodwasserstoff auf 160°. — Die Säure krystallisirt aus heifsem Wasser in rhombischen Blättchen. Schmelzp.: 58—59°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Rauchende Salpetersäure liefert ein schwer erstarrendes Nitroprodukt. — Das Baryumsalz ist schwer löslich.

Benzylester $C_{11}H_{13}O_2.C_7H_7$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzylbutyrat mit Natrium auf 130° (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 318). — Flüssig. Siedep.: 330—340°; spec. Gew. = 1,027 bei 17,5°.

Dibromphenylvaleriansäure $C_{11}H_{12}Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Hydrocinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{12}O_2$, gelöst in CS_2, und Brom (BAEYER, (JACKSON, *B.* 13, 122). — Prismen (aus einem Gemenge von Ligroïn und wenig Chloroform). Schmelzp.: 108—109°.

6. Säuren $C_{12}H_{16}O_2$.

1. **p-Isoamylbenzoësäure** $C_5H_{11}.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus p-Triphenisoamylphosphat $PO(OC_{11}H_{15})_3$ und KCN bei 240—260° (KREYSLER, *B.* 18, 1709). — Nadeln. Schmelzp.: 158°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln.

Nitril $C_{12}H_{15}N = C_5H_{11}.C_6H_4.CN$. Flüssig. Siedp.: 260—263° (KREYSLER, *B.* 18, 1709).

2. α-**Isobutyltoluylsäure** $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : C_4H_9 = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Formisobutyltoluid $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).NH.CHO$ ($CH_3 : NH : C_4H_9 = 1 : 2 : 5$) mit Zinkstaub oder von Toluisobutylsenföl $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).N.CS$ mit Kupferpulver auf 220° (EFFRONT, *B.* 17, 2333, 2337). Man erhitzt das Nitril mit alkoholischem Kali auf 160°. — Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 140°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ schwer angegriffen. Beim Erhitzen mit verdünnter HNO_3 auf 240° entsteht Trimellithsäure a-$C_6H_3(CO_2H)_3$. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag. Löst sich reichlich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Blättchen.

Nitril $C_{12}H_{15}N = C_{11}H_{15}.CN$. Lange Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59—60°; Siedep.: 248—249° (EFFRONT). Unlöslich in Wasser, spärlich löslich in heifsem Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether.

3. v-**Isobutyltoluylsäure** $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : C_4H_9 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Formisobutyltoluid ($CH_3 : NH : C_4H_9 = 1 : 2 : 3$) mit Zinkstaub oder des Senföles $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).N.CS$ mit Kupferpulver (EFFRONT, *B.* 17, 2343, 2345). Man verseift das Nitril durch alkoholisches Kali. — Silberglänzende Blättchen (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 132°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol oder Aether. — Ag.Ā. Niederschlag, krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättern.

Nitril $C_{12}H_{15}N = C_{11}H_{15}.CN$. Flüssig; erstarrt im Kältegemisch. Siedep.: 242—244° (EFFRONT). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. p-**Cumenylpropionsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cumenylakrylsäure $C_{12}H_{14}O_2$ und Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 791). Wird leichter rein erhalten durch ¾stündiges Kochen von 1 Thl. Cumenylakrylsäure mit 20 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und 1 Thl. rothem Phosphor (WIDMAN, *B.* 19, 2773). — Blätter (aus Ligroïn). Schmelzp.: 75,5° (W.). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Ligroïn. — Das Calcium- und Baryumsalz sind weifse Niederschläge, die beim Reiben kleberig werden. — Ag.Ā.

Bromcumenylpropionsäure $C_3H_7.C_6H_4.C_2H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen von Cumenylakrylsäure mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,74) (PERKIN, *J.* 1877, 379). — Krystalle. Schmelzp.: 85—87°. Leicht löslich in Aether und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, gröfstentheils in HBr und Cumenylakrylsäure. Wird von Soda in CO_2, HBr und Isopropylvinylbenzol $C_{11}H_{14}$ gespalten.

Dibromcumenylpropionsäure $C_{12}H_{14}Br_2O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cumenylakrylsäure und Bromdämpfen, in der Kälte (WIDMAN, *B.* 19, 258). — Kleine Ballen (aus Benzol). Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in kochendem Benzol.

Nitrocumenylpropionsäure: WIDMAN, *B.* 19, 2776.

o-**Nitrocumenyl-β-Brompropionsäure** $C_{12}H_{14}BrNO_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen von o-Nitrocumenylakrylsäure $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$ mit überschüssigem Eisessig, der vorher bei 0° mit HBr gesättigt wurde, im Rohr, auf 100° (EINHORN, HESS, *B.* 17, 2020). — Kleine, seideglänzende Prismen (aus Benzol). Schmilzt unter Bräunung bei 127°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwieriger in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht etwas Nitrocumenylakrylsäure. Durch kalte Sodalösung entsteht das Anhydrid der p-Nitrocumenylmilchsäure, während überschüssiges Natron Nitrocumenylakrylsäure erzeugt. Wässeriges Ammoniak erzeugt das Amid der Nitrocumenylmilchsäure.

Nitrocumenyldibrompropionsäure $C_{12}H_{13}Br_2NO_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$. a. o-Nitrosäure. *Bildung.* Aus o-Nitrocumenylakrylsäure und Brom (WIDMAN, *B.* 19, 260). — Monokline Tafeln oder Pyramiden (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 171°. Schwer löslich in kaltem Benzol. Wird von kalter Natronlauge in HBr und Bromnitrocumenylakrylsäure zerlegt.

b. m-Nitrosäure. *Bildung.* Aus m-Nitrocumenylakrylsäure und Brom (WIDMAN, *B.* 19, 418). — Dünne Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 183—184°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Benzol.

Amidocumenylpropionsäuren $C_{12}H_{17}NO_2 = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).C_2H_4.CO_2H$. a. o-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von o-Amidocumenylakrylsäure mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* 19, 2771). Beim Behandeln von o-Amidopropylzimmtsäure mit Natriumamalgam (WIDMAN). Beim Behandeln von o-Nitrocumenylpropionsäure mit Sn und HCl (WIDMAN). — Sehr unbeständig. Die freie oder an Säuren gebundene Amidocumenylpropionsäure zerfällt leicht in Wasser und das Anhydrid $C_{12}H_{15}NO$.

Anhydrid (Hydrocumostyril, Propylhydrocarbostyril) $C_{12}H_{15}NO$ = $\begin{matrix} CH:CH.\dot{C}.CH_2.CH_2 \\ CH_3.CH_2.CH_2:\dot{C}\ .\ CH.\ddot{C}.NH.\dot{C}O \end{matrix}$. Vierseitige Tafeln oder trimetrische (BÄCKSTRÖM, *B.* 19, 2778) Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 134° (WIDMAN, *B.* 19, 2771). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren.

b. m-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrocumenylakrylsäure mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* 19, 418). — Lange, rektanguläre Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 103—105°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether.

Acetylderivat $C_{14}H_{19}NO_3$ = $C_{12}H_{15}O_2.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Verreiben von m-Amidocumenylpropionsäure mit (1 Mol.) Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 19, 418). — Kleine, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Leicht löslich in Alkohol.

5. **Pentamethylbenzoësäure** $(CH_3)_5.C_6.CO_2H$. **Nitril** $C_{12}H_{15}N = (CH_3)_5.C_6.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen des isomeren Isonitrils (s. u.) (HOFMANN, *B.* 18, 1825). — Große Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°; Siedep.: 290—292°. Lässt sich nicht in Pentamethylbenzoësäure umwandeln.

Isonitril $C_{12}H_{15}N = (CH_3)_5.C_6.NC$. *Bildung.* Aus Amidopentamethylbenzol, $CHCl_3$ und alkoholischem Natron (HOFMANN, *B.* 18, 1824). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Wandelt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, unter lebhafter Wärmeentwickelung, in das isomere Nitril um. Leicht löslich in Alkohol.

6. **Turmerinsäure.** *Bildung.* Entsteht, neben anderen Säuren, bei der Oxydation von Turmerol $C_{19}H_{28}O$ mit mäßig koncentrirter Chamäleonlösung, in der Kälte (JACKSON, MENKE, *Am.* 6, 81). — *Darstellung.* Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wird, nach dem Ansäuern mit H_2SO_4, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Wasser destillirt. Das Destillat schüttelt man mit Aether aus und sättigt die in den Aether übergegangene Säure mit $CaCO_3$. Das erhaltene Calciumsalz reinigt man durch Krystallisation aus Wasser. — Oel, das langsam zu langen Nadeln erstarrt. Schmelzp.: 34—45°. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether u. s. w. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. 100 Thle. der wässerigen Lösung bei 16° halten 1,27 Thle. wasserfreies Salz. Löslich in Alkohol. Schmilzt beim Kochen mit Wasser. — Das amorphe Zinksalz ist in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem. — $Ag.\bar{A}$.

7. Säure $C_{13}H_{18}O_2$.

Bromhydrocumenylcrotonsäure $C_{13}H_{17}BrO_2 = C_3H_7.C_6H_4.C_2H_4.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cumenylcrotonsäure $C_{13}H_{16}O_2$ und Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,74) (PERKIN, *J.* 1877, 380). — Flache, schiefe Prismen. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 148—150°. Ziemlich löslich in Alkohol, Benzol, sehr leicht in Aether, schwer in Ligroïn. Zerfällt durch Soda in CO_2, HBr und Isopropylallylbenzol $C_{12}H_{16}$.

8. Säuren $C_{14}H_{20}O_2$.

1. **Pyrophotosantonsäure** s. Santonin.

2. **Bromhydrocumenylangelikasäure** $C_{14}H_{19}BrO_2 = C_3H_7.C_6H_4.C_3H_6.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cumenylangelikasäure $C_{14}H_{18}O_2$ und Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,74), in der Kälte (PERKIN, *J.* 1877, 381). — Flache Prismen. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Aether. Zerfällt durch Soda in CO_2, HBr und Isopropylbutenylbenzol $C_{13}H_{18}$.

9. Normal-p-Oktylbenzoësäure $C_{15}H_{22}O_2 = C_8H_{17}.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Glühen von 1 Thl. p-Formamidooktylbenzol $C_8H_{17}.C_6H_4.NH.CHO$ mit 5 Thln. Zinkstaub im Wasserstoffstrome (BERAN, *B.* 18, 138). Man zerlegt das Nitril durch 10stündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180—190°. — Feine Blättchen (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 139°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag.

10. Säure $C_{18}H_{28}O_2$ (?).

Axinsäure. *Vorkommen.* Als Glycerid, neben Laurin, im Fett einer mexikanischen Coccusart (Coccus axin) (HOPPE, *J.* 1860, 324). — Braun, ölartig. Erstarrt etwas über 0°. Trocknet leicht ein. Verwandelt sich durch Sauerstoffabsorption in Hypogäsäure $C_{16}H_{30}O_2$ (?) und das indifferente Aginin. Letzteres ist amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und zersetzt sich bei 80°.

B. Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$.

Eine allgemeine Bildungsweise der Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ ist von PERKIN entdeckt worden. Sie beruht auf der Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf aromatische Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ bei 170—180°, in Gegenwart einer Wasser bindenden Substanz (Natriumacetat). $C_6H_5.CHO + (CH_3.CO)_2O = C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H + C_2H_3O.OH$. In den Reaktionen mit den Homologen der Essigsäure verliert das mit Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom Wasserstoff (FITTIG, *A.* 195, 171; CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 187). $C_6H_5.CHO + CH_2\langle{}^{CH_3}_{CO_2H} = C_6H_5.CH{:}C\langle{}^{CH_3}_{CO_2H} + H_2O$.

Das Verhalten des Bittermandelöls gegen ein Gemenge von Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid, wobei das Anhydrid einer Säure $C_{11}H_{12}O_5$ (s. d.) entsteht, macht es wahrscheinlich, dafs bei der PERKIN'schen Reaktion zunächst das Aldehyd und das Natriumsalz sich verbinden und das Essigsäureanhydrid dann wasserentziehend wirkt (FITTIG, *B.* 14, 1826). $C_6H_5.CHO + CH_3.CO_2Na = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2Na = C_6H_5.CH{:}CH.CO_2Na + H_2O$.

Man könnte zwar auch annehmen, dass die Reaktion immer zwischen Aldehyd und Säureanhydrid verläuft, indem bei Gegenwart von Natriumsalzen der Homologen der Essigsäure und Essigsäureanhydrid zunächst das Anhydrid der höheren Säure (oder auch ein gemischtes Acetanhydrid dieser Säure) entsteht, und dass das Natriumacetat wasserentziehend wirkt (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2061). $C_7H_6O + C_3H_5O_2.Na + (C_2H_3O)_2O = C_7H_6O + C_3H_5O_2.C_2H_3O + Na.C_2H_3O_2 = C_{10}H_{10}O_2 + C_2H_4O_2 + NaC_2H_3O_2$.

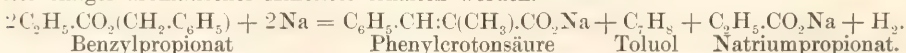
Allein, da die Reaktion auch bei solchen Säuren gelingt, welche wie die Malonsäure oder Isobernsteinsäure, keine Anhydride bilden und weil endlich Essigsäureanhydrid durch Eisessig ersetzt werden kann, so ist es jedenfalls wahrscheinlicher, zunächst eine Reaktion zwischen dem Aldehyd und Natriumsalz anzunehmen (FITTIG, *B.* 16, 1436). So entsteht aus einem Gemisch von Benzaldehyd, Natriummalonat und Eisessig, in der Kälte, Zimmtsäure. $C_7H_6O + Na_2.C_3H_2O_4 = Na.C_9H_7O_2 + Na.CHO_3$. Aus Benzaldehyd, Natriumbutyrat und Essigsäureanhydrid entsteht bei 100° nur Phenylangelikasäure $C_{11}H_{12}O_2$, bei 180° aber wenig von dieser Säure, neben viel Zimmtsäure. Im ersteren Falle erfolgte eben die Reaktion nur zwischen Benzaldehyd und Natriumbutyrat. $C_7H_6O + Na.C_4H_7O_2 = C_{11}H_{11}O_2.Na + H_2O$. Bei der höheren Temperatur hatte aber das Essigsäureanhydrid auf das Natriumbutyrat zersetzend eingewirkt, und die Reaktion war gröfstentheils zwischen dem Benzaldehyd und Natriumacetat erfolgt. Dem gegenüber hebt PERKIN (*Soc.* 49, 320) hervor, dass beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Natriumacetat und Isobuttersäureanhydrid auf 170° wenig Zimmtsäure entsteht, dagegen hauptsächlich CO_2 und Isobutenylbenzol. Umgekehrt erhält man durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumisobutyrat viel Zimmtsäure, neben wenig Isobutenylbenzol.

Aus m-Nitrobenzaldehyd $C_6H_4(NO_2).CHO$, Natriumsuccinat $C_2H_4(CO_2Na)_2$ und Essigsäureanhydrid entsteht m-Nitrophenylparakonsäure $C_6H_4(NO_2).\overline{CH.CH(CO_2H).CH_2.CO}$ (O-Brücke zwischen CH und CO). Wendet man in dieser Reaktion, statt Natriumsuccinat, Bernsteinsäurediäthylester an, so erfolgt keine Einwirkung. Diese bleibt auch aus, wenn man blos m-Nitrobenzaldehyd mit Natriumsuccinat erhitzt. Daraus folgt, dass, im Allgemeinen, bei der Synthese von Säuren durch Kondensation von Aldehyden (sogen. PERKIN'sche Reaktion), ein Natriumsalz und ein Anhydrid gleichzeitig die Reaktion veranlassen (SALOMONSON, *R.* 6, 29).

Die von BERTAGNINI aufgefundene Synthese der Zimmtsäure durch Erhitzen von Bittermandelöl mit Acetylchlorid scheint keiner sehr allgemeinen Anwendbarkeit fähig zu sein; wenigstens wird aus Bittermandelöl und Butyrylchlorid nur sehr wenig einer Säure $C_{11}H_{12}O_2$ gewonnen.

Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ entstehen natürlich bei der Oxydation der entsprechenden Alkohole $C_nH_{2n-8}O$, doch ist diese Bildungsweise nicht zur Darstellung der Säuren geeignet, da letztere selbst leicht der Oxydation unterliegen.

Einige Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ sind bei der Einwirkung von Natrium auf die Fettsäureester einiger aromatischer Alkohole erhalten worden.



$$2C_2H_5.CO_2(CH_2.C_6H_5) + 2Na = C_6H_5.CH{:}C(CH_3).CO_2Na + C_7H_8 + C_2H_5.CO_2Na + H_2.$$

Benzylpropionat — Phenylcrotonsäure — Toluol — Natriumpropionat.

Einige Alkoholsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ zerfallen, in höherer Temperatur, in Wasser und Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$. So wandelt sich Phenylmilchsäure $C_6H_5.C_2H_3(OH).CO_2H$ bei 180° in Zimmtsäure $C_6H_5.CH{:}CH.CO_2H$ um. Oxypropylbenzoësäure $OH.C_3H_6.C_6H_4.CO_2H$ zerfällt, beim Kochen mit verdünnter HCl, in Wasser und Propenylbenzoësäure $C_3H_5.C_6H_4.CO_2H$.

Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ sind fest, meist mit Wasserdämpfen flüchtig und wenig in Wasser löslich. Sie verbinden sich direkt mit Chlor, Brom und bei niederer Temperatur auch mit rauchender Brom- oder Jodwasserstoffsäure. Ebenso nehmen sie (durch Natriumamalgam) zwei Atome Wasserstoff auf und gehen in Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ über. Die Zimmtsäure verbindet sich aufserdem leicht mit HClO (zu $C_9H_8ClO_3$) und mit K_2SO_3 [zu $C_9H_8(SO_3K)O_2K$]. — Beim Glühen mit Kalk oder Baryt zerfallen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ in CO_2 und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8}. Chromsäuremischung oxydirt die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ schon in der Kälte. Zimmtsäure und alle Homologen mit einer Seitenkette liefern hierbei zunächst Bittermandelöl und dann Benzoësäure. Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitroderivate; mit rauchender Schwefelsäure entstehen Sulfonsäuren. Einige Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ (Atropasäure, Isopropenylbenzoësäure) gehen beim Erhitzen in isomere (oder polymere) Modifikationen über, die sich durch Indifferenz und geringe Löslichkeit auszeichnen. Dieselben nehmen keinen Wasserstoff auf, verbinden sich nicht mit Brom, in der Kälte, und widerstehen auch Oxydationsmitteln.

1. Säuren $C_9H_8O_2$.

1. **Atropasäure** (α-Phenylakrylsäure) $CH_2:C(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen von Atropin mit Baryt (KRAUT, *A.* 128, 282; vgl. PFEIFFER, *A.* 128, 273). Beim Erhitzen von Atropin mit rauchender Salzsäure auf 120—130° (LOSSEN, *A.* 138, 230). $C_{17}H_{23}NO_3$ (Atropin) $= C_9H_8O_2$ (Atropasäure) $+ C_8H_{15}NO$ (Tropin). Beim Kochen von Atrolaktinsäure oder von Atrolaktinäthyläthersäure mit (50 Thln.) koncentrirter Salzsäure (LADENBURG, *A.* 217, 109). $C_{11}H_{14}O_3 + HCl = C_2H_5Cl + H_2O + C_9H_8O_2$. Beim Kochen von Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$ mit Natronlauge (SPIEGEL, *B.* 14, 237). — *Darstellung.* 50 g Atropin werden mit 100 g Barythydrat und 1 l Wasser 15 Stunden lang am Kühler gekocht, die Lösung etwas eingedampft, heifs filtrirt und mit Salzsäure gefällt. Die meiste Atropasäure krystallisirt aus, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Wasser (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 147). — Monokline Tafeln (aus Alkohol), Blätter (aus wässerigem Alkohol) oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 106 bis 107°. Destillirt nicht unzersetzt bei 267°; siedet bei 202—204° bei 75 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig (F., W.). Löslich in 692,5 Thln. Wasser von 19,1° (K.). Leicht löslich in CS_2. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Benzoësäure oxydirt; beim Schmelzen mit Aetzkali werden Ameisensäure und α-Toluylsäure gebildet. Wird von Natriumamalgam in Hydratropasäure $C_9H_{10}O_2$ übergeführt. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, in der Kälte oder bei 100°, zu β-Chlorhydratropasäure; bei 140° wird aber diese Säure wieder zerstört, ohne Atropasäure zu regeneriren. Verbindet sich mit HClO zu Chlortropasäure $C_9H_9ClO_3$. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu α- und β-Bromhydratropasäure $C_9H_9BrO_2$, bei 100° entsteht nur β-Säure. Verbindet sich mit Brom zu Dibromhydratropasäure $C_9H_8Br_2O_2$. In höherer Temperatur geht Atropasäure in α- und β-Isatropasäure über. Atropasaure Alkalien geben mit Manganlösung keine Fällung (Unterschied von Zimmtsäure) (K.). — $Ca(C_9H_7O_2)_2 + 5H_2O$. Grofse monokline Krystalle. Löslich in 42—44 Thln. Wasser von 18,1° (K.); hält $2H_2O$ (LOSSEN). — Ag.Ā. Warzen (K.).

Chloratropasäure $C_9H_7ClO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ mit PCl_5 und Eingiefsen des Produktes in Wasser (LADENBURG, *B.* 12, 948). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. Flüchtig.

Bromatropasäure $C_9H_7BrO_2 = C_6H_5.C_2HBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibromhydratropasäure $C_6H_5.C_2H_2Br_2.CO_2H$ mit Wasser (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 162). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130°. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in kochendem Ligroïn. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom.

2. **Isatropasäuren** $C_{18}H_{16}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.C(CO_2H).CH_2 \diagdown \\ \dot{C}_6H_4.CH.(CO_2H).CH_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Entstehen, neben Tropa- und Atropasäure, beim Erhitzen von Atropin mit Salzsäure im Rohr (LOSSEN, *A.* 138, 237). Atropasäure geht bei längerem Erhitzen auf 140° oder bei anhaltendem Kochen mit Wasser in Isatropasäure über. Schon beim Umkrystallisiren von Atropasäure aus siedendem Wasser wird etwas Isatropasäure gebildet (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 148); hierbei wird wesentlich die α-Säure gebildet (FITTIG, *A.* 206, 34).

a. α-Säure. Ist das Hauptprodukt der Umwandlung von Atropasäure; erhitzt man diese Säure trocken für sich, nicht zu hoch, so wird wenig oder gar keine β-Säure gebildet (FITTIG). — *Darstellung.* Man erhitzt Atropasäure in verschlossenen Kölbchen 24 bis 36 Stunden bei einer langsam von 140 auf 160° gesteigerten Temperatur, übergiefst die erkaltete Säure mit wenig Eisessig oder Alkohol, erwärmt gelinde, läfst erkalten, giefst

die gefärbte Flüssigkeit ab und krystallisirt die zurückgebliebene Säure aus Eisessig um (FITTIG). — Krusten oder kugelige Warzen. Schmelzp.: 237—237,5°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig; fast unlöslich in Aether, Ligroïn, Benzol, CS_2 (Unterschied von Atropasäure). Verbindet sich, in der Kälte, nicht mit Brom. Natriumamalgam ist ohne Wirkung (KRAUT, *A.* 148, 246). Verbindet sich, selbst bei 140°, nicht mit HBr. Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure CO_2, Anthrachinon, o-Benzoylbenzoësäure und wenig einer dickflüssigen Säure. Zerfällt bei langsamer Destillation fast ganz in Atronol $C_{16}H_{14}$, CO, CO_2 und Wasser. Bei rascher Destillation entsteht daneben Atronsäure $C_{17}H_{14}O_2$; ein Theil der α-Isatropasäure geht unverändert über, und ein anderer Theil derselben wandelt sich in die β-Säure um. Beim Erwärmen mit 8—9 Thln. Vitriolöl auf 40—45° werden CO, Wasser und Isatronsäure gebildet; erhitzt man auf 90°, so erhält man Atronylensulfonsäure $C_{16}H_{11}(SO_3H)$. — $Ca.C_{18}H_{14}O_4 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinischer, pulvriger Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. Wird erst bei 200° wasserfrei. — $Ba.C_{18}H_{14}O_4 + 2^1/_2H_2O$. Krusten; ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{22}H_{24}O_4 = C_{18}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FITTIG). — Kleine Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 180—181°.

b. β-Säure. Entsteht in relativ gröſserer Menge bei längerem Kochen von Atropasäure mit Wasser. Beim Umkrystallisiren des Säuregemenges aus Essigsäure (2 Vol. Eisessig, 1 Vol. Wasser) scheidet sich zunächst die α-Säure aus. Die Mutterlaugen geben, bei langsamem Verdunsten, gröſsere Krystalle der β-Säure, die sich mechanisch auslesen lassen (FITTIG). — Kleine, glänzende, quadratische Tafeln (aus Wasser). Krystallisirt aus Essigsäure in dicken, vierseitigen Tafeln oder mit 1 Mol. Essigsäure ($C_{18}H_{16}O_4.C_2H_4O_2$) in groſsen Drusen oktaëdrischer (?) Krystalle. Die bei 130° getrocknete Säure schmilzt bei 206°. In siedendem Wasser, Eisessig und Alkohol leichter löslich als die α-Säure. Wandelt sich beim Erhitzen auf 220—225° in die α-Säure um. Verhält sich gegen CrO_3 und Vitriolöl wie die α-Säure. — $Ca.C_{18}H_{14}O_4 + 3H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ langsam in kurzen, dicken, glänzenden Prismen ab. Beim Kochen der Lösungen fällt es sofort krystallinisch nieder. — Auch das in der Hitze bereitete Baryumsalz ist ein glänzender, krystallinischer Niederschlag.

3. **Zimmtsäure** $C_6H_5.CH:CH.CO_2H$. *Vorkommen.* Im flüssigen Storax, theils frei, theils als zimmtsaures Styryl (Styracin) (SIMON, *A.* 31, 266). Im Tolubalsam (FRÉMY, *A.* 30, 338; DEVILLE, *A.* 44, 304; E. KOPP, *A.* 60, 269) frei und an Benzylalkohol gebunden, neben Benzoësäure (BUSSE, *B.* 9, 830). Im Perubalsam theils frei, theils an Benzylalkohol gebunden, neben Benzoësäure (KRAUT, *B.* 2, 180; DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156). In einigen Sorten Benzoëharz (Sumatrabenzoë) (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 119, 136; ASCHOFF, *J.* 1861, 400). In den Blättern und Stengeln von Globularia alypum und G. vulgaris (HECKEL, SCHLAGDENHAUFFEN, *A. ch.* [5] 28, 69). In den Blättern von Enkianthus japonicus (Japan) (EYKMAN, *R.* 5, 297). — *Bildung.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Acetylchlorid auf 120—130° (BERTAGNINI, *A.* 100, 126). $C_7H_6O + C_2H_3OCl = C_9H_8O_2 + HCl$. Beim Erhitzen von Benzaldehyd und Essigsäure mit Salzsäure oder mit Chlorzink (SCHIFF, *B.* 3, 412). $C_7H_6O + C_2H_4O_2 = C_9H_8O_2 + H_2O$. Beim Erhitzen von (2 Thln.) Bittermandelöl mit (1 Thl.) Natriumacetat und (3 Thln.) Essigsäureanhydrid. Statt des Natriumacetats kann auch Natriumvalerianat genommen werden (PERKIN, *J.* 1877, 789; vgl. TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 68). Hierbei setzt sich das Natriumvalerianat mit dem Essigsäureanhydrid zunächst um in Natriumacetat und Valeriansäureanhydrid. Auch durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumbutyrat auf 180° entsteht Zimmtsäure, neben etwas Phenylangelikasäure $C_{11}H_{12}O_2$. Je niedriger die Temperatur ist, um so mehr bildet sich Phenylangelikasäure, und bei 100° wird überhaupt keine Zimmtsäure mehr gebildet (SLOCUM, *A.* 227, 55). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und malonsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig (FITTIG, *B.* 16, 1436). Aus Benzaldehyd und Malonsäure bei 130° (MICHAEL, *Am.* 5, 205). Bei langsamer Destillation von Fumarsäurediphenylester entsteht Zimmtsäurephenylester (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1948). $C_4H_2O_4(C_6H_5)_2 = C_9H_7O_2.C_6H_5 + CO_2$. — *Darstellung.* Aus Storax. Man filtrirt rohen Storax, im Dampfbade, durch ein Tuch und lässt je 600 g des filtrirten Storax mit 67 g NaOH und $1^1/_2$ l Wasser 2 Tage lang stehen. Dann gieſst man die wässerige Schicht ab und sättigt sie mit CO_2, wodurch Storesin gefällt wird. Aus dem Filtrat davon schlägt man durch Salzsäure die Zimmtsäure nieder (MILLER, *A.* 188, 196). — Durch die kalte Natronlauge wird nur die freie Zimmtsäure des Storax ausgezogen. Den vom Natron nicht gelösten Rückstand verseift man durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge, so lange noch ölige Tropfen (von Styron u. s. w.) übergehen. (Auf 3 Pfund Storax sind 2 l Natronlauge von 24° B. genügend.) Man gieſst die Natronlösung ab und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Die vereinigten, wässerigen Flüssigkeiten werden dann mit

Salzsäure gefällt (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 123). — Zur Befreiung der gefällten Zimmtsäure vom beigemengten Harze krystallisirt man sie aus kochendem Ligroïn (Siedep.: 105—130°) um (RUDNEW, *A.* 173, 10). — Monokline Säulen (aus Alkohol) (SCHABUS, *J.* 1850, 392). Spec. Gew. = 1,195 (SCHABUS), = 1,245 (E. KOPP, *A.* 60, 269); = 1,2475 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Schmelzp.: 133° (KRAUT, *A.* 133, 93; 147, 112); Siedep.: 300—304° (E. KOPP). Siedep.: 300° (red.); spec. Gew. = 1,0565 bei 133°/0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_369205 . (t - 133°) + 0,0_516428 (t - 133°)^2$ (WEGER, *A.* 221, 73). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 365. Destillirt bei raschem Erhitzen gröſstenteils unzersetzt. Bei längerem Erhitzen für sich zerfällt die Zimmtsäure in CO_2 und Styrol (HOWARD, *J.* 1860, 303). Sie verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Löslich in 3500 Thln. Wasser von 17° (KRAUT), löslich in 4,3 Thln. absolutem Alkohol bei 20° (MITSCHERLICH). 1 Thl. Zimmtsäure löst sich bei 15° in 16,8 Thln. $CHCl_3$ und in 109,6 Thln. CS_2 (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 26). Sehr leicht löslich in Aether. Ziemlich löslich in heiſsem Ligroïn, fast unlöslich in kaltem. Zerfällt beim Glühen mit Kalk oder Baryt in CO_2, Styrol und Benzol (HOWARD) und beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Benzoësäure (CHIOZZA, *A.* 86, 264; KRAUT, *A.* 147, 113). Beim Schmelzen mit Natron werden hauptsächlich CO_2 und Benzol gebildet (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). Durch Oxydationsmittel (verdünnte Salpetersäure, Chromsäuregemisch — SIMON; Bleisuperoxyd — STENHOUSE, *A.* 55, 1) wird Zimmtsäure zunächst in Bittermandelöl (Unterschied der Zimmtsäure von der Benzoësäure) und dann in Benzoësäure übergeführt. Daher geht auch in den Organismus eingeführte Zimmtsäure in den Harn, als Hippursäure über (ERDMANN, MARCHAND, *A.* 44, 344). Beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser entsteht aus Zimmtsäure Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$. Mit rauchender Brom- oder Jodwasserstoffsäure verbindet sich Zimmtsäure, in der Kälte, zu Brom-, resp. Jodhydrozimmtsäure. Auch unterchlorige Säure wird von Zimmtsäure leicht aufgenommen und dabei Phenylchlormilchsäure $C_9H_9ClO_3$ erzeugt. Mit wässeriger Chlorjodlösung entsteht α-Jod-β-Phenylmilchsäure. Bei längerem Kochen von Zimmtsäure mit Kaliumsulfitlösung entsteht Phenylsulfopropionsäure $C_9H_{10}SO_5$ (s. S. 880). Beim Kochen mit Schwefelsäure (von 50%) zerfällt Zimmtsäure in CO_2, Distyrol $C_{16}H_{16}$ und Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$. Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein, auf 200° erhitztes, Gemisch von zimmtsaurem Natrium und Natriumäthylat entstehen ölige Säuren $C_{17}H_{24}O_2$, $C_{13}H_{16}O_2$ (?) (M. SCHRÖDER, *A.* 221, 50). Die Zimmtsäureester der Phenole zerfallen bei der Destillation an der Luft in CO_2 und Kohlenwasserstoffe (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1945). $C_6H_5.CH:CH.CO_2.C_6H_5 = C_6H_5.CH:CH.C_6H_5 + CO_2$. Die neutralen, löslichen zimmtsauren Salze fällen Manganlösungen sogleich [Unterschied der Zimmtsäure von der Atropasäure (KRAUT)].

Zimmtsaure Salze: E. KOPP, *J.* 1861, 418. — $NH_4.C_9H_7O_2$. — Na.Ā. Elektrolyse des Salzes: BRESTER, *J.* 1866, 87. — $Na.C_9H_7O_2.C_9H_8O_2$ (PERKIN, *J.* 1877, 789). — K.Ā. — $Mg.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 608 Thln. Wasser von 17,5° oder in 601,2 Thln. Wasser von 13° (KRAUT). — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blätter. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. — $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$ (SCHIFF, *A.* 104, 326). — $Pb.\bar{A}_2$. Schwer lösliches Pulver. — $Mn.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + xCu(OH)_2$. — Ag.Ā. Kaum löslicher Niederschlag. Spec. Gew. = 2,073 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564).

Zimmtsäuredinitrür $C_9H_8O_2(NO_2)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von NO_2 in eine Lösung von 1 Thl. Zimmtsäure in 5 Thln. Benzol (GABRIEL, *B.* 18, 2438). — Sehr unbeständige, wasserklare Krystalle, die beim Uebergieſsen mit Wasser in CO_2, HNO_2 und Nitrostyrol zerfallen.

Methylester $C_{10}H_{10}O_2 = C_9H_7O_2.CH_3$. Schmelzp.: 33,4°; Siedep.: 263° (i. D.) (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 1220). Schmelzp.: 36,0°; Siedep.: 259,6° (red.); spec. Gew. = 1,0415 bei 36°/0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_375009 . (t - 36) + 0,0_510053 . (t - 36)^2 + 0,0_948165 (t - 36)^3$ (WEGER, *A.* 221, 74).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_9H_7O_2.C_2H_5$. Siedep.: 271° (ANSCHÜTZ, KINNICUTT). Spec. Gew. = 1,0656 bei 0° = 1,0498 bei 20,2° (KOPP, *A.* 95, 320). Schmelzp.: 12° (FRIEDLÄNDER, *A.* 221, 75); Siedep.: 271° (red.); spec. Gew. = 1,0662 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0,0_3807 . t + 0,0_680135 . t^2 + 0,0_811530 . t^3$ (WEGER, *A.* 221 75). Brechungsvermögen: $\mu_\alpha = 1,55216$ (BRÜHL, *A.* 235, 19). Kommt in kleiner Menge im Storax vor (MILLER, *A.* 188, 203).

Diäthylamidoäthylester (Cinnamyltriäthylalkeïn) $C_{15}H_{21}NO_2 = (C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2O.CO.C_8H_7$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diäthyläthoxylamin $(C_2H)_2.NC_2H_4(OH)$ mit Zimmtsäure und verdünnter Salzsäure (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — $C_{15}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$. Oeliger Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrt (L., *B.* 15, 1144). — Pikrat $C_{15}H_{21}NO_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Nadeln (aus heiſsem Wasser).

Normalpropylester $C_{12}H_{14}O_2 = C_9H_7O_2.C_3H_7$. Flüssig. Siedep.: 283—284°

(ANSCHÜTZ, KINNICUTT). Siedep.: 285,1° (i. D.); spec. Gew. = 1,0435 bei 0°; Ausdehnung: $V_t = 1 + 0{,}0_384152 . t + 0{,}0_658474 . t^2 + 0{,}0_813206 . t^3$ (WEGER, *A.* 221, 76).

Phenylester $C_{15}H_{12}O_2 = C_9H_7O_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phenol und Zimmtsäurechlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1945). — Schmelzp.: 72,5°. Siedet bei 15 mm unzersetzt bei 205—207°. Zerfällt bei der Destillation an der Luft in CO_2 und Stilben $C_{14}H_{12}$.

Benzylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_9H_7O_2.CH_2.C_6H_5$. *Vorkommen.* Im Perubalsam (DELAFONTAINE, *Z.* 1869, 156; KRAUT, *B.* 2, 180). — *Bildung.* Beim Kochen von Benzylchlorid mit zimmtsaurem Natrium und Alkohol (GRIMAUX, *Z.* 1869, 157). — Prismen. Schmelzp.: 30° (G.). Lässt sich nur im Vakuum unzersetzt destilliren.

p-**Kresylester** $C_{16}H_{14}O_2 = C_9H_7O_2.C_6H_4.CH_3$. Schmelzp.: 100—101°; Siedep.: 230° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1945). Zerfällt bei der Destillation an der Luft in CO_2 und Methylstilben $C_{15}H_{14}$.

Phenylpropylester $C_{18}H_{18}O_2 = C_9H_7O_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$. *Vorkommen.* Im Storax (MILLER, *A.* 189, 353). — *Bildung.* Bei der Reduktion einer alkoholischen Lösung von Styracindibromid $C_9H_7O_2.C_9H_9Br_2$ mit Zink und Schwefelsäure (MILLER). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig. Trägt man Brom in eine ätherische Lösung von zimmtsaurem Phenylpropylester ein, so entsteht Styracindibromid.

Thymylester $C_{19}H_{20}O_2 = C_9H_7O_2.C_{10}H_{13}$. Schmelzp.: 69—70°; Siedep.: 239—240° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1946).

β-**Naphtylester** $C_{19}H_{14}O_2 = C_9H_7O_2.C_{10}H_7$. Schmelzp.: 101—102° (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1946).

Styrylester (Zimmtsaurer Zimmtester, Styracin) $C_{18}H_{16}O_2 = C_9H_7O_2.C_3H_4.C_6H_5$. Vorkommen. Im Storax. — *Darstellung.* Durch Filtriren, in der Wärme, gereinigter Storax wird kalt in Ligroïn (Siedep.: unter 100°) gelöst und die Lösung auf die Hälfte abdestillirt. Man giefst vom öligen Bodensatz ab und lässt die Lösung im Kolben einige Zeit stehen. — Oder: man wäscht filtrirten Storax so lange mit verdünnter Natronlauge, als diese sich noch stark färbt. Dann wäscht man mit kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (MILLER, *A.* 188, 200). — Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 44° (TÖL, *A.* 70, 1; MILLER). Spec. Gew. = 1,085 bei 16,5° (im flüssigen, unreinen Zustande, SCHARLING, *A.* 97, 91); = 1,1565 (im festen Zustande) (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072. Löslich in 3 Thln. kochendem und in 20—22 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,825); in 3 Thln. kaltem Aether (SIMON, *A.* 31, 273).

Tetrachlorstyracin $C_{18}H_{12}Cl_4O_2 = C_9H_6ClO_2.C_9H_6Cl_3$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf Styracin (TÖL, *A.* 70, 6). — Gelbe, zähe, klebrige Masse, löslich in heifsem Alkohol und Aether. Liefert, bei der Behandlung mit alkoholischem Kali, Chlorzimmtsäure.

Styracindibromid $C_{18}H_{16}Br_2O_2 = C_9H_7O_2.CH_2.CHBr.CHBr.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine ätherische Styracinlösung, oder in eine solche von zimmtsaurem Phenylpropylester $C_9H_7O_2.C_9H_9$ (MILLER, *A.* 189, 344). — Monokline Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Sehr schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, in Zimmtsäure und Bromkalium. Wird von Zink und Schwefelsäure, in alkoholischer Lösung, zu Zimmtsäurephenylpropylester reducirt.

Styracintetrabromid $C_{18}H_{16}Br_4O_2 = C_9H_7Br_2O_2.C_9H_9Br_2$. *Bildung.* Bei längerem Stehen von Styracindibromid mit Brom (MILLER). — Zähes Harz. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., schwer in Ligroïn. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydrozimmtsäurephenylpropylester $C_9H_9O_2.C_9H_{11}$ über.

Zimmtsäurechlorid (Cinnamylchlorid) $C_9H_7O.Cl$. Nicht unzersetzt flüchtig (ROSTOSKI, *A.* 178, 214). Schmelzp.: 35—36°; Siedep.: 170—171° bei 58 mm (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 2124).

Cyanid $C_{10}H_7NO = C_9H_7O.CN$. *Darstellung.* Aus Zimmtsäurechlorid und AgCN bei 100° (CLAISEN, ANTWEILER). — Prismen (aus $CHCl_3$ oder Aether). Schmelzp.: 114 bis 115°. Ziemlich leicht löslich in warmem Aether, $CHCl_3$, Benzol, CS_2, wenig löslich in Ligroïn. Wird von Wasser nur sehr langsam, von warmer Kalilauge rasch in HCN und Zimmtsäure zerlegt.

Zimmtsäureanhydrid $C_{18}H_{14}O_3 = (C_9H_7O)_2O$. *Bildung.* Aus Cinnamylchlorid und wasserfreiem Kaliumoxalat (GERHARDT, *A.* 87, 76). — Krystallpulver. Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Essigzimmtsäureanhydrid $C_{11}H_{10}O_3 = C_2H_3O_2 . C_9H_7O$. Sehr unbeständig (GERHARDT).

Benzoëzimmtsäureanhydrid $C_{16}H_{12}O_3 = C_7H_5O_2.C_9H_7O$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und zimmtsaurem Natrium (GERHARDT). — Oelig. Spec. Gew. = 1,184 bei 23°.

Zimmtsäureamid $C_9H_9NO = C_9H_7O.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Ammoniak (ROSSUM, *Z.* 1866, 362). — Blätterige Krystalle (aus Wasser) Schmelzp.: 141,5°.

Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem Alkohol, schwieriger in Aether. — $(C_9H_7O.NH)_2Hg$. Pulverig, wenig löslich.

Zimmtsäureanilid $C_{15}H_{13}NO = C_9H_7O.NH(C_6H_5)$. Feine Nadeln. Leicht löslich in warmem Alkohol (CAHOURS, *A.* 70, 43).

Diphenylamid $C_{21}H_{17}NO = C_9H_7O.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Diphenylamin (BERNTHSEN, *B.* 20, 1554). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°.

Zimmtsäurenitranisidin $C_{16}H_{14}N_2O_4 = C_9H_7O.NH.C_6H_3(NO_2).OCH_3$. *Bildung.* Aus Cinnamylchlorid und Nitranisidin (o-Amido-p-Nitrophenolmethyläther) (CAHOURS, *A.* 74, 306). — Kleine gelbliche Nadeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Zimmtamidothiophenol $C_{15}H_{11}NS = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.CH:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Zimmtsäure mit o-Amidothiophenol (HOFMANN, *B.* 13, 1235). — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 111°. Unlöslich in Natronlauge. Löslich in conc. Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar.

Zimmtsäurenitril $C_9H_7N = C_6H_5.C_2H_2.CN$. *Bildung.* Aus dem Amid und PCl_5 (ROSSUM, *Z.* 1866, 362). Beim Erwärmen von Zimmtsäure mit Bleirhodanid auf 190° (KRÜSS, *B.* 17, 1768). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei + 11°. Siedep.: 254—255°. Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit H_2S zu Thiocinnamid.

Hydroxylaminderivate der Zimmtsäure. **Zimmthydroxamsäure** $C_9H_9NO_2 = N(C_9H_7O)(HO)H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Zimmtsäurechlorid auf Hydroxylamin entstehen Zimmt- und Dizimmthydroxamsäure. Aether nimmt nur die Erstere auf. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit heifsem Wasser übergossen, (wobei die meiste beigemengte Zimmtsäure zurückbleibt) und die wässerige Lösung mit $BaCO_3$ neutralisirt. Das zimmthydroxamsaure Baryum zerlegt man durch die äquivalente Menge Schwefelsäure (ROSTOSKI, *A.* 178, 214). — Krystalle. Schmelzp.: 110°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether, nicht in Benzin. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung. — $Na.C_9H_8NO_2 + C_9H_9NO_2$. Gelbe Blättchen. — $K.C_9H_8NO_2 + C_9H_9NO_2$. Gelbe Krystalle. — Beide Alkalisalze zerlegen sich leicht unter Bildung unlöslicher Produkte. — $Ba(C_9H_8NO_2)_2$. Gelbe Krystalle. Zerfällt beim Glühen in NH_3 und eine Base C_8H_7N (?). — $Pb(C_9H_8NO_2)_2$. Gelblich-weifser Niederschlag.

Dizimmthydroxamsäure $C_{18}H_{15}NO_3 = (C_9H_7O)_2N(HO)$. Prismen oder Blättchen. Schmelzp.: 152° (ROSTOSKI). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, etwas leichter in kaltem, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt beim Destilliren in Zimmtsäure, einen krystallisirten Körper $C_{17}H_{11}N_3O_4$, eine Base $C_{16}H_{15}N$(?) und Harze. — $Na.C_{18}H_{14}NO_3$. Gelbe Krystalle. — $K.\bar{A}$. Gelbes Pulver. Entwickelt beim Kochen mit Wasser Zimmtsäure. — $Pb.\bar{A}_2$. Gelblicher, amorpher Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Farbloser Niederschlag.

Phenylallenylamidoxim $C_9H_{10}N_2O = C_6H_5.CH:CH.C(NH_2):N.OH$. *Bildung.* Man digerirt einige Tage lang bei 60—70° Zimmtsäurenitril mit $NH_3O.HCl$, Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol (H. WOLFF, *B.* 19, 1507). Man verdunstet den Alkohol im Vakuum, säuert dann mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die wässerige Lösung wird im Vakuum vom Aether befreit, dann mit Na_2CO_3 neutralisirt, das gefällte Phenylallenylamidoxim abfiltrirt, in NaOH gelöst und daraus durch CO_2 gefällt. Man reinigt den Niederschlag durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn. — Stäbchenförmige, abgeschrägte Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 93°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $C_9H_{10}N_2O.HCl$. Flache Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 155°. — $(C_9H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Nadeln. Löslich in Alkohol.

Methyläther $C_{10}H_{12}N_2O = C_8H_7.C(NH_2).N.OCH_3$. *Bildung.* Aus Phenylallenylamidoxim, CH_3J und $C_2H_5O.Na$ (WOLFF, *B.* 19, 1510). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Aethyläther $C_{11}H_{14}N_2O = C_8H_7.C(NH_2).NOC_2H_5$. Schmelzp.: 83° (WOLFF).

Phenylallenylazoximäthenyl $C_{11}H_{10}N_2O = C_8H_7.C\langle{NO \atop N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Bei kurzem Erwärmen äquivalenter Mengen Phenylallenylamidoxim und Essigsäureanhydrid (WOLFF, *B.* 19, 1509). — Schmelzp.: 78°. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Phenylallenylazoximpropenyl-ω-Carbonsäure $C_{13}H_{12}N_2O_3 = C_8H_7.C\langle{NO \atop N}\rangle C.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Phenylallenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid (WOLFF, *B.* 19, 1511). Man löst das Produkt in verdünnter Natronlauge und fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Glänzende, lange Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 114°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$,

wenig in Aether, Benzol und heiſsem Wasser, schwer in Ligroïn. Sehr beständig. — Ag.Ā. Pulveriger Niederschlag.

Benzoylphenylallenylamidoxim $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_8H_7.C(NH_2).N.O.C_7H_5O$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Phenylallenylamidoxim in absolutem Aether mit einer ätherischen Lösung von Benzoylchlorid (WOLFF, *B.* 19, 1508). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkalien und Säuren; wird durch Kochen mit Wasser in Phenylallenylazoximbenzenyl umgewandelt. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol und noch schwerer in Aether.

Phenylallenylazoximbenzenyl $C_{16}H_{12}N_2O = C_8H_7.C\langle{NO \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzoylphenylallenylamidoxim oberhalb des Schmelzpunktes (WOLFF, *B.* 19, 1509). — Aeuſserst feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 102°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, äuſserst leicht in Benzol.

Substitutionsprodukte der Zimmtsäure.

o-**Fluorzimmtsäure** $C_9H_7FlO_2 = C_6H_4Fl.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Diazozimmtsäuresulfat und HFl (GRIESS, *B.* 18, 961). — Lange, glänzende Nadeln. Leicht flüchtig. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol.

Chlorzimmtsäuren $C_9H_7ClO_2$. a. o-Chlorzimmtsäure $C_6H_4Cl.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim erwärmen von o-Diazozimmtsäurenitrat mit rauchender Salzsäure (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2037). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Löslich in Alkohol und Aether, weniger in heiſsem Benzol, fast unlöslich in Ligroïn und heiſsem Wasser. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in Chlorhydrozimmtsäure umgewandelt.

b. m-Chlorzimmtsäure $C_6H_4Cl.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Amidozimmtsäure durch Austausch von NH_2 gegen Cl (GABRIEL, HERZBERG). — Undeutliche, gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 176°. In heiſsem Wasser leichter löslich als die o-Säure. Leicht löslich in heiſsem Alkohol und Aether, wenig in Benzol und Ligroïn.

c. p-Chlorzimmtsäure $C_6H_4Cl.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Analog der o-Säure (GABRIEL, HERZBERG). — Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 240—242°. Wenig löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol.

d. Phenyl-α-Chlorakrylsäure $C_6H_5.CH:CCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenyldichlorpropionsäure mit alkoholischem Kali entstehen Phenyl-α- und wenig β-Chlorakrylsäure (JUTZ, *B.* 15, 788). Aus Benzaldehyd, monochloressigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (PLÖCHL, *B.* 15, 1945). Bei mehrstündigem Kochen von Phenylchlormilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FORRER, *B.* 16, 854). α-Chlorzimmtsäurechlorid entsteht beim Behandeln von Benzoylessigsäureäthylester $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ mit PCl_5 (+ $POCl_3$) (PERKIN, *Soc.* 47, 256). — Lange, dünne Nadeln. Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1882, 364). Schmelzp.: 142—143° (J.); 138—139° (F.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Nimmt direkt Brom auf. Das Kaliumsalz ist in Alkohol schwerer löslich als jenes der β-Säure (Trennung der α- von der β-Säure).

e. Phenyl-β-Chlorakrylsäure $C_6H_5.CCl:CH.CO_2H$. Längliche Blättchen. Trimetrische Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1882, 364). Schmelzp.: 114°. Wandelt sich, beim Destilliren, nicht in die α-Säure um (PLÖCHL, *B.* 15, 1945).

Trichlorzimmtsäuren $C_9H_5Cl_3O_2 = C_6H_2Cl_3.C_2H_2.CO_2H$. a. α-Säure ($C_2H_2:Cl_3 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von α-Trichlorbenzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (SEELIG, *A.* 237, 151). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—201°.

b. β-Säure ($C_2H_2:Cl_3 = 1:2:3:4$). *Bildung.* Aus β-Trichlorbenzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (SEELIG, A. 237, 151). — Kleine Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°.

Bromzimmtsäuren $C_9H_7BrO_2$. a. o-Bromzimmtsäure $C_6H_4Br.C_2H_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man erwärmt langsam 1 Thl. o-Diazozimmtsäurenitrat mit 10 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (GABRIEL, *B.* 15, 2295). — Feine, flache Nadeln oder Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 211—213°. Leicht löslich in heiſsem Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert beim Kochen mit HJ und Phosphor o-Bromhydrozimmtsäure.

b. m-Bromzimmtsäure $C_6H_4Br.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Diazozimmtsäurenitrat mit HBr (GABRIEL). — Lange, gelbliche Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 178—179°. Löslich in Aether und heiſsem Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, Eisessig, in heiſsem Benzol und $CHCl_3$. Geht, beim Kochen mit HJ und Phosphor, in m-Bromhydrozimmtsäure über.

Phenylbromakrylsäure $C_6H_5.C_2HBr.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf $\alpha\beta$-Phenyldibrompropionsäure $C_6H_5.C_2H_2Br_2.CO_2H$ entstehen zwei Monobromzimmtsäuren. Man verdampft den Alkohol, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt, durch allmählichen Zusatz von Salzsäure, zunächst flockige, kalihaltige α-Säure. Im Filtrat davon wird durch mehr Salzsäure erst ein öliges Gemenge von α- und β-Säure niedergeschlagen, dann folgen Blättchen der reinen β-Säure (GLASER, *A.* 143, 330; BARISCH, *J. pr.* [2] 20, 182). Zur Darstellung der Säuren zerlegt man am besten Phenyldibrompropionsäureäthylester mit alkoholischem Kali und trennt beide Bromzimmtsäuren durch kochendes Wasser, in welchem die α-Säure weniger löslich ist (KINNICUTT, *Am.* 4, 26). — STOCKMEIER (*Dissertation*, 1883, S. 52) gieſst die heiſse Lösung von 100 g Phenyldibrompropionsäure in 100 g Alkohol (von 95%) in eine kalte Lösung von (2 Mol.) KOH, gelöst in der dreifachen Menge Alkohol (von 95%). Man lässt erkalten, filtrirt, verdunstet das Filtrat und kocht den Rückstand mit Wasser, um Bromstyrol zu entfernen; dann wird durch HCl partiell gefällt. Beide Bromzimmtsäuren gehen durch Natriumamalgam in dieselbe Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$ über und geben mit alkoholischem Kali dieselbe Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2$; mit Brom liefern sie aber zwei verschiedene Tribromhydrozimmtsäuren. — Das Ammoniaksalz der α-Säure ist in Wasser schwer löslich, jenes der β-Säure zerflieſslich.

c. α-Säure $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H$. Zur Reinigung führt man die gefällte Säure in das Ammoniaksalz über und fällt Letzteres mit Salzsäure. Entsteht auch beim Kochen von α- oder β-Phenyltribrompropionsäure $C_6H_5.C_2HBr_3.CO_2H$ mit Wasser (KINNICUTT, *Am.* 4, 26; KINNICUTT, PALMER, *Am.* 5, 385). — Lange, vierseitige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130—131°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 367. Destillirt gröſstentheils unzersetzt. In jedem Verhältniss in Alkohol löslich, viel weniger in alkoholfreiem Aether. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser auf 150° wird keine Spur Bromsilber gebildet. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl; beim Lösen des Aethylesters in Vitriolöl und darauf folgendem Zusatz von H_2O entsteht aber Benzoylacetessigester. Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Zimmtsäure reducirt (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 357). Verbindet sich mit HBr, in der Kälte, zu $\alpha\beta$-Phenyldibrompropionsäure. Beim Erhitzen mit, bei 0° gesättigter, Bromwasserstoffsäure auf 120° entstehen ω-Bromstyrol, β-Phenylbrommilchsäure u. s. w. — $NH_4.\bar{A}$. Platte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Dünne, rhombische Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag. Krystallisirt aus heiſsem Wasser in Blättchen.

Methylester $C_{10}H_9BrO_2 = C_9H_6BrO_2.CH_3$. *Bildung.* α-Bromzimmtsäuremethylester wandelt sich, beim Destilliren an der Luft, in den isomeren β-Ester um (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* 20, 1383). — Siedep.: 158,5—159,5 bei 14 mm.

Aethylester $C_{11}H_{11}BrO_2 = C_9H_6BrO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus α-Bromzimmtsäure, Alkohol und HCl (BARISCH). Beim Destilliren des isomeren β-Esters an der Luft (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* 20, 1384). — Flüssig. Siedep.: 293,5—295,5°; 159—160,5° bei 10 mm; 186,5—188,5° bei 29,5 mm (A., L.).

Chlorid $C_9H_6BrO.Cl$. *Bildung.* Aus α- oder β-Bromzimmtsäure und PCl_5 (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* 20, 1386). — Flüssig. Siedep.: 152,4—152,8° bei 12 mm. Wird von Wasser in α-Bromzimmtsäure umgewandelt.

Amid $C_9H_8BrNO = C_9H_6BrO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und NH_3 (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* 20, 1387). — Perlmutterglänzende, sehr dünne Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 118,5—119°. Schwer löslich in heiſsem Wasser.

Anilid $C_{15}H_{12}BrNO = C_9H_6BrO.NH(C_6H_5)$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° (ANSCHÜTZ, SELDEN).

d. β-Säure $C_6H_5.CBr:CH.CO_2H$ (BARISCH). Groſse, sechsseitige, trimetrische (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1176), platte Krystalle (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 120°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 367. Leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, CS_2, Benzol. Wandelt sich bei der Destillation für sich oder beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in α-Säure um. Diese Umwandlung erfolgt auch, wenn eine eisessigsaure Lösung von α-Bromzimmtsäure, mit Chlorwasserstoffgas oder Bromwasserstoff gesättigt, in der Kälte stehen bleibt (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 57). Beim Erhitzen mit höchst koncentrirter Bromwasserstoffsäure, im Rohr, auf 120° entstehen β-Phenylbrommilchsäure, ω-Bromstyrol, α-Bromstyrol, Styrolbromid $C_6H_5.CHBr.CH_2Br$ u. s. w. Liefert mit Brom dieselbe Phenyltribrompropionsäure wie α-Bromzimmtsäure. Wird von Zinksaub und Eisessig zu Zimmtsäure reducirt. Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung der Verbindungen $C_{19}H_{12}O_4$ und $C_{17}H_{12}Br_2O_2$. Beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge auf 140° entstehen CO_2, HBr und ein bromfreies Oel. Giebt, beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure, den Ester der α-Bromzimmtsäure. — $K.\bar{A}$. Feine, sehr zerflieſsliche und auch in Alkohol leicht lösliche

Nadeln. — Das Baryumsalz bildet zerfliefsliche Nadeln (Unterschied von der α-Säure). — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag, ziemlich löslich in kaltem Wasser. Zerfällt leicht, beim Kochen mit Wasser, in freie Säure und basisches Salz.

Methylester $C_{10}H_9BrO_2 = C_9H_6BrO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* 20, 1383). — Flüssig. Siedep.: 145—147° bei 11 mm. Wandelt sich, beim Destilliren an der Luft, in α-Bromzimmtsäuremethylester um.

Aethylester $C_{11}H_{11}BrO_2 = C_9H_6BrO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (MICHAEL, BROWNE, *B.* 20, 551). — Siedep.: 173—174° bei 30 mm; 176,5—177° bei 30 mm (ANSCHÜTZ, SELDEN, *B.* 20, 1384).

Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{17}H_{12}Br_2O_2$, beim Auflösen von β-Bromzimmtsäure in Vitriolöl (LEUCKART, *B.* 15, 17). Man lässt die Lösung einige Zeit stehen, fällt dann mit möglichst kaltem Wasser und entzieht dem Niederschlage, durch kalte, verdünnte Sodalösung, die Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$. Man fällt die Sodalösung mit HCl, löst den Niederschlag in NH_3, fällt mit $CaCl_2$ und zerlegt das Calciumsalz durch verdünnte Salzsäure. Die freie Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$ wird aus einem Gemisch gleicher Volume Nitrobenzol und Eisessig umkrystallisirt. — Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 260°. Löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen gelbe, in Wasser meist unlösliche Niederschläge.

Verbindung $C_{17}H_{12}Br_2O_2$. *Bildung.* Siehe die Verbindung $C_{19}H_{12}O_4$ (LEUCKART). Der in Soda unlösliche Antheil des Reaktionsproduktes wird mit Eisessig, hierauf mit absolutem Alkohol ausgekocht und dann in siedendem Phenol gelöst. Die ausgeschiedene Phenolverbindung wird aus Phenol wiederholt umkrystallisirt, nach einander mit sehr verdünnter Natronlauge, Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und endlich durch Kochen mit Buttersäureanhydrid vom Phenol befreit. — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in siedendem Phenol, Nitrobenzol, Anilin und Xylol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischem Kali, wobei zugleich eine charakteristische violette Färbung eintritt. Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Liefert beim Erwärmen mit Essigsäure und Zinkstaub die

Verbindung $C_{17}H_{13}O_2$ (?). Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 127° (LEUCKART). Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit rosenrother Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Violettfärbung der Lösung.

Poly-β-Bromzimmtsäure $(C_9H_7BrO_2)_2 = C_6H_5.CBr:CH.C(OH)\langle{O \atop O}\rangle C(OH).CH:CBr.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Beim Schütteln von Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2$ mit (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure (STOCKMEIER, Dissertation, S. 73). — Monokline Prismen und Tafeln (aus Benzol); Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 153,5°. In heifsem Wasser viel schwerer löslich als α- oder β-Bromzimmtsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in warmem Benzol, schwer in heifsem Ligroïn. Zersetzt sich, beim Kochen mit Sodalösung, in Phenylacetylen, CO_2, HBr und daneben in α-Bromstyrol $C_6H_5.CBr:CH_2$, Phenylpropiolsäure u. s. w. Wird von Natriumamalgam in Hydrozimmtsäure übergeführt. Wird von rauchender Bromwasserstoffsäure, bei 80°, im Rohr, wesentlich in Acetophenon, HBr und CO_2 zerlegt; daneben entsteht etwas Phenylacetaldehyd. Sättigt man eine Eisessiglösung von Polybromzimmtsäure bei 0° mit Bromwasserstoffgas, so wird Isobromzimmtsäure (Schmelzp.: 159—160°) gebildet. Bei mehrstündigem Stehen der Lösung in Vitriolöl entstehen Bromacetophenon $CH_2Br.CO.C_6H_5$ und Benzoylessigsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

Isobromzimmtsäure $(C_9H_7BrO_2)_2 = C_6H_5.CBr:CH.C(OH)O.O.C(OH).CBr:CH.C_6H_5$ (?). *Bildung.* Bei eintägigem Stehen einer bei 0° mit Bromwasserstoffgas gesättigten Lösung von Poly-β-Bromzimmtsäure in Eisessig (STOCKMEIER, Dissertation, S. 88). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 159 bis 160°. Zersetzt sich, beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 80°, in CO_2 Acetophenon und Phenylacetaldehyd.

Dieselbe (?) Bromzimmtsäure erhielten MICHAEL und BROWNE (*B.* 19, 1379) aus Phenylpropiolsäure und (bei 0° gesättigter) Bromwasserstoffsäure bei 0°. — Schmelzp.: 158,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Nimmt direkt Brom auf. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_9H_6BrO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (M., BR., *B.* 20, 551). — Flüssig. Siedep.: 150—152° bei 15 mm.

Bromzimmtsäure. *Bildung.* Entsteht, neben Isobromzimmtsäure, aus Phenylpropiolsäure und HBr und findet sich in der alkoholischen Mutterlauge von der Darstellung der Isobromzimmtsäure (MICHAEL, BROWNE, *B.* 20, 552). Man neutralisirt die rohe Säure mit NH_3 und fällt mit $BaCl_2$, wodurch das Baryumsalz der Bromzimmtsäure

(Schmelzp.: 134°) gefällt wird. — Lange Nadeln (aus Wasser), dicke, rhombische Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Benzol, wenig in CS_2 und in heifsem Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2$. Rhombische Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 6° 0,776 Thle. Salz.

Dibromzimmtsäuren $C_9H_6Br_2O_2 = C_6H_5.C_2Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Brom auf Phenylpropriolsäure $C_9H_6O_2$ entstehen 2 Dibromzimmtsäuren vom Schmelzp.: 100° und 139°, von denen nur erstere durch Vitriolöl in ein Indonaphtenderivat umgewandelt wird (ROSER, HASELOFF, *B.* 20, 1576).

Jodzimmtsäuren $C_9H_7JO_2$. a. o-Jodzimmtsäure $C_6H_4J.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Diazozimmtsäurenitrat mit Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2037). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 212—214°. Verhält sich analog der o-Chlorzimmtsäure.

b. m-Jodzimmtsäure $C_6H_4J.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Amidozimmtsäure durch Austausch von NH_2 gegen J (GABRIEL, HERZBERG). — Schmilzt unter Zersetzung bei 181—182°. Wenig löslich in Wasser, leichter in Benzol und Ligroïn und besonders in heifsem Alkohol.

c. p-Jodzimmtsäure $C_6H_4J.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Amidozimmtsäure durch Austausch von NH_2 gegen J (GABRIEL, HERZBERG). — Gelbliche, undeutlich krystallinische Masse zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 255°.

Nitrozimmtsäuren $C_9H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. a. o-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, beim Auflösen von (1 Thl.) Zimmtsäure in (5 Thln.) Salpetersäure (48° B.). (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 126). Beim Behandeln von o-Nitrobenzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 830). — *Darstellung.* Man giefst die Lösung von Zimmtsäure (in Salpetersäure) in Schnee und kocht den Niederschlag so lange mit Alkohol aus, bis er aus reiner p-Säure besteht und den Schmelzpunkt 265° zeigt. Die in den Alkohol übergegangenen Antheile der Nitrosäuren werden, durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäure, in Aethylester übergeführt, welche man durch kalten Alkohol trennt. o-Nitrozimmtsäureester ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich, der Ester der p-Säure darin fast unlöslich (BEILSTEIN, KUHLBERG). — MORGAN (*J.* 1877, 788) leitet in die alkoholische Lösung beider Säuren Salzsäuregas und kühlt ab, wobei p-Nitrozimmtsäureester fast vollständig ausfällt. — Die freie o-Nitrozimmtsäure gewinnt man durch Kochen des Aethylesters mit koncentrirter Sodalösung (C. MÜLLER, *A.* 212, 128) oder besser mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Eisessig, Vitriolöl und Wasser (DREWSEN, *A.* 212, 151). E. FISCHER und KUZEL (*A.* 221, 265) versetzen ein Gemisch von 150 g des zerriebenen Esters und 375 g H_2O mit 750 g Vitriolöl, schütteln und versetzen die erhaltene Lösung nochmals mit 750 g H_2SO_4. Sobald eine Probe des Niederschlages sich völlig in NH_3 löst, fällt man das Gemisch durch viel Wasser. — o-Nitrozimmtsäure schmilzt bei 237° (TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2060), 240° (BAEYER, *B.* 13, 2257). Lässt sich zwischen Uhrgläsern nur theilweise sublimiren. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird von Chromsäuregemisch zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt. Die Lösung der o-Nitrozimmtsäure in Vitriolöl färbt sich beim Stehen oder bei gelindem Erwärmen blau (charakteristisch) (BAEYER). Verbindet sich schwer mit Brom; der Aethylester nimmt aber beim Erwärmen leicht Brom auf. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser (B., K.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. In kochendem Wasser weniger löslich als das Calciumsalz (B., K.).

Methylester $C_{10}H_9NO_4 = C_9H_6(NO_2)O_2.CH_3$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 72—73° (B., K.). Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol.

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_4 = C_9H_6(NO_2)O_2.C_2H_5$. Lange, dünne Nadeln. Rhombische Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1879, 712). Schmelzp.: 42° (BEILSTEIN, KUHLBERG); 44° (BAEYER). Leicht löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in warmem Alkohol, Aether, Benzol, CS_2. Liefert mit wässerigem Schwefelammonium Carbostyril C_9H_7NO, mit alkoholischem Schwefelammonium Carbostyril und Oxycarbostyryl $C_9H_7NO_2$ (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 14, 1916). Wird, in heifser, alkoholischer Lösung, von Sn und HCl zu o-Amidozimmtsäureester reducirt, während mit Zinkstaub und HCl, in der Kälte, Hydrocarbostyril gebildet wird.

Chlorid $C_9H_6NO_3Cl = C_6H_4(NO_2).CH:CH.COCl$. *Darstellung.* Man trägt in erwärmtes Phosphoroxychlorid allmählich (1—2 g) o-Nitrozimmtsäure und PCl_5 ein und destillirt das Produkt bei 100° im Vakuum (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 34). — Krystallinisch. Schmelzp.: 64,5°. Leicht löslich in Aether und Benzol.

b. m-Säure. *Bildung.* Beim Kochen eines Gemisches von (10 Thln.) m-Nitrobenzaldehyd, (14 Thln.) Essigsäureanhydrid und (6 Thln.) Natriumacetat (R. SCHIFF, *B.* 11, 1782; TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2060). — Hellgelbe, feine Nadeln. Schmelzp.: 196—197°.

Geht durch Oxydation in m-Nitrobenzoësäure über. Liefert mit Salpeterschwefelsäure α, m-Dinitrozimmtsäure, welche aber schon unter 0° in CO_2 und ω, 3-Dinitrostyrol zerfällt. — Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 101. — Ag.Ā.

Aethylester $C_9H_6(NO_2)O_2.C_2H_5$. Lange Spiefse. Schmelzp.: 78—79° (SCHIFF).

c. p-Säure. *Bildung* und *Darstellung*. Siehe o-Säure. Zuerst von MITSCHERLICH (*J. pr.* 22, 192) dargestellt. — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 285—286° (TIEMANN, OPPENHEIM, *B.* 13, 2059). Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und noch schwerer in siedendem Wasser oder Aether. Unlöslich in Ligroïn und CS_2. Geht durch Oxydation in p-Nitrobenzoësäure über. Beim Behandeln von p-Nitrozimmtsäure oder deren Ester mit Salpeterschwefelsäure entsteht p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäure $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H$. Verhält sich gegen Brom wie die o-Säure.

Salze: E. KOPP, *J.* 1861, 410. Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 101. — K.Ā. — Mg.$\bar{A}_2$ + 6H_2O. — Ca.$\bar{A}_2$ + 2H_2O. Flache, kurze Nadeln. Löst sich, nach dem Trocknen, sehr schwer in siedendem Wasser (BEILSTEIN, KUHLBERG). — Sr.$\bar{A}_2$ + 5H_2O. — Ba.$\bar{A}_2$ + 3H_2O. Gelbliche Nadeln. — Hg.$\bar{A}_2$. — 2Hg.$\bar{A}_2$ + $HgCl_2$ + 3H_2O. — Ag.Ā.

Methylester $C_{10}H_9NO_4 = C_9H_6(NO_2)O_2.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 161°; Siedep.: 281—286° (E. KOPP).

Aethylester $C_9H_6(NO_2)O_2.C_2H_5$. Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 138,5° (BEILSTEIN, KUHLBERG). Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Alkohol, Amidozimmtsäure, CO_2 und Amidostyrol $NH_2.C_6H_4.C_2H_3$ (BENDER, *B.* 14, 2359).

p-Nitrozimmtsäureanhydrid $C_{18}H_{12}N_2O_7 = [C_9H_6(NO_2)O]_2O$. Wenig löslich in Aether (CHIOZZA, *A.* 86, 261).

Amid $C_9H_8N_2O_3 = C_9H_6(NO_2)O.NH_2$. *Bildung*. Aus dem Anhydrid und Ammoniak (CHIOZZA, *J.* 1853, 433). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 155—160°. Siedet bei 260° unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Aether.

Dinitrozimmtsäure $C_9H_6N_2O_6$. a. αm-Dinitrozimmtsäure $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{10}N_2O_6 = C_9H_5N_2O_6.C_2H_5$. *Bildung*. Beim Eintragen von m-Nitrozimmtsäureäthylester in Salpeterschwefelsäure (1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,5, 2 Thle. H_2SO_4) bei — 20° (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 235). — Dicke, glasglänzende, trikline Tafeln (aus Benzol + Ligroïn). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in CO_2, Alkohol, Nitromethan und m-Nitrobenzaldehyd. Beim Kochen mit Salzsäure wird Hydroxylamin gebildet. Verbindet sich beim Erwärmen mit Alkoholen, z. B. mit Aethylalkohol, dabei den Ester $C_6H_4(NO_2).CH(OC_2H_5).CH(NO_2).CO_2.C_2H_5$ bildend. Liefert mit Sn und HCl ein sehr unbeständiges Reduktionsprodukt.

b. αp-Dinitrozimmtsäure (p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäure) $C_6H_4(NO_2).CH:C(NO_2).CO_2H$. *Bildung*. Man trägt eine Lösung von 1 Thl. p-Nitrozimmtsäure in Vitriolöl in 7 Thle. Salpeterschwefelsäure ein, so dass die Temperatur nicht über — 10° steigt (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 224). — Glänzende Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Die Lösung zersetzt sich schon bei 0° unter Bildung von CO_2 und Nitrophenylnitroäthylen $C_6H_4(NO_2).CH:CH(NO_2)$. Wird von Sn + HCl zu p-Amidophenyl-α-Amidoakrylsäure reducirt; gleichzeitig entsteht etwas p-Amidobenzylcyanid $C_8H_8N_2$. Bei länger dauernder Reduction wird p-Amidophenylalanin $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ gebildet. Die Konstitution der αp-Dinitrozimmtsäure ergiebt sich aus diesen Reaktionen, sowie aus jenen ihres Aethylesters (s. d.).

Methylester $C_{10}H_8N_2O_6 = C_9H_5N_2O_6.CH_3$. Schmelzp.: 127° (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 211). Leitet man NH_3 in eine ätherische Lösung des Esters, so fällt eine grünlichweifse Masse eines Ammoniaksalzes $C_{10}H_8N_2O_6 + NH_4(OH)$ (?) aus, welches mit Metalllösungen amorphe, unlösliche, sehr unbeständige Niederschläge erzeugt, z. B. mit $BaCl_2$: $(C_{10}H_7N_2O_6)_2Ba$; mit Silberlösung: $Ag.C_{10}H_7N_2O_6$.

Aethylester $C_{11}H_{10}N_2O_6 = C_9H_5N_2O_6.C_2H_5$. *Darstellung*. Man trägt portionenweise p-Nitrozimmtsäureäthylester in ein Gemenge von 4 Thln. Vitriolöl und 2 Thln. Salpetersäure (von spec. Gew. = 1,5) ein, wobei die Temperatur nicht über 20—30° steigen darf. Dann fällt man mit Eis, wäscht den Niederschlag mit Wasser und sehr verdünnter Sodalösung, löst ihn dann in Benzol und fällt mit Ligroïn (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 210). ERLENMEYER und LIPP (*A.* 219, 224) tragen allmählich 100 g p-Nitrozimmtsäureester in ein Gemisch von 100 g Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,86) und 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) ein, unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung über 35°. Die ätherische Mutterlauge von der Darstellung des Esters giebt, bei der Destillation mit Wasser erhebliche Mengen reinen p-Nitrobenzaldehyd. — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 109—110°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$,

Aceton und Eisessig. Etwas schwieriger löslich in Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Wird von CrO_3 und Eisessig glatt zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt; mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig oder mit Salpeterschwefelsäure entsteht p-Nitrobenzaldehyd. Zerfällt beim Kochen mit (50 Thln.) Wasser in CO_2, $C_2H_5.OH$, Nitromethan und p-Nitrobenzaldehyd (FR., M.). $C_{11}H_{10}N_2O_6 + 2H_2O = CO_2 + C_2H_5.OH + CH_3.NO_2 + C_7H_5(NO_2)O$. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, glatt in CO_2, p-Nitrobenzaldehyd, Alkohol und Hydroxylamin. Beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 110° werden CO, CO_2 und p-Nitrobenzaldoxim $C_6H_4(NO_2).CH:N.OH$ gebildet. Beim Kochen mit verdünnter Sodalösung werden p-Nitrobenzaldehyd, p-Nitrobenzoësäure, $NaNO_2$ und ein in feinen, flimmernden Blättchen krystallisirendes Kondensationsprodukt $C_{14}H_{10}N_2O_3$ (?) gebildet, das bei 188° schmilzt (FR., M.). Liefert beim Umkrystallisiren aus Alkohol p-Nitrophenyl-α-Nitro-β-Aethoxylpropionsäureester $C_6H_4(NO_2).CH(OC_2H_5).CH(NO_2).CO_2.C_2H_5$ (FR., M.). Wird von Sn + HCl zu p-Amidophenyl-α-Amidopropionsäure reducirt. Verbindet sich nicht mit Brom, bildet aber mit 1 Mol. HBr ein krystallinisches, sehr leicht wieder zerfallendes Kondensationsprodukt (FR., M.).

α-Chlor-p-Nitrozimmtsäure $C_9H_6ClNO_4 = C_6H_4(NO_2).CH:CCl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Nitrochlormilchsäure $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CHCl.CO_2H$ mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) auf 180° (LIPP, *B.* 19, 2646). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 224°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol.

p-Nitrophenylbromakrylsäuren $C_9H_6BrNO_4 = C_6H_4(NO_2).C_2HBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln des Aethylesters der p-Nitrophenyldibrompropionsäure mit (2 Mol.) Kali und Alkohol entsteht wesentlich der Ester der (a-)p-Nitrophenylbromakrylsäure, neben weniger des Esters der b-Säure und etwas Nitrophenylpropiolakrylsäure (C. MÜLLER, *A.* 212, 131). Man trennt beide Ester durch Alkohol, in welchem sich der b-Ester viel weniger löst. Gleichzeitig mit den Estern wird auch etwas der Kalisalze der beiden Nitrophenylbromakrylsäuren gebildet.

a-Säure. Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in heifsem Schwefelkohlenstoff. In kaltem Wasser viel leichter löslich als die b-Säure (Trennung von der b-Säure). Das Baryumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, $BaBr_2$ und Nitrophenylacetylen. — $Ba.\bar{A}_2$. Gleicht dem Baryumsalz der b-Säure.

Aethylester $C_{11}H_{10}BrNO_4 = C_9H_5BrNO_4.C_2H_5$. Gelbe, stark glänzende, dünne, rhombische (HAUSHOFER, *J.* 1881, 808) Prismen. Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2.

b-Säure. *Bildung.* Siehe die a-Säure (C. MÜLLER). — Gelbliche, sehr feine Nädelchen. Schmelzp.: 205° Schwer löslich in kaltem Wasser und in heifsem Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in kaltem CS_2, leicht in Alkohol, Aether, Ligroïn und $CHCl_3$. Das Baryumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO_2, $BaBr_2$ und Nitrophenylacetylen. — $Ba.\bar{A}_2$. Gelbliche, krystallinische Masse.

Aethylester $C_{11}H_{10}BrNO_4 = C_9H_5BrNO_4.C_2H_5$. Sehr feine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 93°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2; in kaltem Alkohol etwas weniger löslich als der Ester der a-Säure.

p-Nitrophenyldibromakrylsäure $C_9H_5Br_2NO_4 = C_6H_4(NO_2).CBr:CBr.CO_2H$.

Aethylester $C_{11}H_9Br_2NO_4 = C_9H_4Br_2NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenylpropiolsäureäthylester und Brom (DREWSEN, *A.* 212, 157). — Krystalle. Schmelzp.: 85—86°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Ligroïn.

Amidozimmtsäuren $C_9H_9NO_2 = NH_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. a. o-Säure. *Darstellung.* Man giefst eine heifse, ammoniakalische Lösung von 1 Thl. o-Nitrozimmtsäure in eine mit NH_3 übersättigte, siedend heifse Lösung von 9 Thln. krystallisirtem Eisenvitriol, lässt 10 Minuten lang auf dem Wasserbade stehen und filtrirt dann. Das Filtrat wird koncentrirt und hierauf mit HCl gefällt (GABRIEL, *B.* 15, 2294; vgl. TIEMANN, OPPERMANN, *B.* 13, 2061; E. FISCHER, KUZEL, *A.* 224, 266; GABRIEL, *B.* 15, 2294; FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 225, 241). Man verseift den Aethylester durch gelindes Erwärmen mit alkoholischem Kali (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1422). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 158—159°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sowie in Alkohol und Aether, die Lösungen fluoresciren intensiv blaugrün. Liefert mit $KNO_3 + H_2SO_4$ zwei isomere Nitroamidozimmtsäuren. — $C_9H_9NO_2.HCl$. Warzenförmig vereinigte Prismen; leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_8NO_2)_2$. Sehr lockere, sternförmig vereinigte Prismen; in heifsem Wasser ziemlich schwer löslich.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_2 = C_9H_8NO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man reducirt o-Nitrozimmtsäureäthylester, in heifser, alkoholischer Lösung, durch Zinn und Salzsäure, entfernt das gelöste Zinn durch H_2S und fällt durch Natriumacetat den gebildeten Amidozimmtsäureester (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1422). — Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

mit gelber Farbe und intensiv gelbgrüner Fluorescenz. Wird von alkoholischem Kali leicht verseift. Mit HCl entsteht bei 120° glatt Carbostyril. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein in Nadeln krystallisirendes Derivat, das bei 137° schmilzt und unzersetzt destillirt. Beim Behandeln mit einer Lösung von $NaNO_2$ in H_2SO_4 entstehen α-Nitro-o-Amidozimmtsäureäthylester und β-Nitrocarbostyril.

o-Aethylamidozimmtsäure $C_{11}H_{13}NO_2 = NH(C_2H_5).C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man kocht 3 Stunden lang ein Gemisch von 60 g o-Amidozimmtsäure, 60 g Aethyljodid, 96 ccm einer Kalilösung von 20% und 240 g Alkohol. Das erhaltene Rohprodukt wird so lange mit mäſsig verdünnter Natronlauge gekocht, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt. Dann säuert man mit HCl schwach an und fällt durch koncentrirte Natriumacetatlösung. Der nach einigen Stunden abfiltrirte Niederschlag wird wiederholt mit heiſsem Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei freie Amidozimmtsäure zurückbleibt. Aus der Schwefelkohlenstofflösung krystallisirt, beim Verdunsten, zunächst Aethylamidozimmtsäure. Das gelöst bleibende Gemisch von Aethyl- und Diäthylamidozimmtsäure löst man in kalter, verdünnter Schwefelsäure und fällt mit verdünnter Natriumnitritlösung Nitroso-Aethylamidozimmtsäure. Das Filtrat, hiervon giebt, beim Neutralisiren mit Soda, einen Niederschlag von Diäthylamidozimmtsäure (E. Fischer, Kuzel, *A.* 221, 267). — Hellgelbe Nädelchen. Schmelzp.: 125° (Friedländer, Weinberg, *B.* 15, 1423). Sehr schwer löslich in Wasser; löst sich leicht in Alkohol, Aether und CS_2 mit grüner Fluorescenz.

Nitrosoäthylamidozimmtsäure $C_{11}H_{12}N_2O_3 = N(NO).(C_2H_5).C_6H_4.C_3H_3O_2$. *Darstellung.* Eine Lösung von 20 g o-Aethylamidozimmtsäure in 250 ccm H_2O und 17,5 g H_2SO_4 versetzt man bei 0° tropfenweise mit der berechneten Menge einer 4 proc. Natriumnitritlösung. Der Niederschlag wird aus Alkohol von 25% oder aus $CHCl_3$ + Ligroïn umkrystallisirt (E. Fischer, Kuzel, *A.* 222, 270). — Schwachgelbe, glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 150°. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Löst sich nicht in erwärmten Säuren; beim Kochen damit erfolgt Zersetzung. Wird von Zinnchlorür in Aethylamidozimmtsäure zurückverwandelt. Wird von Natriumamalgam zu Nitrosoäthylamidohydrozimmtsäure reducirt. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Aethylhydrazinzimmtsäure (Fischer, Tafel, *A.* 227, 332), die sich aber, schon an der Luft, zu Aethylchinazolcarbonsäure $C_{10}H_{11}N_2.CO_2H$ oxydirt.

Diäthylamidozimmtsäure $C_{13}H_{17}NO_2 = N(C_2H_5)_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Darstellung.* Siehe Aethylamidozimmtsäure (E. Fischer, Kuzel, *A.* 221, 269). — Groſse, schwach citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Alkalien und Säuren. Die alkoholische Lösung fluorescirt blaugrün.

b. m-Säure. *Bildung.* Durch Reduciren von m-Nitrozimmtsäure mit Eisenvitriol und Baryt, oder mit salzsaurem Zinnchlorür (Tiemann, Oppermann, *B.* 13, 2064). — *Darstellung.* Man gieſst die ammoniakalische Lösung von 1 Thl. m-Nitrozimmtsäure in eine mit NH_3 übersättigte, heiſse Lösung von 9 Thln. Eisenvitriol, übersättigt nach erfolgter Reduktion mit HCl und erhitzt, bis Lösung erfolgt. Beim Erkalten krystallisirt salzsaure Amidozimmtsäure aus, die man mit verdünnter HCl wäscht, in heiſsem Wasser löst und durch Natriumacetat zerlegt (Gabriel, *B.* 16, 2038). — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 180—181°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heiſsem, leicht in Alkohol und Aether. — $C_9H_9NO_2.HCl$ (bei 100°). Glänzende Blättchen. — $C_9H_9NO_2.HNO_3$. Nadeln. — $Ba(C_9H_8NO_2)_2 + 2H_2O$. Blättchen (aus wässerigem Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich. — Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag (Mazarra, *J.* 1879, 712).

c. p-Säure (Tiemann, Oppermann). *Darstellung.* Man gieſst eine heiſse Lösung von 30 g p-Nitrozimmtsäure in 200 g verdünntem NH_3 in eine heiſse Lösung, welche 270 g krystallisirten Eisenvitriolöl, 750 g H_2O und (etwa 200 g) NH_3 (im Ueberschuss) enthält. Man digerirt 10 Minuten lang bei 100° und übersättigt dann die filtrirte Lösung mit Essigsäure (Gabriel, *B.* 15, 2299). Man löst 25 g p-Nitrozimmtsäureäthylester in möglichst wenig heiſsem Alkohol und giebt zu der heiſsen Lösung 120 g Zinn und 100 g Salzsäure (von 38%). Nach beendeter Reaktion versetzt man die abgegossene Flüssigkeit mit $^3/_4$ l Wasser und leitet H_2S ein. Die entzinnte Lösung dampft man zur Krystallisation ein (Miller, Kinkelin, *B.* 18, 3234). — Feine, hellgelbe Nadeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 175—176°. Leicht löslich in heiſsem Wasser, weniger in kaltem, leicht in Alkohol und Aether. Sehr leicht zersetzbar: wandelt sich, schon beim Umkrystallisiren aus Aether, in ein rothes Harz um. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in p-Cumarsäure $C_9H_8O_3$ über. Liefert mit Salpeterschwefelsäure Dinitroamidostyrol $C_6H_3(NO_2)(NH_2).CH:CH.NO_2$. — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser leicht löslich. — $C_9H_9NO_2.HCl$ (bei 100°). Nadeln, in Wasser äuſserst leicht löslich.

Acetylderivat $C_{11}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Amidozimmtsäure mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2041). — Lange Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 259—260°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Liefert mit rauchender Salpetersäure erst ein Nitroderivat und dann Dinitroacetamidostyrol.

d. α-Amidozimmtsäure. $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzoylamidozimmtsäure oder dem Anhydrid der Benzoyldiamidohydrozimmtsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CH(NH.C_7H_5O).CO_2H$ mit Salzsäure (von 20%), im Rohr, auf 120° (PLÖCHL, *B.* 17, 1620). Man schüttelt die salzsaure Lösung mit Aether aus und fällt sie dann mit Soda oder Natriumacetat. — Silberglänzende Blättchen. Zersetzt sich bei 240—250°. Liefert bei raschem Erhitzen Phenylvinylamin $C_6H_5.CH:CH.NH_2$. Wird durch Reduktionsmittel leicht in Phenylalanin $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ umgewandelt. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen. — $(C_9H_9NO_2)_2.HCl$. Platte Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

α-**Benzoylamidozimmtsäure** $C_{16}H_{13}NO_3 = C_6H_5.CH:C(NH.C_7H_5O).CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzoyldiamidohydrozimmtsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CH(NH.C_7H_5O).CO_2H$, in essigsaurer Lösung, mit (etwas mehr als 1 Mol.) verdünnter Salzsäure (PLÖCHL, *B.* 17, 1619). Entsteht, neben Benzamid und Benzoyldiamidohydrozimmtsäure, beim Erhitzen von Benzoylimidozimmtsäure $C_6H_5.\overbrace{CH.CH}^{N.C_7H_5O}.CO_2H$ mit koncentrirtem Ammoniak, im Rohr (PLÖCHL). — Nadeln oder Prismen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 131°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether; löslich in heifsem Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (von 20%) auf 120°, in Benzoësäure, α-Amidozimmtsäure, NH_3, Ameisensäure und Phenylessigsäure.

mp-**Diamidozimmtsäure** $C_9H_{10}N_2O_2 = (NH_2)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ $(CO_2H:NH_2:NH_2 = 1:3:4)$. Beim Eintragen von m-Nitro-p-Amidozimmtsäure in eine heifse Lösung von Zinnoxydulkali (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2042). — Braungelbe Nadeln. Schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 167—168°. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. — Das Hydrochlorid bildet schwer lösliche, gelbe Körner.

Nitroamidozimmtsäure $C_9H_8N_2O_4 = NH_2.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. a. α-Nitro-o-Amidozimmtsäure. *Bildung.* Entsteht, neben der isomeren β-Säure, beim Eintragen der Lösung von 3 Thln. KNO_3 in 10 Thln. H_2SO_4 in eine Lösung von 1 Thl. o-Amidozimmtsäure in 5 Thln. H_2SO_4 bei höchstens 0° (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 242). Auf Zusatz von Eis wird aus der Lösung die β-Säure gefällt; die α-Säure fällt man durch annäherndes Neutralisiren des sauren Filtrates mit Natron. — Hellbraunrothe Nädelchen. Schmelzp.: 240°. Unlöslich in Benzol, Aether und Ligroïn; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Ziemlich leicht löslich in warmen verdünnten Mineralsäuren und daraus durch Natriumacetat fällbar. Wandelt sich, beim Erhitzen mit HCl auf 130°, in Nitrocarbostyril um.

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_4 = C_9H_7N_2O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen einer schwefelsauren Lösung von o-Amidozimmtsäureäthylester in eine Lösung von 3 Thln. $NaNO_2$ in 10 Thln. H_2SO_4 bei höchstens +10° (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *B.* 229, 243). Man behandelt das Produkt mit Alkohol und verdunstet die alkoholische Lösung. — Dunkelbraunrothe Nadeln. Schmelzp.: 158—160°. Liefert mit verdünntem, alkoholischem Natron α-Nitro-o-Amidozimmtsäure.

b. β-Nitro-o-Amidozimmtsäure. *Bildung.* Entsteht in kleinerer Menge als die α-Nitro-o-Amidozimmtsäure (s. d.) (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 243). — Bräunlichgelb. Schmelzp.: 254°. Fast unlöslich in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren. Wandelt sich, beim Erhitzen mit HCl auf 150°, in β-Nitrocarbostyril um.

c. m-Nitro-p-Amidozimmtsäure $(C_2H_2:NO_2:NH_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Erwärmen des zugehörigen Acetylderivates (siehe unten) mit Natronlauge (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2042). — Rothe Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 224,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, weniger in Wasser, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Liefert mit Aethylnitrit m-Nitrozimmtsäure. Wird von alkalischer Zinnoxydullösung in Diamidozimmtsäure übergeführt.

Acetylderivat $C_{11}H_{10}N_2O_5 = NH(C_2H_3O).C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von p-Acetamidozimmtsäure in rauchende Salpetersäure bei —12 bis —14° (GABRIEL, HERZBERG). Man fällt die Lösung mit Eis, löst den Niederschlag in NH_3, fällt die ammoniakalische Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um. — Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 261—266°.

Imidozimmtsäure $C_9H_9NO_2$. **Benzoylimidozimmtsäure** $C_{16}H_{13}NO_3 = C_6H_5.\underline{N.C_7H_5O}$
$CH.CH.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen eines Gemisches aus Hippursäure und Benzaldehyd mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (PLÖCHL, *B.* 16, 2815). $C_9H_9NO_3 + C_7H_6O = C_{16}H_{13}NO_3 + H_2O$. — *Darstellung.* Man fällt das Produkt mit Wasser und krystallisirt das gefällte Anhydrid aus Weingeist um. Es wird durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, im Rohr auf 100°, in die Säure übergeführt. — Glänzende, monokline (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1177) Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 225°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, in NH_3, Phenylglycidsäure $C_9H_8O_3$ und Benzoësäure. Verbindet sich mit NH_3 zu Benzoyldiamidohydrozimmtsäure.

Anhydrid $C_{32}H_{24}N_2O_5$. *Darstellung.* Siehe oben. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 164—165° (PLÖCHL). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leichter in heifsem Alkohol.

o-**Hydrazinzimmtsäure** $C_9H_{10}N_2O_2 = NH_2.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man reibt sulfohydrazinzimmtsaures Natrium mit koncentrirter Salzsäure zum Brei an, den man auf dem Wasserbade erhitzt, bis er braun und dünnflüssig wird. Dann lässt man erkalten und neutralisirt die Lösung nahezu mit Natron (E. FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 309). Man fällt durch wenig Natriumacetat harzige Beimengungen, versetzt die filtrirte Lösung mit 10 Thln. Natriumacetat und verdampft sie dann auf die Hälfte des Volumens. Die ausgeschiedene Hydrazinzimmtsäure wird mit heifsem Alkohol gewaschen (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 276). — Schwachgelbe Krystalle. Schmilzt bei 171° unter Bildung von Essigsäure und Indazol $C_7H_6N_2$. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser; zersetzt sich beim Eindampfen mit Wasser. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Ziemlich leicht löslich in heifser Essigsäure; diese Lösung bleicht Lackmus und Indigo. Reducirt FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlösung. Oxydirt sich, in alkalischer Lösung, leicht an der Luft zu Indazolessigsäure. — $C_9H_{10}N_2O_2.HCl$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Anhydrid $C_9H_8N_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\N(NH_2)\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrazinzimmtsäure, beim Zersetzen von sulfohydrazinzimmtsaurem Natrium durch heifse, verdünnte HCl (FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 278). Beim Uebersättigen der Lösung mit Natron fällt das Anhydrid aus. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 127°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in heifsem Wasser und daraus durch koncentrirte Alkalien fast vollständig fällbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung oder ammoniakalisches Silbernitrat. Löst sich leicht in koncentrirter warmer Salzsäure, unter Bildung eines krystallisirten, wenig beständigen, salzsauren Salzes. Giebt mit salpetriger Säure Carbostyril.

Indazolessigsäure $C_9H_8N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N.NH\\ \cdot\diagup\\ C.CH_2.CO_2H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erwärmen von diazosulfozimmtsaurem Natrium mit Salzsäure (E. FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 324). $Na.SO_3.N_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + H_2O = C_9H_8N_2O_2 + NaHSO_4$. Beim Schütteln einer alkalischen Lösung von o-Hydrazinzimmtsäure mit Luft (FISCHER, TAFEL). Man neutralisirt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Feine, gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 168—170° unter Abgabe von CO_2. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und in heifsem Wasser, schwerer in Aether, sehr schwer in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Methylindazol. Liefert ein Nitrosoderivat. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blassgrüner, schleimiger Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser. Löst sich in etwas in heifsem Alkohol und krystallisirt daraus in feinen, grünen Nädelchen.

Nitrosoindazolessigsäure $C_9H_7N_3O_3 = C_9H_7N_2O_2(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kalten, sehr verdünnten schwefelsauren Lösung von Indazolessigsäure mit einer 4procentigen Lösung von $NaNO_2$ (FISCHER, TAFEL, *A.* 227, 328). — Goldgelbe Nädelchen. Zersetzt sich bei 96° unter Gasentwickelung, ohne zu schmelzen. Krystallisirt aus Essigäther in gelben Kryställchen, die unter Zersetzung bei 123° schmelzen. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Alkohol, Eisessig, Alkalien und in warmem Essigäther. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in Indazolessigsäure zurückverwandelt.

Bromindazolessigsäure $C_9H_7BrN_2O_2$. *Bildung.* Beim Eingiefsen vom Bromwasser in eine Lösung von Indazolessigsäure in verdünnter Salzsäure (FISCHEE, TAFEL, *A.* 227, 328). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 200° Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr leicht in heifsem Eis-

essig und Alkohol. Wird von CrO_3 zu Bromindazolcarbonsäure $C_6H_3Br.CN_2H.CO_2H$ oxydirt.

Sulfohydrazinzimmtsäure $C_9H_{10}N_2SO_5 = SO_3H.NH.NH.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Reduktion von diazosulfozimmtsaurem Natrium (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 274). — *Darstellung.* Eine Lösung von o-Diazozimmtsäuresalz (dargestellt mit 10 Thln. o-Amidozimmtsäure) wird in eine kalte, gesättigte Lösung von (2½ Mol.) Natriumsulfit eingetragen und die erhaltene Lösung mit (1 Mol.) rauchender Salzsäure, die mit etwas Wasser verdünnt ist, versetzt. Man fügt nun sofort, in der Kälte, Zinkstaub hinzu, filtrirt, sobald die Lösung schwach gelb geworden ist, und sättigt das Filtrat bei 100° mit NaCl. Nach dem Erkalten wird durch Zusatz von 20 g Eisessig das saure Natriumsalz der Hydrazinsulfonsäure gefällt. — Das Salz $C_9H_9N_2SO_5.Na$ bildet hellgelbe, feine Nadeln. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, fast gar nicht in gesättigter Kochsalzlösung. Reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung und HgO. Wird durch kalte HCl in H_2SO_4 und Hydrazinzimmtsäure zerlegt; beim Zerlegen durch warme Salzsäure entsteht daneben das Anhydrid der Hydrazinzimmtsäure.

Thiozimmtsäure $C_9H_8OS = C_6H_5.C_2H_2.CO.SH$. *Bildung.* Aus Cinnamylchlorid und Bleimercaptid $Pb(SC_2H_5)_2$ entsteht thiozimmtsaurer Aethylester $C_9H_7O.SC_2H_5$, ein über 250°, unter theilweiser Zersetzung, siedendes Oel. Durch Kochen mit alkoholischem KHS wird daraus das in Warzen krystallisirende Kaliumsalz C_9H_7OSK gebildet (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1868, 359).

Thiozimmtsäureamid $C_9H_9NS = C_9H_7S.NH_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Einleiten von H_2S in eine, mit NH_3 versetzte, alkoholische Lösung von Zimmtsäurenitril (ROSSUM, *Z.* 1866, 362). — Goldgelbe Blätter. Schmelzp.: 112° (KRÜSS, *B.* 17, 1768).

Sulfozimmtsäuren $C_9H_8SO_5 = SO_3H.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus Zimmtsäure und SO_3 (MARCHAND, *J. pr.* 16, 60) oder rauchende Schwefelsäure (HERZOG, *J. pr.* 29, 51) entstehen p- und m-Sulfozimmtsäure (RUDNEW, *A.* 173, 8). — *Darstellung.* Man trägt in kleinen Antheilen 60 Thle. Zimmtsäure in 200 g rauchende Schwefelsäure (mit 20 % Anhydrid) ein, giebt dann das 5fache Volumen Wasser hinzu und neutralisirt so lange mit $BaCO_3$, bis die Lösung mit $BaCl_2$ keinen Niederschlag mehr giebt. Aus der Lösung wird dann aller Baryt, durch H_2SO_4, genau ausgefällt, die eine Hälfte der Lösung mit Baryt neutralisirt und dann die andere Hälfte der Lösung hinzugefügt. Es krystallisirt nun zunächst das saure Baryumsalz der p-Säure fast vollständig aus. Gelöst bleibt das saure Salz der m-Säure (RUDNEW).

a. m-Säure (o-Säure?) $C_9H_8SO_5 + 3H_2O$ (RUDNEW). Kleine, prismatische Krystalle. Das Krystallwasser entweicht zum gröfsten Theile über Schwefelsäure. Zersetzt sich schon bei 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Geht, beim Schmelzen mit Aetzkali, in m-Oxybenzoësäure über. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch wurden nur Aldehyd und Essigsäure erhalten. — $Ca.C_9H_6SO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Undeutliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_7SO_5)_2 + 3H_2O$. Warzen. 1000 Thle. Wasser von 20° lösen 4,54 Thle. trockenes Salz. — $Ba.C_9H_6SO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 41,07 Thle. trockenes Salz. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.C_9H_6SO_5$.

Der Analogie nach sollte bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Zimmtsäure, aufser der p-Sulfonsäure, eine Orthosulfonsäure entstehen. RUDNEW bezeichnet die zweite Säure als Metasäure, weil sie beim Schmelzen mit Kali in m-Oxybenzoësäure übergeht. Dieser Versuch ist nicht beweisend, da bei Schmelzungen von Sulfonsäuren mit Kali häufig molekulare Umlagerungen eintreten. Die vorliegende Säure könnte also wohl eine Orthosäure sein. Das Verhalten der Säure gegen Chromsäuregemisch spricht durchaus zu Gunsten dieser Voraussetzung.

b. p-Sulfozimmtsäure $C_9H_8SO_5 + 5H_2O$. Grofse, monokline Prismen. Luftbeständig. Verliert über Schwefelsäure $4H_2O$. Aetherificirt sich leicht. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in p-Oxybenzoësäure über. Wird von Chromsäuregemisch zu p-Sulfobenzoësäure oxydirt. — $K_2.C_9H_6SO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Warzen (aus Alkohol) (R.). — $Ca.C_9H_6SO_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba(C_9H_7SO_5)_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln. 1000 Thle. Wasser von 20° lösen 1,20 Thl. wasserfreies Salz. — $Ba.C_9H_6SO_5 + H_2O$. Krystallrinden. 1000 Thle. Wasser von 18° lösen 3,95 Thle. wasserfreies Salz. — $Cu(C_9H_7SO_5)_2 + 6H_2O$. Lange, grünliche Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Amid $C_9H_{10}N_2SO_3 = NH_2.SO_2.C_6H_4.C_2H_2.CO.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und NH_3 (PALMER, *Am.* 4, 163). — Nadelbüschel (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Sulfaminbenzoësäure $NH_2.SO_2.C_6H_4.CO_2H$.

Sulfaminzimmtsäure $C_9H_9NSO_4 = NH_2.SO_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Sulfozimmtsäureamid mit Natronlauge (PALMER). — Lange Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 250°, ohne zu schmelzen. 100 Thle. Wasser lösen bei 21°

0,058 Thle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch p-Sulfaminbenzoësäure. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln; nicht sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dicke Nadeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

4. o-**Vinylbenzoësäure** $C_2H_3.C_6H_4.CO_2H$. o-**Trichlorvinylbenzoësäure** $C_9H_5Cl_3O_2 = CCl_2:CCl.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phenylendichloracetylenketonchlorid mit schwacher, alkoholhaltiger Natronlauge (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2055). $C_6H_4\langle{CO \atop CCl_2}\rangle CCl_2 + H_2O = C_9H_5Cl_3O_2 + HCl$. — Nadeln oder Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 163°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von Natriumamalgam in o-Aethylbenzoësäure umgewandelt.

Methylester $C_{10}H_7Cl_3O_2 = C_9H_4Cl_3O_2.CH_3$. Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 68° (Z., FR.).

o-**Dichlorbromvinylbenzoësäure** $C_9H_5Cl_2BrO_2 = CClBr:CCl.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phenylendichloracetylenketonbromid $C_6H_4\langle{CO \atop CClBr}\rangle CClBr$ mit schwacher, alkoholhaltiger Natronlauge (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2056). — Nadeln. Schmelzp.: 173—174°. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Natriumamalgam in o-Aethylbenzoësäure umgewandelt.

Methylester $C_{10}H_7Cl_2BrO_2 = C_9H_4Cl_2BrO_2.CH_3$. Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 82° (Z., FR.).

2. Säuren $C_{10}H_{10}O_2$.

1. p-**Propenylbenzoësäure** $CH_2:C(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von Oxypropylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_3$ mit verdünnter Salzsäure (2 Thle. H_2O, 1 Thl. rauchende Salzsäure) (R. MEYER, ROSICKI, *A.* 219, 270). — Atlasglänzende Blättchen (aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Wasser). Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in kaltem. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Natriumamalgam in Cuminsäure $C_3H_7.C_6H_4.CO_2H$ übergeführt. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf, dabei eine Säure $C_{10}H_9BrO_2$ (?) bildend. — $NH_4.\bar{A}$. Grofse, durchsichtige Blättchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Amorpher, hellblauer Niederschlag. Unlöslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Vielleicht ist mit obiger Säure die **Allylphenylameisensäure** $C_3H_5.C_6H_4.CO_2H$ identisch, welche CZUMPELIK (*B.* 3, 480) durch Erhitzen der Brompropylphenylameisensäure $C_3H_6Br.C_6H_4.CO_2H$ (Einwirkungsprodukt von Brom auf Cuminsäure in der Hitze) erhielt. Ihr Baryumsalz war $Ba(C_{10}H_9O_2)_2 + H_2O$.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_{10}H_9O_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Oxypropylbenzoësäure in Holzgeist (MEYER, ROSICKI, *A.* 219, 275). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 53°; Siedep.: 254° (kor.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

m-**Nitropropenylbenzoësäure** $C_{10}H_9NO_4 = CH_2:C(CH_3).C_6H_3(NO_2).CO_2H$ ($CO_2H : NO_2 : C = 1:3:4$). *Bildung.* Bei längerem Kochen von m-Nitrooxypropylbenzoësäure $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(NO_2).CO_2H$ mit HCl (spec. Gew. = 1,10) oder beim Auflösen derselben in Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (WIDMAN, *B.* 15, 2551). — Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Kalk, eine kleine Menge Indol C_8H_7N. Nimmt direkt Chlor und Brom auf.

Salze: WIDMAN, *B.* 16, 2569. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich bei 16° in 180 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 235 Thln. Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Blaugrüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Amidopropenylbenzoësäure $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_2:C(CH_3).C_6H_3.(NH_2).CO_2H$.

a. o-Amidosäure ($CO_2H : NH_2 : C = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Kochen von o-Amidooxypropylbenzoësäure $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(NH_2).CO_2H$ mit verdünnter HCl (WIDMAN, *B.* 19, 272). Man verdunstet zur Trockene, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Natriumacetat. — Mussivgoldähnliche Blätter (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 165°. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 122° schmelzendes Acetylderivat.

b. m-Säure ($CO_2H : NH_2 : C = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Eintragen einer Lösung von 42 g Eisenvitriol in eine heifse, ammoniakalische Lösung von 5 g m-Nitropropenylbenzoësäure. (Von Schwefelammonium oder $SnCl_2$ wird diese Säure nicht angegriffen) (WIDMAN, *B.* 16, 2573). Man fällt die ammoniakalische Lösung mit Essigsäure. Entsteht

auch beim Kochen von m-Amidooxypropylbenzoësäure $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(NH_2).CO_2H$ mit Salzsäure (WIDMAN). — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 93—94°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Wasser und Ligroïn. Liefert mit salpetriger Säure Methylcinnolincarbonsäure $C_{10}H_8N_2O_2$. — $C_{10}H_{11}NO_2.HCl$ (über H_2SO_4 getrocknet). Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser. — Acetat $C_{10}H_{11}NO_2.C_2H_4O_2 + xH_2O$. Kurze, glänzende Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 160°. Verliert das Krystallwasser rasch beim Liegen an der Luft.

Formylderivat $C_{11}H_{11}NO_3 = C_{10}H_9O_2.NH(CHO)$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidopropenylbenzoësäure mit überschüssiger Ameisensäure (WIDMAN, *Cuminreihe,* Upsala [1885] 66). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195—196°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verändert sich nicht beim Aufkochen mit Salzsäure.

Acetylderivat $C_{12}H_{13}NO_3 = C_{10}H_9O_2.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus Amidopropenylbenzoësäure und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 16, 2575). — Platte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 210—212°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Diacetat $C_{10}H_8O(OC_2H_3O)(NH.C_2H_3O)$. Wandelt sich beim Kochen mit HCl in die isomere Methylcumazonsäure (s. Oxypropylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_3$) um (?).

Propionylderivat $C_{13}H_{15}NO_3 = C_{10}H_9O_2.NH(C_3H_5O)$. *Bildung.* Beim Zerreiben von Amidopropenylbenzoësäure mit Propionsäureanhydrid (WIDMAN, *Cuminreihe,* 69). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Alkohol.

Benzoylderivat $C_{17}H_{15}NO_3 = C_{10}H_9O_2.NH(C_7H_5O)$. *Bildung.* Aus Amidopropenylbenzoësäure und Benzoylchlorid (WIDMAN, *Cuminreihe,* 70). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Alkohol.

Methylcinnolincarbonsäure $C_{10}H_8N_2O_2 = OH.CO.C_6H_3\langle{C(CH_3) \atop N:N}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von salzsaurer m-Amidopropenylbenzoësäure mit Kaliumnitrit (WIDMAN, *B.* 17, 723). $C_{10}H_{11}NO_2 + HNO_2 = C_{10}H_8N_2O_2 + 2H_2O$. Der gebildete Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe, kleine Tafeln oder dicke, rhomboëdrische Krystalle (aus kalten, alkoholischen Lösungen). Schmilzt bei 230° unter theilweiser Zersetzung zu einer dunkel rothvioletten Flüssigkeit. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem, schwer in kochendem Alkohol, leicht in kochendem Eisessig. Sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und Alkalien.

2. **Isopropenylbenzoësäure.** *Bildung.* Bei längerem Kochen von p-Propenylbenzoësäure mit koncentrirter Salzsäure. Entsteht auch, neben etwas Propenylbenzoësäure, beim Kochen von p-Oxypropylbenzoësäure mit koncentrirter Salzsäure (MEYER, ROSICKI, *A.* 219, 281). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 255—260°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (Trennung von der Propenylbenzoësäure). Nicht sublimirbar. Nimmt sehr langsam Brom auf. Natriumamalgam wirkt nicht ein. Geht, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,586) und Phosphor auf 160°, in Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ über. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Kugelige Aggregate von Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Fast amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblauer, undeutlich krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Undeutlich krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_{10}H_9O_2.CH_3$. Schmelzp.: 83°. Nicht unzersetzt destillirbar (M., R.).

3. m-**Methylzimmtsäure** $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei 6stündigem, gelindem Sieden von 4 Thln. m-Toluylaldehyd mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat (BORNEMANN, *B.* 17, 1474; MÜLLER, *B.* 20, 1213). Man giefst das Produkt in schwefelsäurehaltiges Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Kalilauge gekocht und die alkalische Lösung durch H_2SO_4 gefällt. Die freie Säure wird an Kalk gebunden. — Dünne, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110—111° (B.); 107,5° (M.). Destillirt unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in Ligroïn. In der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes bewirkt Eisenchlorid eine eigelbe, in Wasser unlösliche Fällung. Wird von $KMnO_4$ zu m-Toluylaldehyd und m-Toluylsäure oxydirt. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Löst sich in heifsem Wasser und fällt beim Erkalten, als Krystallpulver aus.

4. **Phenylmethakrylsäure** (Phenylcrotonsäure, α-Methylzimmtsäure, α-Benzalpropionsäure) $C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat oder Natriumacetat auf 150° (PERKIN, *J.* 1877, 789). Aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumpropionat

bei 100° (SLOCUM, *A.* 227, 57). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und isobernsteinsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid in der Kälte oder von Benzaldehyd, Natriumpropionat und Eisessig bei 200° (STUART, *Soc.* 43, 404). $C_7H_6O + C_4H_4O_4.Na_2 = C_{10}H_9O_2.Na + NaH.CO_3$. Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds durch Ag_2O (MILLER, KINKELIN, *B.* 19, 527). Entsteht, neben Benzylpropionsäurebenzylester, bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylpropionat (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 314). $2C_2H_5.CO_2.CH_2.C_6H_5 + Na_2 = C_6H_5.CH:C(CH_3).CO_2Na + C_7H_8 + C_2H_5.CO_2Na + H_2$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Mol. Benzylidenchlorid $C_6H_5.CHCl_2$ mit 4 Mol. Natriumpropionat 8—10 Stunden lang auf 150°, destillirt das Produkt mit Wasser (um freie Propionsäure zu entfernen), übersättigt den Rückstand mit Soda und filtrirt. Das Filtrat wird mit HCl neutralisirt, mit $BaCl_2$ gefällt, der Niederschlag durch Säure zerlegt und die freie Säure aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (H. ERDMANN, *A.* 227, 248). — Diamantglänzende, lange Nadeln (aus 1 Vol. $CHCl_3$ + 1 Vol. Ligroïn). Kurze, monokline (?) Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 78°; Siedep.: 288° (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 189). Leicht löslich in Aether, CS_2, Benzol und Alkohol. Verbindet sich direkt mit Brom zu $C_{10}H_{10}Br_2O_2$ (Schmelzp.: 135°). Zerfällt, bei längerem Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in CO_2 und Methronol $C_{18}H_{20}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$ (H., C.). Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. Hält $2H_2O$ (P.). Bei langsamem Krystallisiren scheiden sich kleine Nadeln eines Salzes mit $4H_2O$ aus (STUART). — $Ag.\bar{A}$. Nadeln oder Prismen (aus heifsem Wasser). 100 Thle. kochendes Wasser lösen 0,374 Thle. Salz (C., B.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_2 = C_{10}H_9O_2.CH_3$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 39°; Siedep.: 254° (EDELEANO, *B.* 20, 620).

Amid $C_{10}H_{11}NO = C_{10}H_9O.NH_2$. Prismatische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 128° (EDELEANO, *B.* 20, 619). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

α-Methyl-β-Chlorzimmtsäure $C_{10}H_9ClO_2 = C_6H_5.CCl:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht, bei allmählichem Eintragen von 25 g PCl_5 in ein eiskaltes Gemisch aus 10 g Methylbenzoylessigester $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ und 50 g $POCl_3$ (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 157). Man lässt 1 Stunde lang stehen, erwärmt dann kurze Zeit und fällt hierauf mit Eis. Der ausgeschiedene Ester wird durch Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung, durch Soda, von freier Methylchlorzimmtsäure befreit und dann destillirt. — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 116°. Kann in kleinen Mengen unzersetzt destillirt werden. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Ligroïn. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Nitrophenylmethakrylsäure $C_{10}H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).C_3H_4.CO_2H$. a. o-Nitrosäure. *Bildung.* Der Methylester entsteht, neben dem Methylester der p-Nitrosäure, beim allmählichen Eintragen von je 5 g Phenylmethakrylsäuremethylester in 25 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (EDELEANO, *B.* 20, 620). Man giefst das Gemisch in Eiswasser und löst den Niederschlag in 33,3 g heifsem Alkohol (von 90%). Beim Erkalten krystallisirt der Methylester der p-Nitrosäure aus. Das Filtrat wird verdunstet und der Rückstand mit heifsem Ligroïn ausgezogen. Man verdampft die Ligroïnlösung, übergiefst den Rückstand (1 Thl.) mit 4 Thln. H_2O, hierauf sehr vorsichtig, mit 7 Thln. Vitriolöl und dann mit 1 Thl. Eisessig. Man erwärmt gelinde auf dem Wasserbade und fällt schliefslich mit Wasser. — Schmelzp.: 164—165°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroïn. Wird von $KMnO_4$ zu o-Nitrobenzoësäure oxydirt.

b. p-Nitrosäure. *Bildung.* Siehe die o-Nitrosäure (EDELEANO, *B.* 20, 620). Man übergiefst 1 Thl. des Methylesters mit 3 Thln. H_2O, fügt 9 Thle. Vitriolöl hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade und fällt dann mit Wasser. — Rhomben (aus Eisessig). Schmelzp.: 208°. Sehr wenig oder gar nicht löslich in kalten Lösungsmitteln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol oder Eisessig. Wird von $KMnO_4$ zu p-Nitrobenzoësäure oxydirt. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Methylester $C_{11}H_{11}NO_4 = C_{10}H_8NO_4.CH_3$. Rechteckige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115° (ED.).

5. **Phenylisocrotonsäure** (β-Benzalpropionsäure) $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Bernsteinsäureanhydrid und Natriumsuccinat (PERKIN, *J.* 1877, 790). $C_7H_6O + C_4H_4O_3 = C_{10}H_{10}O_2 + CO_2$. — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch gleicher Moleküle Benzaldehyd, Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid 3—4 Stunden lang auf 125—130°, löst dann die Masse in siedendem Wasser und schüttelt die wässerige Lösung mit Aether, welcher Phenylisocrotonsäure und Phenylparakonsäure aufnimmt. Diese beiden Säuren werden durch CS_2 getrennt, in welchem sich nur Phenylisocrotonsäure löst. In der wässerigen Schicht bleibt dann noch Phenylparakonsäure gelöst (JAYNE, *A.* 216, 100). Diese zerfällt, bei der Destillation, zum gröfsten Theile in CO_2 und Phenylisocrotonsäure (J., *A.* 216, 113). Man behandelt das Destillat mit Soda, reinigt es durch Schütteln mit Aether und fällt dann die Sodalösung durch

HCl. Die gefällte Säure wird aus CS_2 umkrystallisirt (H. ERDMANN, *A.* 227, 258). — Lange, dünne Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 83—84° (P.); 86° (J.). Destillirt fast unzersetzt bei 302°. Zerfällt aber beim Sieden, für sich, in Wasser und α-Naphtol. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, leicht in CS_2, sehr leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom und mit HBr, schwer mit Wasserstoff. Wandelt sich bei kurzem Erwärmen mit Schwefelsäure (gleiche Volume H_2SO_4 und H_2O) in das isomere Anhydrid der Phenyloxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3$ um, während bei längerem Kochen die Säure $C_{20}H_{20}O_4$ entsteht. Liefert mit koncentrirter Salpetersäure Phenylnitroäthylen $C_6H_5.CH:CH(NO_2)$.

Salze: JAYNE. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Scheidet sich beim Verdampfen der Lösung gummiartig ab, krystallisirt aber bei freiwilligem Verdunsten in langen Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Trocknen bei 100°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$ (P.).

Phenyl-α-Anilidoisocrotonsäure $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(NH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus dem Nitril der Phenyl-α-Oxycrotonsäure und Anilin (PEINE, *B.* 17, 2116). — Feine, mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 154°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, etwas schwerer in Benzol. Löslich in Alkalien und Säuren. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°).

Amid $C_{16}H_{16}N_2O = C_{16}H_{14}NO.NH_2$. *Bildung.* Beim Auflösen des Nitrils in Vitriolöl und Fällen der Lösung mit Wasser (PEINE, *B.* 17, 2116). — Dünne Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 171°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Nitril $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(NH.C_6H_5).CN$. *Bildung.* Bei kurzem Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Nitrils der Phenyl-α-Oxycrotonsäure $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CN$ mit Anilin (PEINE, *B.* 17, 2115). — Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Säure $C_{20}H_{20}O_4$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben dem Anhydrid der Phenyloxybuttersäure, bei 12stündigem Kochen von 10 g Phenylisocrotonsäure mit 40 ccm Wasser und 20 ccm Vitriolöl (H. ERDMANN, *A.* 227, 258). $2C_{10}H_{10}O_2 = C_{20}H_{20}O_4$. Entsteht, neben dem Anhydrid der Phenyloxybuttersäure, beim Kochen von Phenylparakonsäure $C_{11}H_{10}O_4$ mit verdünnter H_2SO_4 (ERDMANN, *A.* 228, 177). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Aceton). Schmelzp.: 179°. Schwer löslich in Wasser, CS_2 und Aether, leicht in Alkohol. Nimmt kein Brom auf. — Das Calciumsalz ist amorph, leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{20}H_{18}O_4$. Gelblicher Niederschlag, mäfsig löslich in heifsem Wasser.

6. **Methylatropasäure** $CH_3.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Bei 50stündigem Erhitzen auf 110° von 52g α-toluylsaurem Natrium mit 20 g Paraldehyd und 100 g Essigsäureanhydrid (OGLIALORO, *G.* 15, 514). Man kocht das Produkt mit Wasser, lässt erkalten und filtrirt. Das Ungelöste wird mit Soda behandelt, die filtrirte Sodalösung mit Aether ausgeschüttelt und dann mit HCl gefällt. — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 135°. Wenig löslich in kaltem Wasser.

7. o-**Hydrindonaphtencarbonsäure** $C_6H_4\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Destillation von o-Hydrindonaphtendicarbonsäure (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 125). $C_6H_4\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle C(CO_2H)_2 = C_{10}H_{10}O_2 + CO_2$. — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 1 Thl. (2 Atomen) Natrium in 8 Thln. absolutem Alkohol mit 3 Thln. absolutem Aether, dann mit (1 Mol.) Acetessigsäureäthylester und hierauf mit (1 Mol.) ω_2-Dibrom-o-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$, gelöst in der fünffachen Menge absoluten Aethers. Man lässt einige Stunden stehen, destillirt dann den Aether ab und kocht den Rückstand 1 Stunde lang mit alkoholischem Kali. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand durch verdünnte H_2SO_4 zerlegt und die freie Säure aus Wasser umkrystallisirt (SCHERKS, *B.* 18, 378). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 130°. Destillirt unzersetzt. Löslich in 120 Thln. kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung, die Säure $C_9H_6O_5$ und etwas Phtalsäure.

3. Säuren $C_{11}H_{12}O_2$.

1. **Phenylangelikasäure** $C_6H_5.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Bittermandelöl und Butyrylchlorid $C_4H_7O.Cl$ bei 120—130° (FITTIG, BIEBER, *A.* 153, 364). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 81°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in kaltem Ligroïn. Wird von Chromsäuregemisch zu Bittermandelöl und Benzoësäure oxydirt. — $Ca.\bar{A}$. Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Wahrscheinlich ist mit obiger Säure identisch die Phenylangelikasäure, welche, neben Benzylbuttersäurebenzylester, bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylbutyrat entsteht (CONRAD, HODGKINSON, *A.* 193, 319). Sie schmilzt bei 82°, löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol.

Aethylcarbostyril $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{C_4H_6}_{NH}\rangle CO$ — s. Aethylchinon.

Eine dritte Phenylangelikasäure entsteht beim Kochen von Benzaldehyd mit Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat (PERKIN, *J.* 1877, 789) oder bei 60stündigem Erhitzen eines Gemenges von Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumbutyrat auf 100° (SLOCUM, *A.* 227, 53). Erhitzt man höher, so entsteht daneben Zimmtsäure. Auch diese Säure müsste mit der Säure aus Bittermandelöl und Butyrylchlorid identisch sein. — Die Säure schmilzt bei 104°. Sie löst sich leicht in Alkohol und heifsem Ligroïn, wenig in kaltem Ligroïn und in Wasser. — Ag.Ā.

Chlorid $C_{11}H_{11}O.Cl$. Oelig.

Amid $C_{11}H_{13}NO = C_{11}H_{11}O.NH_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128° (PERKIN). Leicht löslich in Alkohol, wenig in kochendem Wasser.

2. **Cinnamenylpropionsäure** (Hydrocinnamenylakrylsäure) $C_6H_5.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Cinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{10}O_2$ und Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Flüssig. Verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit rauchender Bromwasserstoffsäure. Wird nicht von Natriumamalgam, aber von HJ in eine Säure $C_{11}H_{14}O_2$ übergeführt (BAEYER, JACKSON, *B.* 13, 122). — Ag.Ā. Weifser Niederschlag.

o-**Amidocinnamenylpropionsäure** $C_{11}H_{13}NO_2 + H_2O = NH_2.C_6H_4.CH:CH.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei 3—4tägigem Behandeln einer Lösung von o-amidocinnamenylakrylsaurem Alkali in (50 Thln.) Wasser mit (5procentigem) Natriumamalgam, wobei die Lösung, durch H_2SO_4, annähernd neutral zu halten ist (DIEHL, EINHORN, *B.* 20, 378). — Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Lösungsmitteln; scheidet sich aus ihnen meist ölig aus. Die ätherische Lösung fluorescirt grün. Beim Behandeln mit $KMnO_4$ entsteht Benzaldehyd. Nimmt direkt kein Wasserstoff auf, wohl aber (2 Atome) Brom, und behandelt man das Bromadditionsprodukt mit Natriumamalgam, so resultirt o-Amidophenylvaleriansäure $C_{11}H_{13}(NH_2)O_2$.

3. **α-Methylhydrindonaphten-β-Carbonsäure** $C_6H_4\langle{}^{CH(CH_3)}_{CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Methylindonaphten-β-Carbonsäure $C_{11}H_{10}O_2$ mit Natriumamalgam (ROSER, *B.* 50, 1575). — Schmelzp.: 76°

4. **Säure** $C_6H_5.CH:CH.CH(CH_3).CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen der Säure $C_6H_5.CHBr.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$ mit Wasser (PENFIELD, *A.* 216, 123). — Blätter (aus Wasser).

4. Säuren $C_{12}H_{14}O_2$.

1. **Cumenylakrylsäure** (Cuminalessigsäure) $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 150—160° von 1 Thl. Cuminaldehyd mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und $^1/_2$ Thl. Natriumacetat (PERKIN, *Soc.* 31, 388). WIDMAN (*B.* 19, 255) wendet 1 Thl. Cuminaldehyd, $1^1/_2$ Thle. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat an und krystallisirt die gebildete Säure aus Benzol um. — Nadeln. Schmelzp.: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol und kochendem Eisessig, wenig in kochendem Wasser. Zerfällt bei Siedehitze unter Abgabe von CO_2. Wird von Natriumamalgam in Cumenylpropionsäure $C_{12}H_{16}O_2$ übergeführt. Liefert mit kalter, rauchender Salpetersäure o-Nitrocumenylakrylsäure, o-Nitro-p-Propylbenzoësäure und p-Nitrozimmtsäure. — Ca.$Ā_2$. Schwer löslich in kochendem Wasser. — Sr.$Ā_2$ + $2H_2O$. Wenig löslicher Niederschlag. — Ag.Ā.

Chlorid $C_{12}H_{13}O.Cl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 25° (PERKIN).

Amid $C_{12}H_{13}O.NH_2$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186° (PERKIN).

Nitrocumenylakrylsäuren $C_{12}H_{13}NO_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$. a. o-Nitrosäure. *Bildung.* Entsteht, neben p-Nitrozimmtsäure, beim Eintragen von 1 Thl. Cumenylakrylsäure in 20 Thle. eiskalte, rauchende Salpetersäure (EINHORN, HESS, *B.* 17, 2016; WIDMAN, *B.* 17, 2283). Man lässt einige Zeit bei 0° stehen, giefst dann in Wasser und behandelt den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol, welcher p-Nitrozimmtsäure ungelöst lässt. Man reinigt die Nitrocumenylakrylsäure durch Darstellung des Baryumsalzes. WIDMAN (*B.* 19, 258) verwendet auf 1 Thl. Cumenylakrylsäure 10 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48), fällt mit Eiswasser und kocht den gebildeten Niederschlag wiederholt mit Benzol aus, wobei p-Nitrozimmtsäure ungelöst bleibt. — Glänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$,

Benzol und Eisessig, schwer in heifsem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Giebt mit $KMnO_4$ o-Nitrocuminaldehyd $C_{10}H_{11}(NO_2)O$. — Das Baryumsalz krystallisirt in langen Nadeln.

Der **Methylester** krystallisirt in Nadeln (E., H.). — Der **Aethylester** ist flüssig (WIDMAN).

b. m-Nitrosäure. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 170—175° von 4 Thln. m-Nitrocuminol mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat (WIDMAN, *B.* 19, 413). Man übergiefst das Produkt mit Wasser und Alkohol, verdunstet das Gemenge, löst den Rückstand in Kalilauge, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt dann die kalische Lösung durch HCl. — Längliche, schiefwinkelige Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 141°. Aeufserst löslich in Alkohol und Aether, leicht in warmem Benzol, unlöslich in Ligroïn. — Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Platte Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A}$ (bei 100°). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Dünne, vierseitige, seideglänzende Blätter. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 1900 Thln. kalten Wassers.

Aethylester $C_{14}H_{17}NO_4 = C_{12}H_{12}NO_4.C_2H_5$. Glänzende, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 58—59° (WIDMAN, *B.* 19, 414). Leicht löslich in Alkohol.

Amidocumenylakrylsäuren $C_{12}H_{15}NO_2 = C_3H_7.C_6H_3(NH_2).C_2H_2.CO_2H$. a. o-Säure. *Bildung.* Beim Eintragen von 7,5 Thln. krystallisirtem Eisenvitriol in eine Lösung von 1 Thl. o-Nitrocumenylakrylsäure in überschüssigem, verdünntem Ammoniak (WIDMAN, *B.* 19, 262). Man erwärmt einige Zeit und fällt dann die filtrirte Lösung mit Essigsäure. — Lange, gelbe, starkglänzende, platte Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 165°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer lölich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Die Lösungen fluoresciren stark blaugrün. Wird von Natriumamalgam in o-Amidocumenylpropionsäure $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3(NH_2).C_2H_4.CO_2H$ übergeführt. Geht, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser, in α-Oxycumochinolin (s. u.) über. — $C_{12}H_{15}NO_2.HCl + 3H_2O$. Nadeln. Verliert über H_2SO_4, im Vakuum, ein Molekül Wasser. Schwer löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{14}H_{17}NO_3 = C_3H_7.C_6H_3(NH.C_2H_3O).C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Amidocumenylakrylsäure und Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 19, 263). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 220°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

Anhydrid (Cumostyril, α-Oxycumochinolin) $C_{12}H_{13}NO = (CH_3)_2.\frac{CH:CH.C.CH.CH}{CH.\dot{C}:CH.\dot{C}.N.\dot{C}.OH}$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Amidocumenylakrylsäure mit salzsäurehaltigem Wasser (WIDMAN, *B.* 19, 264). — Feine, lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168—169°. Schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Salzsäure. Wird aus der Lösung in Natron durch CO_2 gefällt. Liefert mit PCl_5 α-Chlorcumochinolin $C_{12}H_{12}ClN$. Bleibt beim Kochen mit einem Gemisch aus Kali, Holzgeist und CH_3J unverändert.

b. m-Säure. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen einer Lösung von 39 g krystallisirtem Eisenvitriol in eine Lösung von 5 g m-Nitrocumenylakrylsäure in 250 g H_2O und überschüssigem Ammoniak (WIDMAN, *B.* 19, 415). Man fällt die filtrirte Lösung mit Essigsäure. Die meiste Amidocumenylakrylsäure fällt hierbei aus, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der Lösung mit Aether. — Durchsichtige, glänzende, sechseckige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 165°. Sehr schwer löslich in Aether und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. — $C_{12}H_{15}NO_2.HCl$. Glasglänzende, platte Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $(C_{12}H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen oder platte Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $(C_{12}H_{15}NO_2)_2.H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Schwer löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{14}H_{17}NO_3 = C_{12}H_{13}O_2.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von 2 Thln. Amidocumenylakrylsäure mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 19, 416). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in Alkohol.

Diacetylderivat $C_{16}H_{19}NO_4 = C_{12}H_{13}O_2.N(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Amidocumenylakrylsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 19, 417). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

2. **p-Propylzimmtsäure** $CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. **o-Nitro-p-Propylzimmtsäure** $C_{12}H_{13}NO_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H(CH:NO_2:C_3H_7 = 1:2:4)$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitrocumenylakrylsäure, beim Behandeln von Cumenylakrylsäure mit rauchender Salpetersäure (WIDMAN, *B.* 19, 273). Die Mutterlaugen von der Darstellung der o-Nitrocumenylakrylsäure werden stark koncentrirt und dann abgekühlt. Das

ausgeschiedene Produkt wird wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. — Ballenförmig vereinigte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 122—123°. Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in siedendem Alkohol oder Benzol. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit verdünnter HCl. Wird von ammoniakalischer Eisenvitriollösung zu Cumenylamidoakrylsäure reducirt. Liefert mit alkalischer Chamäleonlösung o-Nitro-p-Oxypropylbenzoësäure, o-Nitrocuminsäure und o-Nitro-p-Propylbenzoësäure.

o-Amido-p-Propylzimmtsäure $C_{12}H_{15}NO_2 = CH_3.CH_2.CH_2.C_6H_3(NH_2).CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitro-p-Propylbenzoësäure mit NH_3 und $FeSO_4$ (WIDMAN, *B.* 19, 277). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. Die ammoniakalische Lösung fluorescirt blaugrün. Liefert bei längerem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure einen bei 161—162° schmelzenden Körper $C_{12}H_{13}NO$ (?).

3. **α-Propylzimmtsäure** $C_6H_5.CH:C(C_3H_7).CO_2H$- **α-Propyl-β-Chlorzimmtsäure** $C_{12}H_{13}ClO_2 = C_6H_5.CCl:C(C_3H_7).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht, neben etwas freier Propylchlorzimmtsäure, beim allmählichen Eintragen von 18 g PCl_5 in ein Gemisch aus 10 g Propylbenzoylessigester $C_6H_5.CO.CH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$ und 35 g $POCl_3$ (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 162). — Trikline (HAUSHOFER, *Soc.* 49, 163) Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 121°. Sublimirt in langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Essigsäure, schwer in kaltem Ligroïn. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_{14}H_{17}ClO_2 = C_{12}H_{12}ClO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 247—249° bei 300 mm (PERKIN, CALMAN).

5. Cumenylcrotonsäure $C_{13}H_{16}O_2 = C_3H_7.C_6H_4.CH:C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus Cuminaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Ligroïn. — Ag.Ā.

6. Säuren $C_{14}H_{18}O_2$.

1. **Cumenylangelikasäure** $C_3H_7.C_6H_4.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Cuminaldehyd, Buttersäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123°.

2. **Urushinsäure.** *Vorkommen.* Bildet den Hauptbestandtheil des „Urushi", eines Milchsaftes, welcher durch Einschnitte in den Stamm von Rhus vernicifera (Japan) gewonnen wird und zur Darstellung von Firniss (Lack) dient (YOSHIDA, *Soc.* 43, 475). Daneben ist im Urushi Gummi (Arabinsäure) enthalten. — *Darstellung.* Man behandelt das Urushi mit absolutem Alkohol und verdunstet die filtrirte Lösung. — Zähe Masse. Spec. Gew. = 0,9851 bei 23°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Aether und CS_2, weniger leicht in Fuselöl und Ligroïn. Zersetzt sich oberhalb 200°. Wird von CrO_3 (und Schwefelsäure) in Oxyurushinsäure $C_{14}H_{18}O_3$ umgewandelt, die auch beim Eintrocknen des rohen Urushi an der Luft entsteht und ein bräunliches, unlösliches Pulver bildet. Das rasche Eintrocknen (Firnissbildung) des Urushi erfolgt durch die Wirkung eines im Urushi enthaltenen Fermentes (von der Zusammensetzung der Albuminate, nur stickstoffärmer) auf die Urushinsäure, welche dabei, unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, in Oxyurushinsäure übergeht. Chlor und Brom wirken substituirend auf Urushinsäure; ebenso Salpetersäure. Wandelt sich beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure in eine isomere Säure um, die bräunlich und fest ist und von Salpetersäure nicht angegriffen wird. — Die Salze der Urushinsäure sind unlöslich in Wasser. — $Pb(C_{14}H_{17}O_2)_2$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat. Schmilzt bei 110—115°. — $Fe(C_{14}H_{17}O_2)_3 + 9C_{14}H_{18}O_2 + 2H_2O$ und $Fe(C_{14}H_{17}O_2)_3 + 3C_{14}H_{18}O_2$ entstehen durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Eisenchlorid. Es sind tiefschwarze Niederschläge, die bei 105—110° schmelzen.

Hexabromurushinsäure $C_{14}H_{12}Br_6O_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine Lösung von Urushinsäure in CS_2 mit überschüssigem Brom (YOSHIDA, *Soc.* 43, 478). — Dunkle, halbflüssige Masse.

Dinitrourushinsäure $C_{14}H_{16}(NO_2)_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Urushinsäure mit HNO_3 in der Kälte (YOSHIDA). — Hellgelb. Löslich in Benzol, Aether und CS_2. Die Salze lösen sich in Alkohol. — $Fe(C_{14}H_{15}N_2O_6)_3$.

7. Säuren $C_{20}H_{30}O_2$.

1. **Copaivasäure.** *Vorkommen.* Im Copaivabalsam. — *Darstellung.* Man schüttelt

Copaivabalsam mit $^1/_6$—$^1/_{10}$ Vol. einer koncentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak und fällt die wässerige Lösung mit Essigsäure (FLÜCKIGER, *J.* 1867, 727). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol. Einbasische Säure.

Salze: H. ROSE, *A.* 13, 177; 40, 310. — $Ca(C_{20}H_{29}O_2)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit NH_3 und $CaCl_2$. — $Pb.\bar{A}_2$ und $Ag.\bar{A}$ sind krystallinische Niederschläge.

2. **Dextropimarsäure.** Im Galipot sind drei verschiedene Säuren enthalten (CAILLOT, *Bl.* 21, 387; VESTERBERG, *B.* 18, 3331; vgl. LAURENT, *A.* 34, 272; DUVERNOY, *A.* 148, 144; SIEWERT, *J.* 1859, 510; BRUYLANTS, *B.* 11, 448; HALLER, *B.* 18, 2167). Man behandelt zerriebenes Gallipot wiederholt mit Alkohol von 70% in der Kälte und dann einmal mit Alkohol von 80%, um amorphe Beimengungen zu entfernen. Dann trägt man die abgepresste und gepulverte Masse möglichst rasch in, auf 60° erwärmten, Alkohol (von 85%) ein und kühlt die filtrirte Lösung ab. Die ausgeschiedene Säure wird in warmer Natronlauge (von 3%) gelöst, das erhaltene Natriumsalz aus Wasser umkrystallisirt und durch HCl zerlegt, die freie Säure krystallisirt man wiederholt aus Eisessig um (VESTERBERG, *B.* 19, 2167). — Grofse rhombische (?) (BRÖGGER, *B.* 19, 2168) Blättchen oder Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210—211°. Eine bei 15° gesättigte Lösung in Alkohol (von 98°) hält 3,8% Säure und ist rechtsdrehend ($\alpha_D = 72,5°$). Unlöslich in Wasser, löst sich in Aether leichter als in Alkohol. Schwer löslich in heifsem Ammoniak, leicht in heifser Natronlauge. Destillirt im Vakuum fast unzersetzt. Wird durch Salzsäure in eine isomere Modifikation umgewandelt (?). Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Ziemlich schwer löslich in heifsem Ligroïn. Liefert, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Colophenhydrür $C_{20}H_{34}$. — Salze: VESTERBERG, *B.* 19, 2169. — Die ätherische Lösung der Säure scheidet, beim Schütteln mit NH_3, feine Nadeln des Ammoniaksalzes ab (charakt.). Das sehr unbeständige Ammoniaksalz ist in Ammoniak sehr schwer löslich (Unterschied von β-Pimarsäure). Es löst sich, wie alle Alkalisalze, leicht in Alkohol. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$ (?). Wird durch Lösen der Säure in heifser, 1procentiger Natronlauge in perlmutterglänzenden Blättern erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol (von 80%) gewinnt man es in feinen Nadeln, die $5H_2O$ enthalten. Schwer löslich in kaltem Wasser, unter theilweiser Zersetzung. Wird aus der wässerigen Lösung durch NaCl oder Natron gefällt. Die wässerige Lösung wird durch CO_2 zerlegt. — $K.\bar{A}$ (bei 100°). Sehr feine Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Gleicht dem Baryumsalze. — $Ba.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Feine Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Beim Versetzen einer kochenden, 2procentigen Lösung des Natriumsalzes in Alkohol (von 70%) mit der Lösung von $AgNO_3$ in Alkohol (von 70%) entsteht ein amorpher Niederschlag, der sich bald in kleine Prismen umwandelt. Unlöslich in Wasser.

Nach LIEBERMANN (*B.* 17, 1885) ist Pimarsäure identisch mit Abiëtinsäure $C_{44}H_{64}O_5$.

Methylester $C_{21}H_{32}O_2 = C_{20}H_{29}O_2.CH_3$. *Bildung.* Man erhitzt das Silbersalz mit CH_3J, verdunstet das überschüssige Methyljodid, zieht den Rückstand mit heifsem Alkohol aus, lässt erkalten und krystallisirt das Ausgeschiedene aus verdünntem Alkohol um (VESTERBERG, *B.* 19, 2171). — Lange Prismen. Schmelzp.: 69°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{22}H_{34}O_2 = C_{20}H_{29}O_2.C_2H_5$. Sehr lange, platte Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 52° (V.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Sehr beständig.

Chlorid $C_{20}H_{29}O.Cl$. *Darstellung.* Man trägt (1 Mol.) PCl_5 in eine Lösung von Dextropimarsäure in CS_2 ein, verdunstet die Lösung, bei gelinder Wärme, unter vermindertem Druck und presst den Rückstand ab (VESTERBERG). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 64—66°. Sehr leicht löslich in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

3. **Sylvinsäure.** *Vorkommen.* In kleiner Menge im Fichtenharz (MALY, A. 161, 116). — *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Abiëtinsäure $C_{44}H_{64}O_5$ mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäuregas (MALY, *J.* 1861, 391). Bei der Destillation von Pimarsäure im Vakuum (DUVERNOY, *A.* 148, 147; LAURENT, *J.* 1847/48, 573). Nach CAILLIOT (*Bl.* 21, 389) ist Pyromarsäure identisch mit dem Destillationsprodukt der Pimarsäure. Eine direkt aus Colophonium bereitete Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ hat SIEWERT (J. 1859, 509) genauer untersucht; ihrer Darstellungsart nach dürfte sie wesentlich aus Abiëtinsäure $C_{44}H_{64}O_5$ bestanden haben. — Sylvinsäure krystallisirt in Tafeln oder Blättchen. Schmelzp.: 162°; (SIEWERT); 145° (CAILLIOT); 129° (DUVERNOY). Nach LIEBERMANN (*B.* 17, 1885) ist Sylvinsäure verschieden von Pimarsäure, verhält sich aber wie diese Säure gegen HJ. Sie erweicht bei 145° und schmilzt bei 161—162° (HALLER, *B.* 18, 2166). Links drehend, für die Lösung in Alkohol ist $[\alpha]_D = -53°$ (HALLER).

C. Säuren $C_nH_{2n-12}O_2$.

Diese Säuren lassen sich aus den Aldehyden $C_nH_{2n-10}O$ ebenso darstellen wie die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ aus den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$ (PERKIN). $C_9H_8O + (C_2H_3O)_2O = C_{11}H_{10}O_2 + C_2H_4O_2$.

Die Bildungsweisen der Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2$: 1. $C_6H_5.CH:CBr.CO_2H - HBr = C_6H_5.C \vdots C.CO_2H$. — 2. $C_6H_5.C \vdots CNa + CO_2 = C_6H_5.C \vdots C.CO_2Na$ werden sich jedenfalls auch auf Homologe anwenden lassen.

Die Säuren $C_nH_{2n-12}O_2$ nehmen direkt Wasserstoff und Brom auf: die Phenylpropiolsäure je 4 Atome, während Cinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{10}O_2$ sich nur mit H_2 verbindet.

1. Phenylpropiolsäure $C_9H_6O_2 = C_6H_5.C \vdots C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von β-Bromstyrol C_8H_7Br mit Natrium und Kohlensäure: $C_8H_7Br + Na_2 + CO_2 = C_9H_5O_2.Na + NaCl + H_2$; beim Kochen von α-Phenylbromakrylsäure $C_9H_7BrO_2$ mit alkoholischem Kali; bei der Einwirkung von CO_2 auf Natriumacetenylbenzol C_8H_5Na (GLASER, *A.* 154, 140). Aus α-Chlorstyrol $C_6H_5.CCl:CH_2$ mit CO_2 und Natrium (ERLENMEYER, *B.* 16, 152). Aus β-Phenylbromakrylsäure und alkoholischem Kali (BARISCH, *J. pr.* [2] 20, 180). — *Darstellung.* Phenyldibrompropionsäueäthylester $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2.C_2H_5$ wird in (genau 3 Mol.) alkoholisches Kali eingetragen, das Gemisch 6—8 Stunden lang am Kühler gekocht, dann der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit verdünntem H_2SO_4 versetzt. Die ausgeschiedene Phenylpropiolsäure löst man in Soda, fällt mit H_2SO_4 aus und krystallisirt die freie Säure aus Wasser um (PERKIN, *Soc.* 45, 172). — Trimetrische Prismen. Schmilzt bei 136—137°. Schmilzt unter Wasser bei etwa 80°. Sublimirbar. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 365. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, oder beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in CO_2 und Acetenylbenzol C_8H_6. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure oxydirt. Mit Natriumamalgam entsteht Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$. Verbindet sich mit höchst koncentrirter Bromwasserstoffsäure sofort zu Poly-β-Bromzimmtsäure $(C_9H_7BrO_2)_2$. Verbindet sich direkt mit 4 Atomen Brom zu $C_9H_6Br_4O_2$. Der Aethylester löst sich in Vitriolöl; aus dieser Lösung wird durch Eis Benzoylessigsäureester $C_9H_7O_3.C_2H_5$ gefällt. — K.Ā (GL.). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ (GL.) Breite Blätter. Entsteht bei niederer Temperatur. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt das Salz mit $2H_2O$ in Nadeln. Aus heifsen Lösungen scheidet es sich mit $^1/_2H_2O$ in quadratischen Tafeln ab. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, blaue, rhombische Blättchen (aus Wasser). Verliert schon bei 80—90° Kohlensäure. — Ag.Ā.

Aethylester $C_{11}H_{10}O_2 = C_9H_5O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (PERRIN, *Soc.* 45, 174). — Flüssig. Destillirt, bei raschem Erhitzen, fast unzersetzt bei 260—270°.

Nitrophenylpropiolsäuren $C_9H_5NO_4 = C_6H_4(NO_2).C \vdots C.CO_2H$. a. o-Säure. *Darstellung.* Man lässt die Lösung von o-Nitrophenyldibrompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$ in überschüssiger Natronlauge einige Zeit stehen und fällt dann mit HCl (BAEYER, *B.* 13, 2258). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Zersetzt sich plötzlich bei 155—156°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in $CHCl_3$, fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn (C. MÜLLER, *A.* 212, 142). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und o-Nitrophenylacetylen und mit Alkalien oder Erden in CO_2 und Isatin $C_8H_5NO_2$. Wandelt sich, mit Vitriolöl in Berührung, in die isomere Isatogensäure um. Aus o-Nitrophenylpropiolsäure und Indoxyl oder Indoxylsäure entsteht durch H_2SO_4 Indoïn und durch Soda Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Schwefelammonium reducirt den o-Nitrophenylpropiolsäureester zu Indoxylsäureester. Wird von H_2S oder $FeSO_4$, aber nicht von Sn und HCl, in Indigblau übergeführt. Auch beim Erwärmen mit Alkalien und Traubenzucker entsteht Indigblau. Wird von einem Gemenge von $FeSO_4$ und NH_3 zu Amidophenylpropiolsäure und γ-Oxycarbostyril reducirt. — Die Alkalisalze krystallisiren schlecht; sie lösen sich leicht in Wasser, schwer in überschüssiger Alkalilauge. — Die Salze der Erden sind schwerer löslich und lassen sich aus Wasser umkrystallisiren. — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der beim Erhitzen sehr heftig explodirt.

Aethylester $C_9H_4NO_4.C_2H_5$. Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 60—61° (B.).

Isatogensäure $C_9H_5NO_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.C.CO_2H \\ N{<}\overset{\vert}{O}\end{matrix}\right.$. *Bildung.* o-Nitrophenolpropiolsäureester wandelt sich, beim Schütteln mit Vitriolöl, in den isomeren Isatogensäureester um, und auch die freie Nitrophenolpropiolsäure erleidet durch H_2SO_4 eine gleiche Umwandlung (BAEYER, *B.* 14, 1741). — Die freie Isatogensäure ist äufserst unbeständig;

versetzt man ihre Lösung in H_2SO_4 mit Wasser, so finden sich darin nach einiger Zeit reichliche Mengen von Isatin $C_8H_5NO_2$ ($=C_9H_5NO_4 - CO_2$). Wird zu der Lösung von Isatogensäure in H_2SO_4 Eisenvitriol gefügt, so werden CO_2 und Indoïn gebildet. Reduktionsmittel führen den Isatogensäureester in Indoxylsäureester über. Liefert, beim Kochen mit $NH_4.HSO_3$, isatogenschweflige Säure.

Aethylester $C_{11}H_9NO_4 = C_9H_4.NO_4.C_2H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 115°. Wird von schwachen Reduktionsmitteln, selbst H_2S, in Indoxylsäureester umgewandelt. Beim Behandeln mit einer wässerigen Eisenoxydulsalzlösung wird Indoxanthinsäureester gebildet (BAEYER, *B.* 15, 780) Löst sich in Barytwasser; die Lösung scheidet bald $BaCO_3$ ab und hält dann eine ölige, in Wasser leicht lösliche Säure (Azophenylglyoxylsäure?). Bleibt die Lösung in Barytwasser längere Zeit stehen, so verschwindet diese ölige Säure, und die Lösung hält dann o-Azobenzoësäure. Mit Soda liefert der Ester o-Azobenzoësäure und Isatin (BAEYER, *B.* 15, 55). Liefert, beim Kochen mit Alkalidisulfitlösung, eine Sulfitverbindung, welche von Reduktionsmiteln in Indoxylsäureäthylester übergeführt wird.

Indoïn $C_{32}H_{20}N_4O_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von o-Nitrophenylpropiolsäure in H_2SO_4 mit Eisenvitriol. Man versetzt die Lösung mit Wasser, behandelt den Niederschlag erst mit Alkohol und dann mit $CHCl_3$. Indoïn wird auch sofort gebildet, wenn eine Lösung von Indoxyl C_8H_7NO oder Indoxylsäure in H_2SO_4 mit o-Nitrophenylpropiolsäure zusammengebracht wird (BAEYER, *B.* 14, 1742). Entsteht auch beim Behandeln von Dinitrodiphenyldiacetylen $C_6H_4(NO_2).C \vdots C.C \vdots C.C_6H_4(NO_2)$ oder des isomeren Diisatogen $C_{16}H_8N_2O_4$ mit Eisenvitriol und koncentrirter Schwefelsäure (BAEYER, *B.* 15, 52). Beim Behandeln von Isatogenschwefliger Säure mit Vitriolöl (BAEYER, *B.* 15, 56). — Dem Indigo ähnliche Masse. Löst sich in kaltem Vitriolöl mit blauer Farbe und liefert beim Erhitzen nur schwierig eine Sulfonsäure. Löslich mit blauer Farbe in kaltem Anilin und in wässeriger, schwefliger Säure. Verbindet sich mit SO_2. Giebt mit alkalischen Reduktionsmitteln eine Küpe.

Indoxylsäure $C_9H_7NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\NH\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Indoxylsäureester entsteht bei der Reduktion von Isatogensäureester oder beim Behandeln von o-Nitrophenylpropiolsäureester mit Schwefelammonium (BAEYER, *B.* 14, 1742). Um die freie Säure zu erhalten, trägt man 1 Thl. des Aethylesters langsam in (4 Thle.) Natron ein, das mit wenig Wasser versetzt und auf 170—180° erhitzt ist. Während des Abkühlens giebt man Wasser bis zur Bildung eines dünnen Breies hinzu und trägt diesen in einen großen Ueberschuss verdünnter und stark abgekühlter Schwefelsäure ein (FORRER, *B.* 17, 976). — Krystallinischer Niederschlag, in Wasser schwer löslich. Sublimirt bei 122—123° unter starker Gasentwicklung. Wird von Oxydationsmitteln glatt in Indigblau übergeführt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Indoxyl.

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_3 = C_9H_6NO_3.C_2H_5$. Farblose, dicke Prismen. Schmelzp.: 120—121° (BAEYER). Phenolartig. Unzersetzt löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Liefert beim schnellen Erhitzen etwas Indigblau. Geht beim Erwärmen mit Vitriolöl glatt in Indigosulfonsäure über. Die essigsaure Lösung giebt auf Zusatz von Natriumnitrit drei in Alkalien unlösliche Körper, von denen der eine bei 120°, der andere unter Zersetzung bei 143° schmilzt. Das Hauptprodukt $C_{22}H_{18}N_4O_8$ (?) ist gelblich, krystallinisch, sehr schwer löslich und schmilzt bei 172° unter Zersetzung (BAEYER, *B.* 15, 782). Indoxylsäureester wird von Eisenchlorid zu Indoxanthinsäureester oxydirt. Mit Chromsäuregemisch entsteht zunächst Indoxanthinsäureester und dann Oxalylanthraniläthylestersäure $CO_2H.C_6H_4$:$NH.CO.CO_2.C_2H_5$. Saure Oxydationsmittel erzeugen ausserdem Indoxanthidsäureester $C_{22}H_{20}N_2O_6$.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{11}NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OC_2H_5)\\NH\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$. Der Aethylester entsteht durch Behandeln des Kaliumsalzes des Indoxylsäureesters mit Aethyljodid (BAEYER, *B.* 14, 1743). — Die freie Aethersäure, durch Kochen des Aethylesters mit alkoholischem Baryt bereitet, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 160°. Wird in alkalischer Lösung nicht zu Indigblau oxydirt, wohl aber beim Erwärmen mit Salzsäure und Eisenchlorid. Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Indoxyläthyläther. Liefert mit HNO_2 Nitrosoindoxyl. Starke Säure.

Aethylester $C_{13}H_{15}NO_3 = C_9H_5(OC_2H_5)NO_2.C_2H_5$. Große farblose Krystalle. Schmelzp.: 98° (B.). Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure ein (aus Aether) in kurzen Prismen krystallisirendes Nitrosoderivat, das bei 121° schmilzt, sich schwer in Aether löst und von Zinkstaub und Essigsäure gleichzeitig zu Indoxylsäureester und Indoxanthinsäureester reducirt wird (BAEYER, *B.* 15, 781).

Acetindoxylsäureäthylester. *Bildung.* Aus Indoxylsäureester und Essigsäureanhydrid (B.) — Nadeln. Schmelzp.: 138°.

Indoxyl C_8H_7NO — s. Isatin.

Isatogenschweflige Säure. *Bildung.* Man kocht o-Nitrophenylpropiolsäure mit Natriumdisulfitlösung, fällt die schweflige Säure durch Baryumacetat, dann den Baryt durch $(NH_4)_2CO_3$, neutralisirt hierauf mit Essigsäure und fällt mit Bleiessig. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt (BAEYER, *B.* 15, 56). — Gelber Syrup. Wird von Vitriolöl in Indoïn übergeführt. Mit Zinkstaub und NH_3 entsteht Indoxyl.

Indoxanthinsäure $C_9H_7NO_4 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C(OH).CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{11}NO_4 = C_9H_6NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Indoxylsäure- oder Isatogensäureäthylester mit Eisenchlorid (BAEYER, *B.* 15, 775). — *Darstellung.* In ein auf 60° erwärmtes Gemenge von 1 Thl. Indoxylsäureester, 4 Thln. Aceton und dem aus 2 Thln. krystallisirtem Eisenchlorid frisch gefällten Eisenoxydhydrat trägt man die auf 60° erwärmte Lösung von 4 Thln. krystallisirtem Eisenchlorid in 4 Thln. Aceton auf einmal ein. Man giebt dann viel Wasser von 60° hinzu, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit wenig Aether gewaschen und aus Aether umkrystallisirt (B.). — Strohgelbe Nadeln, oder lange, monokline Prismen. Fängt bei 102° an zusammen zu sintern und ist bei 107° geschmolzen. Löslich mit intensiv gelber Farbe, aber ohne Fluorescenz, in Wasser. Zersetzt sich theilweise beim Kochen mit Wasser. Die gelbliche Lösung in Aether fluorescirt schwach grünlich. Wird von Chromsäuregemisch in Oxalylanthraniläthylestersäure übergeführt. HJ, sowie Zinkstaub und Essigsäure, bewirken Rückbildung von Indoxylsäureester. Wässerige Alkalien bewirken totale Zersetzung unter Abscheidung von Anthranilsäure. Koncentrirte Salzsäure scheidet aus der wässrigen Lösung einen gelben, amorphen Niederschlag $C_{22}H_{20}N_2O_7$ (?) aus, der sich in Alkalien mit schmutziggrüner, rasch hellgelb werdender Farbe löst. Säuren fällen aus dieser Lösung indigblaue Flocken (empfindliche Reaktion auf Indoxanthinsäureester).

Nitrosoindoxanthinsäureester $C_{11}H_{10}N_2O_5 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{N(NO)}\rangle C(OH).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man trägt Natriumnitrit in eine wässerige Indoxanthinsäureesterlösung ein, fügt H_2SO_4 hinzu und krystallisirt den bald entstehenden Niederschlag aus Aether um (BAEYER, *B.* 15, 777). — Gelbliche Nadeln oder Tafeln. Schmilzt unter Gasentwickelung bei 113°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Giebt mit Phenol und H_2SO_4 die LIEBERMANN'sche Reaktion. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in Indoxanthinsäureester zurück verwandelt.

b. p-Nitrophenylpropiolsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrophenyldibrompropionsäureäthylester mit (3 Mol.) alkoholischer Kalilauge (C. MÜLLER, *A.* 212, 138; DREWSEN, *A.* 212, 154). — *Darstellung:* PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 441. Man säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 181° (M.), 198° (D.). Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig und Aether, schwer in Benzol, $CHCl_3$ und Wasser, sehr schwer in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, quantitativ in CO_2 und p-Nitrophenylacetylen. Nimmt direkt nur (2 At.) Brom auf. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100°, in CO_2 und p-Nitroacetophenon $C_6H_4(NO_2).CO.CH_3$. Geht beim Erwärmen mit viel Vitriolöl auf 35° in p-Nitrobenzoylessigsäure über. — Das Baryumsalz bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln. — Ag.Ā. Amorphes, gelbliches Pulver, schwer löslich in Wasser. Verpufft heftig beim Erhitzen. Entzündet sich beim Uebergiefsen mit konc. HNO_3 (D.).

Aethylester $C_{11}H_9NO_4 = C_9H_4NO_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (D.). — Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 126°.

o-Amidophenylpropiolsäure $C_9H_7NO_2 = NH_2.C_6H_4.C \vdots C.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Nitrophenylpropiolsäure mit NH_3 und Eisenvitriol (BAEYER, BLOEM, *B.* 15, 2147). — *Darstellung.* Man trägt eine ammoniakalische Lösung von (1 Thl.) o-Nitrophenylpropiolsäure allmählich in eine mit NH_3 übersättigte Lösung von (11 Thln.) Eisenvitriol ein, lässt 1—2 Stunden stehen und übersättigt dann die filtrirte Lösung schwach mit HCl (RICHTER, *B.* 16, 679). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich bei vorsichtigem Erhitzen, bei 123°, unter Entwickelung von CO_2 und Bildung von wenig o-Amidophenylacetylen. Fast unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol. Schwer löslich in Aether; leicht in heifsem Alkohol, fällt aber nicht beim Erkalten aus und wird auch nicht durch Wasser niedergeschlagen. Verdunstet man die alkoholische Lösung, so scheidet sich die Säure roth und verharzt aus. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und a-Amidoacetophenon. Kocht man die Säure kurze Zeit mit Kalilauge und setzt dann HCl hinzu, so färbt sich die Lösung fuchsinroth. Ueberschüssige Salzsäure zerstört die Färbung; durch Alkali wird sie wieder hergestellt. Liefert mit salpetriger Säure Oxycinnolincarbonsäure $C_9H_6N_2O_3$. Liefert beim Kochen mit HCl, HBr oder HJ γ-Chlor-, resp. Brom- oder Jodcarbostyril (C_9H_6JNO). Bildet mit HCl ein in kleinen, glänzenden

Prismen krystallisirendes, äufserst unbeständiges Salz, das durch Wasser in seine Komponenten gespalten wird. Beim Erhitzen des Salzes auf 105° tritt momentane Zerlegung in γ-Chlorcarbostyril und Wasser ein. Auch beim Verdunsten der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich Chlorcarbostyril ab. Durch Erhitzen von o-Amidophenylpropiolsäure mit Vitriolöl auf 145° entsteht γ-Oxycarbostyril $C_9H_7NO_2$; erhitzt man auf 220°, so wird Oxycarbostyrilsulfonsäure gebildet.

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_2 = C_9H_6NO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (BAEYER, BLOEM). — Gelbliche Nadeln (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 55°.

Oxycinnolincarbonsäure $C_9H_6N_2O_3 = C_6H_4\langle{C(OH):C.CO_2H \atop N:N}$. *Bildung.* Durch Behandeln von o-Amidophenylpropiolsäure mit salpetriger Säure (RICHTER, *B.* 16, 680). $NH_2.C_6H_4.C \vdots C.CO_2H + HNO_2 = C_9H_6N_2O_3 + H_2O$. — *Darstellung.* Man löst je 2 g reine o-Amidophenylpropiolsäure in 5—6 g rauchender Salzsäure und 15—20 g warmem Wasser und fügt, nach dem Erkalten, allmählich eine Lösung von 1 Thl. $NaNO_2$ in wenig Wasser hinzu. Sowie völlige Lösung eingetreten ist, giefst man die (nöthigenfalls filtrirte) klare Lösung in 300 Thle. warmes Wasser und erwärmt auf 70°. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Essigsäure (von 50%) umkrystallisirt. — Sehr kleine Prismen oder feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 260—265°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol oder Aether, leichter in kochendem Eisessig und noch leichter in kochender, koncentrirter Salzsäure. Zerfällt bei 260° in CO_2 und Oxycinnolin.

Oxycinnolin $C_8H_6N_2O = C_6H_4\langle{C(OH):CH \atop N:N}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxycinnolincarbonsäure auf 260° (RICHTER, *B.* 16. 681). $C_9H_6N_2O_3 = C_8H_6N_2O + CO_2$. — Krystallflitter oder kleine Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 225°. Sublimirt in krystallinischen Flocken. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in kochendem Wasser. Löslich in Alkalicarbonaten und in verdünnten Mineralsäuren. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub: NH_3, Indol (?) und Cinnolin $C_8H_6N_2$ (?).

2. **m-Methylphenylpropiolsäure** $C_{10}H_8O_2 = CH_3.C_6H_4.C \vdots C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Dibrom-m-Tolylpropionsäure $CH_3.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit alkoholischem Kali (MÜLLER, *B.* 20, 1215). — Schmelzp.: 109,5°. — Das Silbersalz ist ein explosiver Niederschlag.

3. Säuren $C_{11}H_{10}O_2$.

1. **Cinnamenylakrylsäure** $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus Zimmtöl, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PERKIN, *J.* 1877, 791). Beim Erhitzen von Phenylbutindicarboxylsäure auf 210° (STUART, *Soc.* 49, 366). $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2 = C_{11}H_{10}O_2 + CO_2$. — Dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroïn. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydrocinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{12}O_2$ über. — Das Natriumsalz ist amorph, in Wasser nicht sehr löslich. Es giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ Niederschläge, die aus Wasser krystallisiren. — Ag.Ā.

o-Nitrocinnamenylakrylsäure $C_{11}H_9NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Methylnitrocinnamenylvinylketon in eine auf 80—90° erwärmte Lösung von NaClO (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2331). $CH_3.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_4(NO_2) + 3HClO = C_{11}H_9NO_4 + CHCl_3 + 2H_2O$. Sowie die Entwickelung von $CHCl_3$ aufhört, kühlt man ab, filtrirt das ausgeschiedene Salz ab und zerlegt es durch SO_2. Entsteht auch beim Erhitzen von o-Nitrozimmtaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (D., E.). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol und Eisessig, schwer in Aether. Die Salze sind intensiv gelb.

o-Amidocinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{11}NO_2 = NH_2.C_6H_4.C_4H_4.CO_2H$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 2,19 Thln. o-Nitrocinnamenylakrylsäure in verdünnter NH_3 mit einer Lösung von 16,68 Thln. reinem, krystallisirtem Eisenvitriol, schüttelt, beim Luftabschluss, ¼ Stunde lang und verdunstet dann die filtrirte Lösung, wobei die freie Amidosäure auskrystallisirt (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2332). — Gelbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 176,5°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Die ätherische Lösung fluorescirt stark grün. — Die Verbindungen mit Säuren sind farblos, jene mit Basen intensiv gelb gefärbt.

Acetylderivat $C_{13}H_{13}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.C_4H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Amidocinnamenylakrylsäure mit Essigsäureanhydrid (DIEHL, EINHORN). — Kleine

Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 253°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Liefert beim Erhitzen mit HJ Chinolin C_9H_7N (?).

2. α-**Methylindonaphten-β-Carbonsäure** (Dihydronaphtoësäure) $C_6H_4\langle{C(CH_3) \atop CH_2}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Thl. Benzylacetessigsäureester mit 6—8 Thln. Vitriolöl, das vorher mit einigen Tropfen Wasser versetzt worden ist (PECHMANN, *B.* 16, 516; ROSER, *B.* 20, 1574). $C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5 = C_{11}H_{10}O_2 + C_2H_5.OH$. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt. Zerfällt bei längerem Kochen für sich oder glatter durch Glühen mit Natronkalk in CO_2 und Methylindonaphten $C_{10}H_{10}$. Liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit $KMnO_4$ Phtalsäure. Nimmt direkt Brom auf. Wird von Natriumamalgam in Methylhydrindonaphtencarbonsäure $C_{11}H_{12}O_2$ umgewandelt.

4. **Cinnamenylcrotonsäure** $C_{12}H_{12}O_2$. *Bildung.* Aus Zimmtöl, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Schiefe Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol.

5. **Cinnamenylangelikasäure** $C_{13}H_{14}O_2$. *Bildung.* Aus Zimmtöl, Buttersäureanhydrid und Natriumbutyrat (PERKIN, *J.* 1877, 791). — Schmelzp.: 125—127°. — Ag.Ā.

D. Säuren $C_nH_{2n-14}O_2$.

Die beiden Naphtoësäuren $C_{11}H_8O_2$ stehen in derselben Beziehung zum Naphtalin, wie die Benzoësäure zum Benzol. Wie sich die Benzoësäure auf verschiedenem Wege aus Benzol herstellen lässt und beim Glühen mit Kalk wieder in CO_2 und Benzol zerfällt, ebenso entstehen aus dem Naphtalin die beiden isomeren Naphtoësäuren. Sie verhalten sich vollkommen analog der Benzoësäure.

1. **Naphtoësäuren** $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7.CO_2H$. 1. α-Säure. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Destilliren von Naphtylamin mit Oxalsäure und Kochen des Destillates mit koncentrirter Salzsäure (HOFMANN, *B.* 1, 39). $C_2H_2O_4 + C_{10}H_7.NH_2 = C_{10}H_7.NH(CHO) + CO_2 + H_2O$ und $C_{10}H_7.NH(CHO) = C_{10}H_7.CN + H_2O$. Das Nitril entsteht auch beim Destilliren von α-naphtalinsulfonsaurem Kalium mit KCN (MERZ, *Z.* 1868, 34); beim Ueberleiten von α-Bromnaphtalin über ein glühendes Gemenge von gelbem Blutlaugensalz und Sand (MERZ, WEITH, *B.* 10, 748); beim Durchleiten eines Gemenges von Cyan und Naphtalindampf durch eine schwach glühende Röhre (Naphtalin und Bromcyan setzen sich bei 250° nur in Bromnaphtalin und HCN um) (MERZ, WEITH); beim Erhitzen von Thiocarbonaphtalid mit Kupferpulver (WEITH, *B.* 6, 967). $CS(NH.C_{10}H_7)_2 = C_{10}H_7.CN + C_{10}H_7.NH_2 + S$. Das Nitril entsteht beim Erhitzen von α-Trinaphtylphosphat $PO_4(C_{10}H_7)_3$ mit KCN (HEIM, *B.* 16, 1779) und beim Kochen von Formyl-α-Naphtalid mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1007). Naphtoësaures Natrium bildet sich beim Schmelzen von α-naphtalinsulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (V. MEYER, *A.* 156, 274). Den Aethylester erhält man beim Behandeln eines Gemenges von α-Bromnaphtalin und Chlorameisenester mit Natriumamalgam (EGHIS, *Z.* 1869, 630). Das Amid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Naphtalin, CS_2 und $NH_2.COCl$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *B.* 20, 860). — Darstellung im Grofsen aus dem Nitril: MERZ, MÜHLHÄUSER, *B.* 3, 709. Man destillirt ein Gemenge aus 2 Thln. entwässertem, gelbem Blautlaugensalz und 3 Thln. entwässertem, α-naphtalinsulfonsaurem Natrium, in Portionen von 250 g, aus schmiedeeisernen Röhren. Das erhaltene Naphtylcyanid wird durch Fraktionniren gereinigt und durch Erhitzen mit dem gleichen Volumen roher, koncentrirter Salzsäure, auf 200°, zerlegt (BÖSSNECK, *B.* 16, 639). Besser ist es, je 12 g Nitril mit 7,5 g NaOH und 55 ccm Alkohol (von 90 %) auf 160° zu erhitzen (M., W.; BAMBERGER, PHILIP, *B.* 20, 242). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 160°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Naphtalin. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Phtalsäure (VIETH, *A.* 180, 326). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ erhielten CARSTANJEN und SCHERTEL (*J. pr.* [2] 4, 49) eine kleine Menge einer bei 156° schmelzenden, sehr schwer löslichen Säure.

Salze: HOFMANN. — $Ca(C_{11}H_7O_2)_2 + 2H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Nadeln. 1 Thl. löst sich in 93 Thln. Wasser von 15° (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* 1869, 72). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. — Ag.Ā. Kaum krystallinischer, unlöslicher Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_{11}H_7O_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 309° (kor.) (HOFMANN).

Chlorid $C_{11}H_7O.Cl$. Flüssig. Siedep.: 297,5° (HOFMANN).

Cyanid $C_{12}H_7NO = C_{10}H_7.CO.CN$. *Darstellung.* Man digerirt α-Naphtoylchlorid $C_{10}H_7.COCl$ mit etwas mehr als der theoretischen Menge $Hg(CN)_2$ 10 Stunden lang im Wasserbade, giebt dann Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus (BÖSSNECK, *B.* 15, 3065). Das erhaltene Cyanid wird im Vakuum destillirt (B., *B.* 16, 640). — Gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 101°; Siedep.: 230° bei 85 mm. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, leichter durch Natronlauge in HCN und Naphtoësäure. Mit NH_3 entsteht Naphtoylamid, mit salzsäurehaltigem Eisessig (in der Kälte) Naphtylglyoxylsäureamid.

Anhydrid $C_{22}H_{14}O_3 = (C_{11}H_7O)_2O$. Kleine prismatische Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 145° (HOFMANN). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Benzol.

Amid $C_{11}H_9NO = C_{11}H_7O.NH_2$. Feine Nadeln (aus Alkohol) (H.); atlasglänzende, grofse Tafeln (aus Alkohol) (B., PH.). Schmelzp.: 202° (HOFMANN, *C. r.* 66, 476; LEONE, *G.* 14, 122). Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser.

Anilid $C_{17}H_{13}NO = C_{11}H_7O.NH(C_6H_5)$. Seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 160° (HOFMANN). Leicht löslich in Alkohol.

α-Naphtalid $C_{21}H_{15}NO = C_{11}H_7O.NH(C_{10}H_7)$. Krystallpulver. Schmelzp.: 244° (kor.) (HOFMANN). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

Naphtylhydroxamsäure $C_{11}H_9NO_2 = C_{11}H_7O.NH.OH$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin, vermischt mit der 7—10fachen Menge Wasser, (1/2 Mol.) Soda und (1 Mol.) α-Naphtoylchlorid (EKSTRAND, *B.* 20, 1355). Man wäscht das ausgeschiedene Produckt mit Aether und krystallisirt es aus Alkohol um. — Glänzende Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 186—187° unter Gasentwickelung. Sehr wenig löslich in Aether, Benzol und in kochendem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ tief weinroth gefärbt. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Alkalien oder Soda, unter Abscheidung von α-Naphtylamin. Mit α-Naphtoylchlorid entstehen s-Dinaphtylcarbamid $CO(NH.C_{10}H_7)_2$ (Schmelzp.: 270°) und Dinaphthydroxamsäure.

Dinaphthydroxamsäure $C_{22}H_{15}NO_3 = (C_{11}H_7O)_2N.OH$. *Bildung.* Aus (2 Mol.) Naphtoylchlorid, $NH_3O.HCl$ und Soda (EKSTRAND, *B.* 20, 1358). Man wäscht das Produkt mit Wasser, dann mit kaltem Aether und krystallisirt es wiederholt aus Alkohol um. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 150°. Ziemlich löslich in Aether und Benzol. In Alkohol löslicher als Naphtylhydroxamsäure. Etwas löslich in kochendem Wasser; die Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. — $K.C_{22}H_{14}.NO_3$. Lange Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Unbeständig.

Nitril (Naphtylcyanid) $C_{11}H_7N = C_{10}H_7.CN$. Atlasglänzende, breite Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 33,5°; Siedep.: 296,5° (kor.) (HOFMANN). Schmelzp.: 37,5°; Siedep.: 297—298° (kor.) (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* 1869, 71). Liefert beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$, zuletzt auf 360°, Hexachlornaphtonitril (?) (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2887). Beim Eintragen von Natrium in eine heifse, alkoholische Lösung von α-Naphtoënitril entstehen Naphtalindihydrür $C_{10}H_{10}$, α-Tetrahydronaphtobenzylamin $C_{10}H_{11}.CH_2.NH_2$, NH_3, HCN und α-Naphtoësäure (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 1708).

Naphtamidoxim $C_{11}H_{10}N_2O = C_{10}H_7.C(NH_2).N.OH$. *Bildung.* Aus α-Naphtoënitril, $NH_3O.HCl$, Soda und Alkohol (EKSTRAND, *B.* 20, 223). — Grofse Blätter (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Kaum löslich in kalten Alkalien, leicht in verdünnten Säuren. — $C_{11}H_{10}N_2O.HCl$. Nadeln. Schmelzp.: 160°. — $(C_{11}H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$. Lange, gelbe, prismatische Nadeln.

Naphtazoximäthenyl $C_{13}H_{10}N_2O = C_{10}H_7.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Naphtamidoxim mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND, *B.* 20, 224). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 36°.

α-Naphtoylnaphtamidoxim $C_{22}H_{16}N_2O_2 = C_{10}H_7.C(NH.C_{11}H_7O):N.OH$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Naphtamidoxim mit α-Naphtoylchlorid (EKSTRAND, *B.* 20, 224). — Kleine, feine Nadeln. Schmelzp.: 228°. Fast unlöslich in Salzsäure.

Naphtoëisonitril (Naphtylcarbylamin) $C_{11}H_7N = C_{10}H_7.NC$. *Bildung.* Aus α-Naphtylamin, $CHCl_3$ und alkoholischer Kalilauge (LIEBERMANN, *B.* 16, 1640). — Fast amorph. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Chlornaphtoësäure $C_{11}H_7ClO_2 = C_{10}H_6Cl.CO_2H$ ($CO_2H : Cl = 1 : 4'$ [?]). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine, mit etwas Jod versetzte, eisessigsaure Lösung von α-Naphtoësäure (EKSTRAND, *B.* 17, 1604); s. auch das Nitril. Aus β-Nitronaphtoësäure durch Austausch der Nitrogruppe gegen Chlor (EKSTRAND, *B.* 18, 2884). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 245°. Sublimirt, schon vor dem Schmelzen, in Nadeln. Leicht lös-

lich in Alkohol, schwer in Benzol und Eisessig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich in 116 Thln. kalten Wassers.

Aethylester $C_{13}H_{11}ClO_2 = C_{11}H_6ClO_2.C_2H_5$. Quadratische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 42° (EKSTRAND, *B.* 17, 1604).

Amid $C_{11}H_8ClNO = C_{10}H_6Cl.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen des Nitrils mit alkoholischem Kali (EKSTRAND, *Privatmitthl.*). — Blätter oder Tafeln. Schmelzp.: 239°. Sehr schwer löslich in warmem Alkohol.

Nitril $C_{11}H_6ClN = C_{10}H_6Cl.CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine, mit etwas Jod versetzte, kalte Lösung von α-Naphtoësäurenitril in CS_2 (EKSTRAND, *B.* 17, 1604). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, im Rohr, Chlornaphtoësäure.

Bromnaphtoësäure $C_{11}H_7BrO_2 = C_{10}H_6Br.CO_2H(CO_2H : Br = 1 : 4')$ (HAUSAMANN, *B.* 8, 1516). *Bildung.* Durch Erhitzen des Nitrils mit Alkohol und Natron auf 140°; aus naphtoësaurem Silber und Brom. — *Darstellung.* Man trägt, mit etwas Jod vermischtes, Brom in eine heifse, koncentrirte Lösung von Naphtoësäure in Eisessig ein. — Krystallinische Körner (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 242° (H.); 246° (EKSTRAND, *B.* 19, 1135). Sublimirbar. Fast unlöslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig, leicht in Benzol. — $K.C_{11}H_6BrO_2 + {}^1/_2H_2O$. Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Feine Körner; löslich in 66,5 Thln. Wasser von 20°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln; löslich in 59 Thln. Wasser von 21°. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Amid $C_{11}H_8BrNO = C_{11}H_6BrO.NH_2$. Breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240—241° (HAUSAMANN, *B.* 9, 1518). Mäfsig löslich in siedendem Alkohol und Aether.

Nitril $C_{11}H_6BrN = C_{10}H_6Br.CN$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von α-Naphtoësäurenitril in CS_2 (HAUSAMANN, *B.* 9, 1516). — Nadeln. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Benzol und in heifsem Aether oder Eisessig.

Tetrabromnaphtoësäure $C_{11}H_4Br_4O_2 = C_{10}H_3Br_4.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von α-Naphtoësäure mit Brom und etwas Jod, zuletzt auf 350° (HAUSAMANN, *B.* 9, 1522). — Kleine Krystallkörner. Schmelzp.: 239°. Sublimirt in feinen Nadeln. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, fast gar nicht in kaltem Benzol. — $Ba(C_{11}H_3Br_4O_2)_2$. Pulver; unlöslich in Wasser.

Nitronaphtoësäuren $C_{11}H_7NO_4 = C_{10}H_6(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen eines Gemenges von Naphtoësäure und Salpeter in Vitriolöl (KÜCHENMEISTER, *B.* 3, 740). Durch Eingiefsen von überschüssiger, rauchender Salpetersäure in eine heifse, essigsaure Lösung von Naphtoësäure und darauf folgendes Erwärmen im Wasserbade entstehen zwei Mononitrosäuren. Die eine derselben (α) krystallisirt, beim Erkalten, zunächst aus; das Filtrat von dieser Säure giebt, auf Zusatz von Wasser, einen Niederschlag der β-Säure, gemengt mit α-Säure. Man trennt beide Säuren durch Alkohol (EKSTRAND, *B.* 12, 1394; 18, 73).

a. α-(Peri-)Säure ($CO_2H : NO_2 = 1 : 1'$). Ziemlich grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 215° (E., *B.* 18, 73). 1 Thl. löst sich in 259 Thln. kalten Wassers. Leicht löslich in warmem Alkohol, wenig in kaltem und noch weniger in Aether und Benzol. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht zuweilen eine Oxyphtalsäure (?) (E.). Mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) entsteht β-Dinitronaphtalin (E.). Mit $NHO_3 + H_2SO_4$ entstehen Trinitronaphtoësäure und β-Trinitronaphtalin. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, (v-)Nitrophtalsäure (GRAEFF, *B.* 15, 1127). Wird von ammoniakalischer Eisenoxydullösung zu Naphtostyril (s. Amidonaphtoësäuren) reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140°, Dichlornaphtostyril $C_{11}H_5Cl_2NO$. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung der Säure mit rauchender Salzsäure und Sn entsteht Chlornaphtostyril.

Salze: EKSTRAND, *B.* 18, 74. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Langgestreckte Tafeln. Löslich in 160 Thln. kalten Wassers. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine, gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Gelbe Prismen.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (EKSTRAND, *B.* 12, 1394). — Dicke Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 68 bis 69° (E., *B.* 18, 74). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amid $C_{11}H_8N_2O_3 = C_{10}H_6(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Amids der α-Naphtoësäure mit rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *B.* 19, 1988). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 280°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170° in Dichlornaphtostyril $C_{11}H_5Cl_2NO$ (s. S. 928) umgewandelt.

b. β-Säure ($CO_2H : NO_2 = 1 : 4'$ (?)). Feine Nadeln. Schmelzp.: 241—242° (GRAEFF, *B.* 16, 2250). Sublimirt in glänzenden Flittern. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Eiessig und Benzol; in Alkohol weniger löslich als die α-Säure. Löslich in

in 4820 Thln. kalten Wassers (EKSTRAND, *B.* 18, 77). Geht durch ammoniakalische Eisenoxydlösung in Amidonaphtoësäure über. — K.Ā + H_2O. Krystallkrusten (GRAEFF). — $CaĀ_2$ (bei 140°). Prismen. Löslich in 160 Thln. kalten Wassers (E.). — $5Ba.Ā_2$ + BaO + $10H_2O$. Warzen; ziemlich schwer löslich.

Methylester $C_{12}H_9NO_4 = C_{11}H_6NO_4.CH_3$. Kleine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 109 bis 110° (GRAEFF). Leicht löslich in Weingeist.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. Lange, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92° (EKSTRAND, *B.* 12, 1395).

Isopropylester $C_{14}H_{13}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_3H_7$. Glänzende Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 101,5° (GRAEFF). Schwer löslich in Alkohol.

Nitril $C_{11}H_6N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2).CN$. *Bildung.* Entsteht, neben zwei isomeren Nitrilen, beim Nitriren von α-Naphtylcyanid $C_{10}H_7.CN$ (GRAEFF, *B.* 16, 2246). — *Darstellung.* Man löst 20 g α-Naphtylcyanid in einem kalten Gemisch aus 50 ccm rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 200 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). Man erwärmt die Lösung und fällt dann durch Wasser. Der Niederschlag hinterlässt, beim Behandeln mit Aether, das β-Nitril. Durch fraktionnirtes Ausziehen der in Aether löslicheren Antheile mit Ligroïn hinterbleibt das Nitril der γ-Säure (GRAEFF, *B.* 14, 1065; 16, 2246). — Feine Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 205°. Schwer löslich in Aether, CS_2, Ligroïn; leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Kalilauge sehr schwer verseift, leicht durch rauchende Salzsäure bei 120°.

c. γ-Säure. *Darstellung.* Man erhitzt das zugehörige Nitril 5 Stunden lang mit, bei 0° gesättigter, Salzsäure auf 150—160° (GRAEFF, *B.* 16, 2252). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 255°. Ziemlich leicht löslich in Lösungsmitteln.

Ist vielleicht Dinitronaphtoësäure (?).

Nitril $C_{11}H_6N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2).CN$. *Bildung.* Siehe das Nitril der β-Säure (GRAEFF, *B.* 16, 2248). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Löst sich in kochendem Wasser etwas leichter als das β-Nitril. Sehr schwer löslich in Ligroïn, etwas leichter in CS_2, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, ungemein leicht in $CHCl_3$ und Benzol.

Dinitronaphtoësäuren $C_{11}H_6N_2O_6 = C_{10}H_5(NO_2)_2.CO_2H$. a. α-Säure ($CO_2H:NO_2:NO_2$ = 1:4:4′). *Bildung.* Beim Eintragen von Naphtoësäure in rauchende Salpetersäure (EKSTRAND, *B.* 17, 1601). Beim Erwärmen von β-Nitro-α-Naphtoësäure mit rauchender HNO_3 (EKSTRAND, *B.* 19, 1984). — Kleine Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 263—265°. Schwer löslich in Aether, Benzol und heifsem Wasser, leicht in warmem Alkohol und Eisessig. Sublimirbar. Liefert mit Schwefelammonium eine Verbindung $C_{33}H_{18}N_6SO_6$ (S. 929). Zerfällt, beim Behandeln mit Sn und HCl, in CO_2 und 1, 1′ Naphtylendiamin (E., *B.* 20, 1353). — $Ca.Ā_2 + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{10}N_2O_6 = C_{11}H_5N_2O_6.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (E., *B.* 17, 1601). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 143°.

b. β-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben der α-Säure und etwas α-Dinitronaphtalin, bei gelindem Erhitzen von β-Nitro-α-Naphtoësäure mit rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *B.* 19, 1984). Beim Erkalten scheidet sich die α-Dinitrosäure aus, die man abfiltrirt. Das Filtrat fällt man mit Wasser, behandelt den Niederschlag mit Sodalösung und verdunstet die Lösung, wobei das Natriumsalz der β-Dinitrosäure auskrystallisirt. — Kleine, seideglänzende Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. Etwas löslich in kochendem Wasser, sehr schwer löslich in Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol und in heifsem Aether. Liefert mit Schwefelammonium eine Nitroamidonaphtoësäure. Das Natriumsalz ist ziemlich schwer löslich in Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{10}N_2O_6 = C_{11}H_5N_2O_6.C_2H_5$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° (EKSTRAND).

c. γ-Säure ($CO_2H:NO_2:NO_2$ = 1:1′:4′). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben den isomeren Säuren, bei gelindem Erhitzen von β-Nitro-α-Naphtoësäure mit rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *B.* 20, 220). Ist der β-Säure beigemengt und wird von dieser getrennt, durch Behandeln mit Alkohol und HCl, wobei nur die β-Säure in den Aethylester übergeht. — Tiefgelbe, trimetrische (BACKSTRÖM, *B.* 20, 221) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Löslich in heifsem Wasser; leicht löslich in Alkohol. Wird durch Sn und HCl in eine Anhydroverbindung $C_{11}H_8N_2O$ umgewandelt. — $Ca.Ā_2 + 7H_2O$. Dünne, breite, glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{10}N_2O_6 = C_{11}H_5N_2O_6.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (E., *B.* 20, 221). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°.

Trinitronaphtoësäuren $C_{11}H_5N_3O_8 = C_{10}H_4(NO_2)_3.CO_2H$. a. α-Säure. *Bildung.* Beim Eintragen von α-Nitronaphtoësäure (Schmelzp.: 215°) in ein abgekühltes Gemisch

von Vitriolöl und rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *B.* 19, 1131). — Grofse, braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 283°. Schmeckt intensiv bitter.

b. β-Säure. *Bildung.* Beim Erwärmen von α-Dinitro-α-Naphtoësäure mit Salpeterschwefelsäure (EKSTRAND, *B.* 19, 1987). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{13}H_9N_3O_8 = C_{11}H_4N_3O_8.C_2H_5$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 191° (E.).

c. γ-Säure. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Dinitronaphtoësäure mit rauchender Salpetersäure nahe zum Kochen (EKSTRAND, *B.* 19, 1987). — Kleine, kubische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 293°.

Aethylester $C_{11}H_4N_3O_8.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 150° (E.).

Chlornitronaphtoësäure $C_{11}H_6ClNO_4 = C_{10}H_5Cl(NO_2).CO_2H(CO_2 : NO_2 : Cl = 1 : 4' : 1')$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen von Chlor-α-Naphtoësäure in rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *B.* 18, 2885). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 224—225°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

Aethylester $C_{13}H_{10}ClNO_4 = C_{11}H_5ClNO_4.C_2H_5$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121° (EKSTRAND). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol.

Bromnitronaphtoësäure $C_{11}H_6BrNO_4 = C_{10}H_5Br(NO_2).CO_2H(CO_2H : NO_2 : Br = 1 : 1' : 4')$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Brom-α-Naphtoësäure mit rauchender Salpetersäure (EKSTRAND, *B.* 19, 1135). — Kleine, gelbliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 260°.

Amidonaphtoësäuren $C_{11}H_9NO_2 = NH_2.C_{10}H_6.CO_2H$. a. α-(Peri-)Säure ($CO_2H : NH_2 = 1 : 1'$). Versetzt man eine koncentrirte ammoniakalische Lösung von α-Nitronaphtoësäure mit der berechneten Menge $FeSO_4$ und säuert dann das Filtrat vom Eisenoxyde mit Essigsäure an, so scheidet sich Naphtostyril, ein Anhydrid der α-Amidonaphtoësäure, aus (EKSTRAND, *B.* 18, 75). Durch Kochen mit Natronlauge geht das Anhydrid in Amidonaphtoësäure über. Versetzt man die alkalische Lösung mit HCl, so scheidet sich salzsaure Amidonaphtoësäure aus (BAMBERGER, PHILIP, *B.* 20, 243). — Beim Austausch der Amidogruppe gegen CO_2H entsteht 1, 1'-Naphtalsäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$.

Naphtostyril (Amido-αNaphtoïd) $C_{11}H_7NO = C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{NH}$. *Bildung.* Siehe oben (EKSTRAND). — Feine, bräunliche Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 178—179°. Sublimirt in gelben Nadeln. Etwas löslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht in Weingeist, ziemlich schwer in Aether. Unlöslich in kalter Sodalösung; löst sich in kochender Natronlauge, dabei in Amidonaphtoësäure übergehend.

Acetylderivat $C_{13}H_9NO_2 = C_{10}H_6\langle{}^{CO}_{N.C_2H_3O}$. *Bildung.* Beim Kochen von Naphtostyril mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND, *B.* 19, 1137). — Lange, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 125°.

Nitril (?) $C_{11}H_8N_2 = NH_2.C_{10}H_6.CN$. *Bildung.* Durch Reduktion von $C_{10}H_6(NO_2).CN$ (Schmelzp.: 81°, erhalten durch Nitriren von α-Naphtoënitril) (WELKOW, *B.* 2, 407). — $C_{11}H_8N_2.HCl$.

b. β-Amidonaphtoësäure ($CO_2H : NH_2 = 1 : 4'$) (?). Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von β-Nitro-α-Naphtoësäure mit $FeSO_4$ (EKSTRAND, *B.* 18, 78). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211—212°. Etwas löslich in siedendem Wasser, sehr wenig löslich in Aether, mehr in Alkohol. Liefert mit salpetriger Säure die Verbindung $C_{44}H_{29}N_3O_{10}$.

Salze und Derivate: EKSTRAND (*Privatmitthl.*). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. — $C_{11}H_9NO_2.HCl$. Nadeln. Schmilzt oberhalb 290°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_9NO_2.HNO_3$. Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $(C_{11}H_9NO_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln.

Acetylderivat $C_{13}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_3O).C_{10}H_6.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von β-Amidonaphtoësäure mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 280°.

Verbindung $C_{44}H_{29}N_3O_{10}$. *Bildung.* In einen abgekühlten dünnen Brei von 1 Mol β-Amidonaphtoësäure und 2 Mol. H_2SO_4 giefst man die Lösung von 1 Mol. KNO_2 und erhitzt hierauf anhaltend (EKSTRAND, *B.* 19, 1983). — Braunrothes Pulver. Schmelzp.: 285°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in Alkalien mit tiefrother Farbe. Wird durch Sn + HCl nicht verändert.

Chloramidonaphtoësäure $C_{11}H_8ClNO_2 = NH_3.C_{10}H_5Cl.CO_2H$ ($CO_2H : Cl : NH_2 = 1 : 4' : 1'$) (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Chlornitronaphtoësäure mit Eisenvitriol und NH_3 (EKSTRAND, *B.* 18, 2886). — Wandelt sich, schon beim Erwärmen mit Alkohol, in ein Anhydrid $C_{11}H_6ClNO$ um, das aus Alkohol in goldgelben Nadeln krystallisirt und bei 270° schmilzt.

Dichlornaphtostyril $C_{11}H_5Cl_2NO = C_{10}H_4Cl_2\langle{}^{NH}_{CO}$. *Bildung.* Bei 2 stündigem Erhitzen von α-Nitronaphtoësäure mit überschüssiger, rauchender Salzsäure auf 140—150° (EKSTRAND, *B.* 19, 1133). Beim Einleiten von Chlor in, mit Wasser übergossenes, Naphtostyril. — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 264—265°. Unlöslich in NH_3, schwer löslich in heiſsem Alkohol.

Bromnaphtostyril $C_{11}H_6BrNO = C_{10}H_5Br\langle{}^{NH}_{CO}$ (CO : NH : Br = 1 : 1′ : 4′). *Bildung.* Beim Behandeln von Bromnitronaphtoësäure (Schmelzp.: 260°) mit NH_3 und Eisenvitriol (EKSTRAND, *B.* 19, 1136). — Braune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 257°.

Dibromnaphtostyril $C_{11}H_5Br_2NO = C_{10}H_4Br_2\langle{}^{NH}_{CO}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Naphtostyril mit Brom und Wasser auf 100° (EKSTRAND, *B.* 19, 1136). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 268—270°. Ziemlich löslich in heiſsem Eisessig.

Acetylderivat $C_{13}H_7Br_2NO_2 = C_{10}H_4Br_2\langle{}^{N.C_2H_3O}_{CO}$. *Bildung.* Durch Kochen von Dibromnaphtostyril mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND). — Kleine, gelbe Naldeln. Schmelzp.: 185°.

Diamidonaphtoësäure $(NH_2)_2.C_{10}H_5.CO_2H$ ($CO_2H : NH_2 : NH_2$ = 1 : 1′ : 4′). Existirt nicht im freien Zustande. Behandelt man die entsprechende Dinitronaphtoësäure mit Sn und HCl, so scheiden sich lange Nadeln von **Amidonaphtostyril** $C_{11}H_8N_2O.HCl = NH_2.C_{10}H_5\langle{}^{NH}_{CO}\rangle HCl$ (CO : NH : NH_2 = 1 : 1′ : 4′) aus (EKSTRAND, *B.* 20, 222). Das Hydrochlorid ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitroamido-α-Naphtoësäure $C_{11}H_8N_2O_4 = NH_2.C_{10}H_5(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Dinitro-α-Naphtoësäure mit Schwefelammonium (EKSTRAND, *B.* 19, 1985). — Mikroskopische Nadeln.

Verbindung $C_{33}H_{18}N_6SO_6$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von α-Dinitro-α-Naphtoësäure mit Schwefelammonium (EKSTRAND, *B.* 19, 1985; 20, 219). — Flocken, die zu einem Pulver mit bräunlichem Metallglanz austrocknen. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig; löst sich in Alkalien und Soda mit blauer Farbe. Wird von Sn + HCl nicht angegriffen. Nicht schmelzbar.

Thionaphtoësäureamid $C_{11}H_9NS = C_{10}H_7.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Naphtylcyanid $C_{10}H_7.CN$ mit Schwefelammonium (HOFMANN, *B.* 1, 40). — Krystalle. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol.

α-Sulfonaphtoësäuren $C_{11}H_8SO_5 = CO_2H.C_{10}H_6.SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Naphtoësäure in rauchende Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung auf 60—70° entstehen drei Sulfonsäuren, welche man durch Darstellung der Baryumsalze trennt. Erst krystallisirt das Salz der β-Säure, dann jenes der α-Säure. Die Mutterlauge theilt man in zwei gleiche Theile, fällt aus dem einen Theile genau allen Baryt durch H_2SO_4 und giebt dann den anderen Theil hinzu. Es scheidet sich nun das saure Baryumsalz der γ-Säure aus (STUMPF, *A.* 188, 1).

a. α-(αα-)Sulfonsäure. Entsteht in gröſserer Menge als die anderen Säuren (BATTERSHALL, *A.* 168, 119). Krystallisirt im Exsiccator in Prismen oder Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°. Sehr leicht löslich in Wasser; nicht zerflieſslich. Giebt beim Schmelzen mit Kali α-Oxynaphtoësäure. — $K_2.C_{11}H_6SO_5 + 2H_2O$. Dünne Tafeln (B.). — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Dünne Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser (B.). — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Monokline Krystalle; ziemlich leicht löslich in heiſsem Wasser, weniger in kaltem. — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 2H_2O$. Prismen, in Wasser viel löslicher als das neutrale Salz (S.).

b. β-(αβ-)Säure. Krystallinische Masse. Schmilzt unter Zersetzung bei 218—222°. In Wasser noch leichter löslich als die α-Säure. Giebt beim Schmelzen mit Kali β-Oxynaphtoësäure. — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + 3^1/_2H_2O$. Dicke Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, aber leichter als das Salz der α-Säure. — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 4H_2O$. Warzenförmige Aggregate. In Wasser leichter löslich als das neutrale Salz.

c. γ-(αβ-)Säure. Kleine Nadeln; leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: 182—185°; zersetzt sich bei 187°. Giebt beim Schmelzen mit Kali γ-Oxynaphtoësäure. — $K_2.C_{11}H_6SO_5$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). Zerflieſslich. — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + 1^1/_2H_2O$. Krystallinische Masse; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + H_2O$. Kleine Warzen (aus heiſsem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heiſsem.

Naphtonitrilsulfonsäure $CN.C_{10}H_6.SO_3H$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von 20 g SO_3HCl in eine Lösung von 25 g Naphtonitril in wenig CS_2 (DUTT, *B.* 16, 1251). — $Ba.\bar{A}_2$. Dünne Tafeln.

2. *β*-**Naphtoësäure** (Isonaphtoësäure) (MERZ, MÜHLHÄUSER, *Z.* 1869, 70; VIETH, *A.* 180, 305). *Bildung.* Bei längerem Kochen von Methylnaphtalin $C_{11}H_{10}$ mit koncentrirter Salpetersäure (CIAMICIAN, *B.* 11, 272). Das Nitril entsteht beim Erhitzen von *β*-Trinaphtylphosphat mit KCN (HEIM, *B.* 16, 1777) und beim Erhitzen von Formyl-*β*-Naphtalid mit Zinkstaub (GASIOROWSKI, MERZ, *B.* 18, 1008). Bei der Oxydation von *β*-Naphtylchlorid $C_{10}H_7.CH_2Cl$ mit $KMnO_4$ (SCHULZE, *B.* 17, 1530). — *Darstellung.* Man destillirt *β*-naphtalinsulfonsaures Natrium mit gelbem Blutlaugensalz und kocht das Destillat mit alkoholischer Kalilauge. Die freie Säure wird an Kalk gebunden, das Calciumsalz umkrystallisirt und durch HCl zerlegt (VIETH). — Breite, seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 182° (184° kor.); destillirt oberhalb 300° (M., M.). Wenig löslich in heifsem Wasser und Ligroïn, fast gar nicht in der Kälte; leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit $Ba(OH)_2$ in CO_2 und Naphtalin. — Die Salze sind meist wenig löslich in Wasser. — $Na.C_{11}H_7O_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine Täfelchen; äufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (V.). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Grofse Blättchen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (V.). — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Pulver; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol (V.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Löslich in 1800 Thln. Wasser von 15° (M., M.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Löslich in 1400 Thln. Wasser von 15° (M., M.). — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (V.).

Methylester $C_{12}H_{10}O_2 = C_{11}H_7O_2.CH_3$. Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 77°; Siedep.: 290° (VIETH, *A.* 180, 319). Leicht löslich in Holzgeist, Benzol u. s. w.

Aethylester $C_{13}H_{12}O_2 = C_{11}H_7O_2.C_2H_5$. Flüssig. Erstarrt in der Kälte blätterig und schmilzt bei Blutwärme. Siedep.: 308—309° (VIETH).

Naphtoylchlorid $C_{11}H_7O.Cl$. Krystallinisch. Schmelzp.: 43°; Siedep.: 304—306° (V.).

Anhydrid $C_{22}H_{14}O_3 = (C_{11}H_7O)_2O$. Zu Blättchen verwachsene Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 133—134° (HAUSAMANN, *B.* 9, 1515). Ziemlich leicht löslich in siedendem Aether, wenig in kaltem, leicht in heifsem Benzol.

αβ-**Anhydrid** $C_{22}H_{14}O_3$. *Darstellung.* Aus *α*-Naphtoylchlorid und *β*-Kaliumnaphtoat (HAUSAMANN). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 126°.

Amid $C_{11}H_9NO = C_{11}H_7O.NH_2$. Täfelchen. Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol u. s. w.; destillirt unzersetzt (VIETH; LEONE, *G.* 14, 123).

Naphtoylharnstoff $C_{12}H_{10}N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_{11}H_7O$. *Darstellung.* Aus Naphtoylchlorid $C_{11}H_7OCl$ und Harnstoff (VIETH). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 215°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Anilid $C_{17}H_{13}NO = C_{11}H_7O.NH.C_6H_5$. Kleine Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 170° (VIETH). Leicht löslich in Alkohol und in warmem Chloroform oder Benzol, schwerer in Aether.

p-Toluid $C_{18}H_{15}NO = C_{11}H_7O.NH.C_7H_7$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und p-Toluidin (VIETH). — Nadeln. Schmelzp.: 191°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in Aether und Benzol.

α-**Naphtalid** $C_{21}H_{15}NO = C_{11}H_7O.NH.C_{10}H_7$. Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 157° (VIETH). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

Naphthydroxamsäure $C_{11}H_9NO_2 = C_{11}H_7O.NH.OH$. *Bildung.* Aus *β*-Naphtoylchlorid, $NH_3O.HCl$ und Soda (EKSTRAND, *B.* 20, 1359). — Warzenförmige, kleine, quadratische Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 168°. Wenig löslich in kochendem Wasser, die Lösung wird durch $FeCl_3$ weinroth gefärbt. Wenig löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol. — $K.C_{11}H_8NO_2$. Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

Dinaphthydroxamsäure $C_{22}H_{15}NO_3 = (C_{11}H_7O)_2.N.OH$. a. *ββ*-Derivat. *Bildung.* Aus *β*-Naphtoylchlorid und Hydroxylamin (EKSTRAND, *B.* 20, 1360). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Spurenweise löslich in kochendem Wasser; die Lösung wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. In Aether und Benzol viel leichter löslich als *β*-Naphthydroxamsäure. — $K.C_{22}H_{14}NO_3$ (bei 100°). Kleine, glänzende Schuppen. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, unter Abspaltung von s-*β*-Dinaphtylharnstoff $CO(NH.C_{10}H_7)_2$.

b. *αβ*-Derivat. *Bildung.* Aus *β*-Naphthydroxamsäure und *α*-Naphtoylchlorid (EKSTRAND, *B.* 20, 1360). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

Nitril $C_{11}H_7N = C_{10}H_7.CN$. Blättchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 66,5°; Siedep.: 304—305° (kor.) (MERZ, MÜHLHÄUSER). Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heifsem Ligroïn. In Alkohol schwerer löslich als das *α*-Nitril (WELKOW, *B.* 2,

407). Liefert beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$, zuletzt auf 360°, Perchlorbenzol (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2887). Verhält sich gegen Alkohol und Natrium wie α-Naphtoënitril (BAMBERGER, BÖKMANN, *B.* 20, 1711).

Isonitril (Naphtylcarbylamin) $C_{10}H_7.NC$. *Bildung.* Aus β-Naphtylamin, $CHCl_3$ und alkoholischem Kali (LIEBERMANN, *B.* 16, 1640). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Naphtamidoxim $C_{11}H_{10}N_2O = C_{10}H_7.C(NH_2):N.OH$. *Bildung.* Aus β-Naphtoënitril, $NH_3O.HCl$, Soda und Alkohol (EKSTRAND, *B.* 20, 225). — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. — $C_{11}H_{10}N_2O.HCl$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 178°.

Aethyläther $C_{11}H_9N_2O.C_2H_5$. Schmelzp.: 74—75° (RICHTER, *B.* 20, 227).

Acetylderivat $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_{11}H_9N_2O.C_2H_3O$. Schmelzp.: 154° (RICHTER).

Naphtazoximäthenyl $C_{13}H_{10}N_2O = C_{10}H_7.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Durch Kochen von β-Naphtamidoxim mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND, *B.* 20, 226). Durch längeres Kochen von Acetylnaphtamidoxim mit Wasser (RICHTER, *B.* 20, 227). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87° (E.); 85° (R.).

Benzoylnaphtamidoxim $C_{18}H_{14}N_2O_2 = C_{11}H_9N_2O.C_7H_5O$. Schmelzp.: 179° (RICHTER).

Naphtazoxim $C_{22}H_{14}N_2O = C_{10}H_7.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_{10}H_7$. *Bildung.* Aus β-Naphtamidoxim und β-Naphtoylchlorid (EKSTRAND). — Breite Nadeln und Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 175°.

Aethylidennaphtenylamidoxim. Schmelzp.: 121—122° (RICHTER).

Chlornaphtoësäure $C_{11}H_7ClO_2 = C_{10}H_6Cl.CO_2H$. *Bildung.* Siehe das Nitril. Man erhitzt das Nitril mehrere Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 150° (EKSTRAND, *Privatmitth.*). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 261°.

Aethylester $C_{13}H_{11}ClO_2 = C_{11}H_6ClO_2.C_2H_5$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 45° (EKSTRAND).

Nitril $C_{11}H_6ClN = C_{10}H_6Cl.CN$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine, mit etwas Jod versetzte, essigsaure Lösung von β-Naphtoënitril (EKSTRAND). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°.

Dichlornaphtoësäure $C_{11}H_6Cl_2O_2 = C_{10}H_5Cl_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine, mit etwas Jod versetzte, heiſse, eisessigsaure Lösung von β-Naphtoësäure (EKSTRAND, *B.* 17, 1605). Durch wiederholtes Auskochen mit wenig Alkohol entfernt man aus dem Rohprodukte die beigemengte Monochlornaphtoësäure. — Nadeln. Schmelzp.: 291°. Schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Eisessig. Sublimirbar. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2 H_2O$. Kleine Prismen. 1 Thl. löst sich in 3018 Thln. kalten Wassers.

Aethylester $C_{13}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_5Cl_2.CO_2.C_2H_5$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66° (EKSTRAND, *B.* 17, 1605).

Bromnaphtoësäure $C_{11}H_7BrO_2 = C_{10}H_6Br.CO_2H$. *Darstellung.* Aus β-Naphtoësäure und Brom, wie bei Brom-α-Naphtoësäure (HAUSAMANN, *B.* 9, 1518). — Körner. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 256°. Kaum löslich in siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig. — $K.C_{11}H_6BrO_2 + 2^1/_2 H_2O$. Amorph. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Körner; löslich in 5000 Thln. Wasser bei 20°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 4300 Thln. Wasser bei 21°. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Nitril $C_{11}H_6BrN = C_{10}H_6Br.CN$. *Darstellung.* Durch Bromiren von β-$C_{10}H_7.CN$ (HAUSAMANN, *B.* 9, 1517). — Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, wenig in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig.

Tribromnaphtoësäure $C_{11}H_5Br_3O_2 = C_{10}H_4Br_3.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von β-Naphtoësäure mit jodhaltigem Brom, zuletzt auf 350° (HAUSAMANN, *B.* 9, 1521). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 269—270°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig. — Die Alkalisalze krystallisiren in Blättchen; sie sind fast unlöslich in kaltem Wasser und schwer löslich in heiſsem. — $Ba(C_{11}H_4Br_3O_2)_2$. Pulver, unlöslich in Wasser.

Tetrabromnaphtoësäure $C_{11}H_4Br_4O_2 = C_{10}H_3Br_4.CO_2H$. *Darstellung.* Wie Tribromnaphtoësäure, unter Anwendung von 4—5 Mol. Brom (HAUSAMANN, *B.* 9, 1523). — Körnige Krystalle (aus Eisessig). Sublimirt, unter theilweiser Verkohlung, in feinen Nadeln. Schmelzp.: 259—260°. — $Ba(C_{11}H_3Br_4O_2)_2$ (bei 120°). Unlösliches Pulver.

Nitronaphtoësäuren $C_{11}H_7NO_4 = C_{10}H_6(NO_2).CO_2H$. Bei der Nitrirung von β-Naphtoësäure entstehen mehrere Mononitrosäuren, die man durch Alkohol und Aether trennt. In beiden Lösungsmittel ist die β-Säure weniger löslich (EKSTRAND, *B.* 12, 1394; vgl. KÜCHENMEISTER, *B.* 3, 741).

a. α-Säure (?). Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig und in warmem Alkohol. — $Ca(C_{11}H_6NO_4)_2$ (bei 140°). Kleine Nadeln. Löslich in 388 Thln. kaltem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 82° (EKSTRAND).

b. *β*-Säure. *Bildung.* Man erhitzt das entsprechende Nitril mit bei 0° gesättigter Salzsäure 5 Stunden lang auf 150—160° (GRAEFF, *B.* 16, 2252). — *Darstellung.* Man durchfeuchtet *β*-Naphtoësäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,41) und erhitzt hierauf gelinde, oder man kocht kurze Zeit eine Eisessiglösung von *β*-Naphtoësäure mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure und fällt mit Wasser. Der Niederschlag wird an Natron gebunden und die Lösung verdunstet, wobei zunächst das Salz der *β*-Säure auskrystallisirt (EKSTRAND, *B.* 18, 1207). — Nadeln. Schmelzp.: 295° (GRAEFF). Sublimirt in kleinen Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Ligroïn, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, ziemlich schwer in heifsem Weingeist und Eisessig. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Dünne, goldglänzende Tafeln (E.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Sehr kleine, stark glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (G.). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Blätter. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (E.). — $6Ba.\bar{A}_2 + C_{11}H_7NO_4 + 24H_2O$. Sehr kleine, glänzende Blätter (G.). — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Leichter löslich als das saure Salz (G.).

Methylester $C_{12}H_9NO_4 = C_{11}H_6NO_4.CH_3$. Grofse, hellgelbe Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 112° (GRAEFF). Ziemlich schwer löslich in Weingeist.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. Grofse, tiefgelbe Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 110—111° (EKSTRAND); 109° (GRAEFF). Leicht löslich in Weingeist.

Isopropylester $C_{14}H_{13}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_3H_7$. Ziemlich lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 75—76° (GRAEFF). Leicht löslich in Weingeist.

Nitril $C_{11}H_6N_2O_2 = C_{10}H_6(NO_2).CN$. *Bildung.* Durch Natriren von *β*-Naphtylcyanid (WELKOW, *B.* 2, 408). — *Darstellung.* Man löst 20 g *β*-Naphtoësäurenitril in einem Gemisch aus 150 ccm rauchender Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), fällt mit Wasser und entfernt aus dem Gemisch isomere Nitrile durch Behandeln mit Ligroïn (GRAEFF, *B.* 16, 2218). — Goldglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 172—173°. Sublimirt in fast farblosen Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heifsem Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether und CS_2, noch leichter in Benzol, äufserst leicht löslich in $CHCl_3$.

c. *γ*-Säure. *Bildung.* Beim Nitriren von *β*-Naphtoësäure (EKSTRAND, *B.* 18, 1205). — *Darstellung.* Siehe die *β*-Säure. Die Mutterlauge des Natriumsalzes der *β*-Säure wird durch HCl gefällt, der Niederschlag mit Alkohol gekocht und die erhaltene Lösung (ungelöst bleibt die *δ*-Säure) mit Salzsäuregas gesättigt. Den erhaltenen Aethylester presst man ab, krystallisirt ihn wiederholt aus Alkohol um und verseift ihn durch Erwärmen mit Vitriolöl. — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 269°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. Kleine gelbe Tafeln oder Blätter. Schmelzp.: 93° (EKSTRAND, *B.* 18, 1206).

d. *δ*-Säure. *Bildung.* Siehe die *γ*-Säure (EKSTRAND, *B.* 18, 1206). Die in Alkohol wenig lösliche *δ*-Säure wird an Kalk gebunden, die am schwersten löslichen Antheile des Calciumsalzes in den Aethylester umgewandelt und dieser aus Ligroïn und dann aus Alkohol umkrystallisirt. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 288—289°. Schwer löslich in Alkohol. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Kleine, grünlichgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{11}NO_4 = C_{11}H_6NO_4.C_2H_5$. Rhombische Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 122° (EKSTRAND, *B.* 18, 1207). Schwer löslich in Alkohol und Ligroïn.

Dinitronaphtoësäure $C_{11}H_6N_2O_6 = C_{10}H_5(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von *β*-Naphtoësäure in rauchender Salpetersäure entstehen zwei Dinitrosäuren (EKSTRAND, *B.* 17, 1603). Man lässt eine alkoholische Lösung des Gemenges langsam verdunsten und trennt beide Säuren mechanisch.

a. *α*-Säure. Lange, feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 226°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in Benzol.

Aethylester $C_{13}H_{10}N_2O_6 = C_{11}H_5N_2O_6.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (EKSTRAND, *B.* 17, 1603). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 141°. Leicht löslich in warmem Alkohol, viel weniger in kaltem.

b. *β*-Säure. Kleine, rektanguläre Prismen. Schmelzp.: 248°. Schwer löslich in Benzol, leicht in warmem Alkohol, Aether und Eisessig. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 140°). Prismatische Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_{13}H_{10}N_2O_6 = C_{11}H_5N_2O_6.C_2H_5$. Kleine, keilförmige Krystalle. Schmelzp.: 165° (E., *B.* 17, 1603). Ziemlich schwer löslich in heifsem Alkohol.

Amidonaphtoësäuren $C_{11}H_9NO_2 = NH_2.C_{10}H_6.CO_2H$. a. *β*-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von *β*-Nitronaphtoësäure mit Eisenvitriol und NH_3 (EKSTRAND, *B.* 18,

1208). Man fällt die Lösung mit Essigsäure. — Kleine, glänzende Schuppen. Schmelzp.: 232°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in siedendem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kurze Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_9NO_2.HCl$ (bei 130°). Lange violette Nadeln. — $C_{11}H_9NO_2.HNO_3$. Grofse Nadeln. — $(C_{11}H_9NO_2)_2.H_2SO_4$. Nadeln.

b. γ-Säure. *Bildung.* Bei der Reduktion der γ-Nitronaphtoësäure (EKSTRAND, *B.* 18, 1206). — Nadeln. Schmelzp.: 211°. Leicht löslich in Alkohol.

c. δ-Säure. *Bildung.* Bei der Reduktion der δ-Nitronaphtoësäure (EKSTRAND, *B.* 18, 1207). — Haarfeine Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 219°.

Amidonaphtoësäureanhydrid (?) $C_{22}H_{16}N_2O_2 = NH_2.C_{10}H_6.CO.CO.C_{10}H_6.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von (α- oder β-?)Nitro-α-Naphtoësäure mit Zinn und Salzsäure (RAKOWSKY, *B.* 5, 1020). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Sublimirbar. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in absolutem Alkohol und Aether. Indifferent. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl.

Diäthylamidonaphtoësäuren $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von $CO.Cl_2$ in eine Benzollösung von Diäthyl-α-Naphtylamin entsteht ein Niederschlag, welcher aus zwei isomeren Säurechloriden $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.COCl$ und dem Amide $N(C_2H_5)_2.C_{10}H_5[CO.C_{10}H_6.N(C_2H_5)_2]_2$ besteht. Diese drei Körper lassen sich durch fraktionnirtes Destilliren trennen. Sie werden von verdünnten Säuren oder kochenden Alkalien nicht angegriffen (B. SMITH, *Soc.* 41, 185).

Chloride $C_{15}H_{16}NOCl = N(C_2H_5)_2.C_{10}H_6.$ CO.Cl. a. α-Chlorid. Kleine, quadratische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°.

b. β-Chlorid. Hexagonale Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 225°.

Amid $C_{44}H_{47}N_3O_2 = N(C_2H_5)_2.C_{10}H_5[CO.C_{10}H_6.N(C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des α- oder β-Chlorides $C_{15}H_{16}NOCl$ mit Diäthyl-α-Naphtylamin auf 180—200° (SM.). — Rhomben (aus Alkohol oder Eisessig). Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Wasser.

Naphtimidoäther $C_{10}H_7.C(NH).OR$. **Aethyläther** $C_{13}H_{13}NO = C_{10}H_7.C(NH).OC_2H_5$. *Bildung.* Man erhält die salzsaure Verbindung dieses Aethers durch Einleiten von HCl in eine Lösung von 2 Thln. β-$C_{10}H_7.CN$ in 1 Thl. Weingeist (KLEIN, PINNER, *B.* 11, 1485). — $C_{13}H_{13}NO.HCl$. Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen glatt in C_2H_5Cl und Naphtoëamid $C_{11}H_7O.NH_2$. Ammoniak scheidet aus dem salzsauren Salz den freien Naphtimidoäthyläther ab. Derselbe ist flüssig und krystallisirt nur nach monatelangem Stehen. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Salzsaurer Naphtimidoisobutyläther $C_{15}H_{17}NO.HCl = C_{10}H_7.C(NH)OC_4H_9.HCl$. *Bildung.* Aus $C_{10}H_7.CN$, Isobutylalkohol und HCl (KLEIN, PINNER). — Krystalle. — Der freie Naphtimidoisobutyläther krystallisirt aus Aether in langen Nadeln. Schmelzp.: 38°.

Naphtimidoacetat $C_{13}H_{11}NO_2 = C_{10}H_7.C(NH).C_2H_3O_2$. Beim Kochen von Naphtimidoäthyläther mit Essigsäureanhydrid (KLEIN, PINNER). $C_{11}H_7(NH).OC_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = C_{13}H_{11}NO_2 + C_2H_3O_2.C_2H_5$. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 150—152°.

β-Naphtoëthiamid $C_{11}H_9NS = C_{10}H_7.CS.NH_2$. *Bildung.* Aus β-Naphtonitril und Schwefelammonium bei 35—40° (BAMBERGER, BOEKMANN, *B.* 20, 1116). — Goldgelbe, seideglänzende, lange Nadeln. Schmelzp.: 149°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in heifsem Wasser unter Zersetzung; zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in H_2S und β-Naphtonitril.

Sulfonaphtoësäuren $C_{11}H_8SO_5 = SO_3H.C_{10}H_6.CO_2H$. a. α-(βα-)Säure. *Darstellung.* Man löst β-Naphtoësäure in erwärmter, rauchender Schwefelsäure und führt die gebildete Sulfonsäure in das saure Baryumsalz über (BATTERSHALL, *A.* 168, 123; STUMPF, *A.* 188, 10). — Krystallinische Masse. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 229—230°. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Oxy-β-Naphtoësäure. — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + H_2O$. Monokline oder trikline Krystalle (B.). Krystallisirt mit $6^1/_2 H_2O$ in langen Nadeln (S.). — $Ba(C_{11}H_7SO_5)_2 + 6^1/_2 H_2O$. Lange Nadeln oder Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem.

b. β-Säure. *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben der α-Sulfonsäure (STUMPF). — $Ba.C_{11}H_6SO_5 + 2H_2O$. Scheidet sich in Häuten ab; ist in Wasser schwerer löslich als das saure Salz. — Das saure Baryumsalz krystallisirt in Prismen und ist erheblich löslicher als das saure Baryumsalz der α-Sulfonsäure.

2. α-Naphtylessigsäure $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 4 Thln. α-Naphtoylameisensäure $C_{10}H_7.CO.CO_2H$ mit 25 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und 3 Thln. rothem Phosphor auf 160° (BÖSSNECK, *B.* 16, 641). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 131°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und α-Methylnaphtalin.

Amid $C_{12}H_{11}NO = C_{12}H_9O.NH_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid $C_{10}H_7.CH_2.COCl$ und NH_3 (BÖSSNECK). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180—181°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, in Aether. CS_2 und Benzol, leicht löslich in Eisessig. Sehr beständig gegen alkoholisches Kali.

Nitril $C_{12}H_9N = C_{10}H_7.CH_2.CN$. *Darstellung.* Aus dem Amid mit P_2O_5 (B.) — Oel. Siedet oberhalb 300°.

3. **Hexahydro-γ-Anthracencarbonsäure** $C_{15}H_{16}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Säuren, beim Erhitzen von γ-Anthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und amorphem Phosphor auf 220—230° (BÖRNSTEIN, *B.* 16, 2612). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 232°. Die Lösungen fluoresciren schwach blau.

E. Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$.

Die Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ können aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-14} in derselben Weise dargestellt werden, wie die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6}. Aus Diphenyl $C_6H_5.C_6H_5$ entsteht, durch Einführung von CO_2, Diphenylcarbonsäure $C_{13}H_{10}O_2$. Die Alkylderivate des Diphenyls liefern, bei der Oxydation, Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$. Ferner entstehen diese Säuren durch Sauerstoffentziehung (vermittelst HJ) aus den Säuren $C_nH_{2n-16}O_3$, $C_nH_{2n-18}O_3$ und durch Anlagerung von Wasserstoff an die Säuren $C_nH_{2n-18}O_2$. In der Phenylbromessigsäure kann (durch Behandeln mit Benzol oder Toluol u. s. w. und Zinkstaub) das Brom gegen ein Radikal C_nH_{2n-7} ausgetauscht werden. $C_6H_5.CHBr.CO_2H + C_6H_6 = (C_6H_5)_2.CH.CO_2H + HBr$. Eine allgemeine Bildungsweise der Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ beruht auf dem Zusammenbringen von Brenztraubensäure mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Vitriolöl, bei niederer Temperatur. $C_3H_4O_3 + 2C_6H_6 = C_{15}H_{14}O_2 + H_2O$.

Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ von der Form $C_nH_{2n-7}.CH_2[1]C_6H_4.CO_2H[2]$ liefern, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Anthrachinon, resp. dessen Homologe.

1. Säuren $C_{13}H_{10}O_2$.

1. **o-Diphenylcarbonsäure** (Phenylbenzoësäure) $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Diphenylenketon $(C_6H_4)_2.CO$ mit Kali (FITTIG, OSTERMAIER, *A.* 166, 374). Bei der Destillation von Natriumsalicylat mit Triphenylphosphat (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 305). — *Darstellung.* Man trägt in schmelzendes Kali, bei möglichst niederer Temperatur, Diphenylenketon ein und erhitzt, bis die Masse mattroth geworden ist. Dann wird die Schmelze mit HCl zerlegt und die freie Säure an Baryt gebunden (SCHMITZ, *A.* 193, 120). — Kleine Nädelchen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in heifsem Alkohol. Das Calciumsalz zerfällt, beim Glühen mit $Ca(OH)_2$, in CO_2, Diphenyl und Diphenylenketon. Wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen. Verbrennt, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, vollständig zu CO_2 und H_2O. Beim Schmelzen mit Kali entstehen CO_2 und Diphenyl.

Salze: SCHMITZ. — $K.C_{13}H_9O_2 + H_2O$. Kleine Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in mäfsig koncentrirter Kalilauge. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Krystalle, ziemlich schwer löslich in Wasser. Giebt bei der trocknen Destillation Diphenylenketon und nur sehr wenig Diphenyl (F., O.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus der Lösung in lauwarmem Wasser in wasserhellen Nadeln.

Aethylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_{13}H_9O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (SCHMITZ). — Dickes Oel. Bleibt bei —20° flüssig. Siedep.: 300—305°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dibromdiphenylcarbonsäure $C_{13}H_8Br_2O_2 = C_{12}H_7Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schmelzen von β-Dibromdiphenylenketon mit Kali (HOLM, *B.* 16, 1082). — Nadeln. Schmelzp.: 212°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ba.\bar{A}_2$. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Nitrodiphenylcarbonsäure $C_{13}H_9(NO_2)O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Diphenylcarbonsäure in rauchende Salpetersäure (SCHMITZ, *A.* 193, 123). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 221—222°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. — $Ca(C_{13}H_8NO_4)_2$. Kleine Warzen. Leicht löslich in Wasser — $Ba.\bar{A}_2$. Warzen, leicht löslich in Wasser.

Amidodiphenylcarbonsäure $NH_2.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$, Carbonylcarbazol s. Carbazol $C_{12}H_9N$.

2. **m-Diphenylcarbonsäure** (?) $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isodiphenylbenzol mit CrO_3 und Essigsäure (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 203, 132). Entsteht,

neben der p-Säure und anderen Säuren, beim Schmelzen von 1 Thl. Benzoësäure mit 6 Thln. Aetzkali (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 808). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—161°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Eisessig. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Diphenyl. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Isophtalsäure. Die wässerige Lösung wird durch Bleizucker gefällt.

Salze: BARTH, SENHOFER. — Das Ammoniaksalz verliert beim Stehen über H_2SO_4 oder auch schon an der Luft allmählich alles NH_3. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Undeutlich krystallinische Masse; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Büschelförmig vereinigte Nadeln. Leicht löslich in Wasser (Unterschied und Trennung der m- von der p-Diphenylcarbonsäure). Hält $4^1/_2H_2O$ (SCHM., SCH.).

Aethylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_{13}H_9O_2.C_2H_5$. Dickliches Oel. Destillirt unzersetzt (BARTH, SCHREDER).

3. **p-Diphenylcarbonsäure** $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von diphenylsulfonsaurem Kalium $C_6H_5.C_6H_4.SO_3K$ mit KCN (DOEBNER, *A.* 172, 111). Die Säure entsteht bei der Oxydation von p-Diphenylbenzol $C_6H_4(C_6H_5)_2$ (SCHULTZ, *A.* 174, 213) oder von Phenyltolyl $C_6H_5.C_6H_4.CH_3$ (CARNELLEY, *B.* 8, 1467). Beim Schmelzen von Benzoësäure mit Kali (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 808). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218—219° (D.); 216—217° (S.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt leicht in Nadeln. Zerfällt, beim Glühen mit CaO, in CO_2 und Diphenyl. Giebt bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Terephtalsäure.

Salze: DÖBNER. — Die Salze sind meist schwer oder unlöslich in Wasser. — $Mg(C_{13}H_9O_2)_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2$. Kleine Blättchen, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und daraus in dünnen Blättchen krystallisirend.

Aethylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_{13}H_9O_2.C_2H_5$. Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 46° (DOEBNER). Leicht löslich in Alkohol.

Nitril $C_{13}H_9N = C_{12}H_9.CN$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 84—85° (DOEBNER). Unzersetzt flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

β-Bromphenylbenzoësäure $C_{13}H_9BrO_2 = C_6H_4Br.C_6H_4.CO_2H$ ($CO_2H : Br = 1 : 4'$). *Bildung.* Beim Oxydiren von p-Bromphenyltolyl $C_6H_4Br.C_6H_4.CH_3$ mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* 51, 88). — Schmelzp.: 193—194°. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol.

Bromphenylbrombenzoësäure $C_{13}H_8Br_2O_2 = C_6H_4Br.C_6H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von α- oder p-Dibromphenyltolyl $C_{13}H_{10}Br_2$ mit CrO_3 und Eisessig entstehen zwei Säuren $C_{13}H_8Br_2O_2$ (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* 47, 589; 51, 89).

a. α-Säure ($CO_2H : Br : Br = 1 : 2$ oder $3 : 4'$). Kleine, nadelförmige Prismen. Schmelzp.: 202—204°. Sublimirbar. Mäfsig löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

b. β-Säure ($CO_2H : Br : Br = 1 : 2$ oder $3 : 4'$). Schmelzp.: 231—232°. Sublimirbar.

Dinitrodiphenylcarbonsäure $C_{13}H_8N_2O_6 = C_6H_4(NO_2).C_6H_3(NO_2).CO_2H$ ($CO_2H : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4'$). *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Diphenylcarbonsäure mit 10 Thln. rauchender Salpetersäure (STRASSER, SCHULTZ, *A.* 210, 192). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 252°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Eisessig. Das in kleinen Nadeln krystallisirende Baryumsalz ist schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{14}H_{10}N_2O_6 = C_{13}H_7N_2O_6.CH_3$. Lange, flache Nadeln. Schmelzp. 156° (ST., SCH.).

Diamidodiphenylcarbonsäure $C_{13}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4(NH_2) . C_6H_3(NH_2) . CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitrodiphenylcarbonsäure mit Zinnchlorür (STRASSER, SCHULTZ). — Leicht löslich in Wasser. Liefert, beim Glühen mit Kalk, β-Diamidodiphenyl.

4. **α-Naphtylakrylsäure** $C_{10}H_7.CH : CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen von 1 Thl. α-Naphtaldehyd $C_{11}H_8O$ mit $^1/_2$ Thl. Natriumacetat und 10 Thln. Essigsäureanhydrid auf 160—180° (LUGLI, *G.* 11, 394). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—207°. Schwer flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, äufserst leicht in Aether. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

2. Säuren $C_{14}H_{12}O_2$.

1. **Diphenylessigsäure** $(C_6H_5)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzilsäure $(C_6H_5)_2.C(OH).CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 150° (JENA, *A.* 155, 84). Beim Behandeln eines Gemenges von 1 Thl. Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ und 2 Thln. Benzol mit Zinkstaub (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 122); die

hierbei erhaltene Säure wird zunächst an Baryt gebunden und dann in den Aethylester übergeführt. Das Nitril entsteht beim Erhitzen von Diphenylbrommethan $(C_6H_5)_2.CHBr$ mit Cyanquecksilber auf 165° (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 33, 590). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145—146° (J.); 148° (F., B.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Aether, Alkohol und Chloroform. Wird von Chromsäuregemisch langsam zu Benzophenon oxydirt. Brom, über erhitzte Diphenylessigsäure geleitet, erzeugt Diphenylbromessigsäure $(C_6H_5)_2.CBr.CO_2H$. Das Baryumsalz zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Diphenylmethan. — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln; in heifsem Wasser kaum löslicher als in kaltem (S., Z.). — $Ba.A_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löst sich leicht in heifsem Alkohol und krystallisirt aus der Lösung mit 2 Mol. Alkohol in monoklinen Krystallen (S., Z.). — $Zn.\bar{A}_2$ (bei 100°). Nadeln; schmilzt unter heifsem Wasser (S., Z.). — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, löslich in viel heifsem Wasser (S., Z.).

Aethylester $C_{16}H_{16}O_2 = C_{14}H_{11}O_2.C_2H_5$. Rektanguläre Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 57—58° (SYMONS, ZINCKE). Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2.

Amid $C_{14}H_{13}NO = (C_6H_5)_2.CH.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 2 g Diphenylacetonitril $(C_6H_5)_2.CH.CN$ mit 6 g KHO und 100 ccm Alkohol (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* 233, 347). Man versetzt die Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166°.

Nitril $C_{14}H_{11}N = (C_6H_5)_2.CH.CN$. *Bildung.* Aus Diphenylbrommethan und Cyanquecksilber bei 165° (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* 233, 349; vgl. FRIEDEL, BAHLSOHN, *Bl.* 33, 590). Beim Behandeln des Dinitrits $C_{14}H_{10}N_2O_4$ (s. Diphenyläthan S. 168) mit Zinn und alkoholischer Salzsäure (ANSCHÜTZ, ROMIG). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 71—72°; Siedep.: 181—184° bei 12 mm. Ziemlich schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether.

Polynitril $(C_{14}H_{11}N)_x$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Nitril $C_{14}H_{11}N$, wenn man 10 g des Dinitrites $C_{14}H_{10}N_2O_4$ (s Diphenyläthan) mit 100 ccm Alkohol (vorher, in der Kälte, mit Salzsäuregas gesättigt) übergiest und die Lösung von 52 g $SnCl_2$ in salzsäurehaltigem Alkohol hinzufügt (ANSCHÜTZ, ROMIG, *A.* 233, 349). Nach mehrstündigem Stehen fällt das Polynitril aus. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167—168°. Aufserordentlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol.

Diphenylbromessigsäure $C_{14}H_{11}BrO_2 = (C_6H_5)_2.CBr.CO_2H$. *Darstellung.* Man leitet Bromdampf, bei 150°, über Diphenylessigsäure (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 131). — Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr und Benzilsäure $C_{14}H_{12}O_3$.

2. **o-Benzylbenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ *Bildung.* Bei längerem Behandeln von o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ mit Natriumamalgam (ROTERING, *J.* 1875, 598). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 114°. Sublimirt in Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flockiges Pulver; krystallisirt aus wässerigem Alkohol mit $3^1/_2H_2O$ in langen Nadeln (ZINCKE, ROTERING, *B.* 9, 633). — $Ba.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Kleine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger, unlöslicher Niederschlag.

Methylester $C_{15}H_{14}O_2 = C_{14}H_{11}O_2.CH_3$. Dicke Flüssigkeit (R.).

Tetrachlorbenzylbenzoësäure $C_{14}H_8Cl_4O_2 = C_6H_5.CH_2.C_6Cl_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei 5—6stündigem Erhitzen auf 180—190° von o-Tetrachlorbenzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6Cl_4.CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor (KIRCHER, *A.* 238, 343). — Haarförmige Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 156—157°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in $CHCl_3$, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Haarförmige Nädelchen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus Nädelchen bestehend.

3. **m-Benzylbenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen von m-Benzhydrylbenzoësäure $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 170° (SENFF, *A.* 220, 244). Entsteht auch bei der Oxydation von m-Benzyltoluol mit verdünntem HNO_3 und beim Behandeln eines Gemisches aus gebromter m-Toluylsäure $CH_2Br.C_6H_4.CO_2H$ und Benzol mit $AlCl_3$, doch eignen sich diese Reaktionen nicht zur Darstellung der Säure (SENFF). — Kurze, feine Nadeln (aus Wasser); kleine Blätchen (aus heifsem, verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 107—108°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Wird durch Chromsäuregemisch glatt zu m-Benzoylbenzoësäure oxydirt.

Salze: SENFF, *A.* 220, 245. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Federartige Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag. Löst sich etwas in heifsem Wasser oder Alkohol und krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

4. **p-Benzylbenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Benzyltoluol durch verdünnte Salpetersäure (ZINCKE, *A.* 161, 106). Bei der Reduktion

von p-Benzhydrylbenzoësäure $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ mit HJ (ZINCKE), von p-Benzoylbenzoësäure mit HJ und Phosphor (GRAEBE, *B.* 8, 1054) oder mit Natriumamalgam (ROTERING, *J.* 1875, 599). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser); glänzende Blättchen oder Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 154—155° (ZINCKE). Sublimirt in breiten Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoylbenzoësäure. Die Salze scheiden sich meist in Körnern oder Krusten ab (ZINCKE). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2$ (bei 150°). Krystallinischer Niederschlag. In Wasser leichter löslich als das Baryumsalz (Z.). — $Ca(C_{14}H_{11}O_2)_2.C_{14}H_{12}O_2$. Scheidet sich beim Einleiten von CO_2 in die Lösung des neutralen Salzes ab (ROTERING). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, schwieriger in kaltem und in verdünntem Alkohol. Leichter in Wasser löslich als benzoylbenzoësaures Baryum (Trennung der Benzyl- von der Benzoylbenzoësäure) (Z.). Krystallisirt mit $2H_2O$ in Blättchen (ROTERING). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, fast unlöslich in heifsem Wasser.

5. **p-Phenyltolylcarbonsäure** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Ditolyl mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, *J.* 1877, 384). — Schmelzp.: 243—244°. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_{14}H_{11}O_2$.

6. **op-Phenyltolylcarbonsäure** $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von flüssigem op-Ditolyl mit CrO_3 und Essigsäure (CARNELLEY, *J.* 1877, 385. — Schmelzp.: 176; 179—180° (C., *Soc.* 37, 707). Unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, löslich in heifsem Alkohol. Geht bei der Oxydation in Terephtalsäure über.

3. Säuren $C_{15}H_{14}O_2$.

1. **Methyldiphenylessigsäure** (α-Diphenylpropionsäure) $CH_3.C(C_6H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Methyldiphenylaceton $(C_6H_5)_2.C(CH_3).CO.CH_3$ (Schmelzp.: 41°) mit Chromsäuregemisch (THÖRNER, ZINCKE, *B.* 11, 1993). Beim Eintragen von Benzol in ein bei —10° bereitetes Gemisch von 1 Vol. Brenztraubensäure und 10 Vol. Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1595). $CH_3.CO.CO_2H + 2C_6H_6 = C_{15}H_{14}O_2 + H_2O$. — Farnkrautartig verzweigte Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173° (TH., Z.); destillirt fast unzersetzt oberhalb 300° (B.). Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, Toluol, in heifsem Alkohol und heifsem Eisessig. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Benzoësäure, CO_2 und Benzophenon. — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2 + 1^1/_2H_2O$. Gleicht dem Baryumsalz (TH., Z.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus viel siedendem Wasser in langen Nadeln (TH., Z.). — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Der **Methylester** ist flüssig.

2. **αβ-Diphenylpropionsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).(CO_2H$. **Dibromderivat** $C_{15}H_{12}Br_2O_2 = C_6H_5.CHBr.CBr(C_6H_5).CO_2H$. **Methylester** $C_{16}H_{14}Br_2O_2 = C_{15}H_{11}Br_2O_2.CH_3$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Phenylzimmtsäuremethylester $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO_2.CH_3$ mit Brom (CABELLA, *G.* 14, 115). — Hexagonale Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 105—108°.

3. **o-Dibenzylcarbonsäure** $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. α- oder β-o-Desoxybenzoïncarbonsäure $C_{15}H_{12}O_3$ mit 6 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) mit $^1/_2$ Thle. rothem Phosphor auf 190° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1019; 18, 2446). Wird leichter erhalten durch einstündiges Kochen von Benzylidenphtalid $C_{15}H_{10}O_2$ mit 5 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 Thl. rothem Phosphor (GABRIEL, *B.* 18, 2444). — Schiffförmige Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 130—131,5°. Unlöslich selbst in heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schwache Säure. Das Silbersalz entwickelt in der Hitze Dibenzyl. — $Ag.C_{15}H_{13}O_2$. Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser.

4. **Phenylbenzylessigsäure** (Dibenzylcarboxylsäure) $C_6H_5.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Chlorameisensäureäthylester mit Natriumamalgam (WÜRTZ, *A. Spl.* 8, 51). Die Säure erhält man beim Behandeln von Phenylzimmtsäure $C_{15}H_{12}O_2$ mit Natriumamalgam (OGLIALORO, *J.* 1878, 821). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 84° (W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen mit Kalk, in Stilben $C_{14}H_{12}$ und Dibenzyl $C_{14}H_{14}$. — Die Salze krystallisiren schwer (WÜRTZ). — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2$. Scheidelt sich in Häutchen ab. — $Pb.\bar{A}_2$. Dicker Niederschlag; Schmelzp.: 146°. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

5. **Phenylbenzylessigsäure** $C_6H_5.CH(CH_2.C_6H_5)CO_2H$ (?). *Bildung.* Das Natriumsalz dieser Säure entsteht, neben α-toluylsaurem Natrium und anderen Produkten, beim Erwärmen von α-toluylsaurem Benzylester mit Natrium (HODGKINSON, *Soc.* 37, 485). — Scheidet sich aus der wässerigen Lösung amorph aus, wandelt sich aber, nach mehrwöchentlichem Stehen, in feine Nadeln um. Schmelzp.: 120°. Sehr wenig löslich in

siedendem Wasser. — $Ca(C_{15}H_{13}O_2)_2$. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung gummiartig ab. Wandelt sich mit der Zeit in Krystallwarzen um, die unter Wasser bei 90° schmelzen.

Der angenommenen Formel nach müsste diese Säure identisch sein mit der obigen Phenylbenzylessigsäure aus Benzylchlorid und Chlorameisenester.

6. p-**Phenyltolylessigsäure** $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben einer kleinen Menge o-Phenyltolylessigsäure, beim Behandeln eines Gemenges von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ und Toluol mit Zinkstaub (ZINCKE, *B.* 10, 996). — Dünne, gezackte Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, weniger leicht in Ligroïn. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, p-Phenyltolylketon und dann p-Benzoylbenzoësäure. Die Salze der Alkalien und Erden werden durch CO_2 theilweise zerlegt. — $Na.C_{15}H_{13}O_2 + 6H_2O$. — $K.\bar{A} + 4H_2O$. Grofse, monokline Tafeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schwer löslich in heifsem Wasser. — Das Bleisalz kann durch Fällung erhalten werden; es krystallisirt aus heifsem Alkohol in feinen Nadeln.

Der **Methylester** ist ein dickes Oel.

Aethylester $C_{17}H_{18}O_2 = C_{15}H_{13}O_2.C_2H_5$. Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 34° (ZINCKE).

Amid $C_{15}H_{15}NO = C_{15}H_{13}O.NH_2$. Warzenförmig vereinigte, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151° (Z.).

7. p-**Methyl-o-Benzylbenzoësäure** $CH_3[1].C_6H_4.CH_2[4-2'].C_6H_4.CO_2H[1']$. *Bildung.* Bei etwa 8stündigem, gelindem Erwärmen der Lösung von 1 Thl. p-Toluolphtaloylsäure $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ in 5 Thln. konc. NH_3 und 5 Thln. H_2O mit 2 Thln. Zinkstaub (GRESLY, *A.* 234, 236). Man fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 133,5—134°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

8. **Tetrahydro-γ-Anthracencarbonsäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von γ-Anthracencarbonsäure mit Natriumamalgam (BÖRNSTEIN, *B.* 16, 2612). Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung der Hydroanthracencarbonsäure $C_{15}H_{12}O_2$ (s. d.). — Glänzende, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 164—165°. Die Lösungen fluoresciren nicht.

4. Säuren $C_{16}H_{16}O_2$.

1. **Dibenzylessigsäure** $(C_6H_5.CH_2)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht, neben Benzylessigsäureester, wenn man das Reaktionsprodukt zwischen Essigäther und Natrium mit Benzylchlorid (schliefslich auf 200°) erhitzt. Die Hauptmenge des gebildeten Produktes siedet oberhalb 300° und besteht aus Dibenzylessigsäureester (SESEMANN, *B.* 6, 1086; MERZ, WEITH, *B.* 10, 759). Beim Behandeln von Benzylzimmtsäure $C_{16}H_{14}O_2$ mit Natriumamalgam (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 70). Beim Erhitzen von Dibenzylmalonsäureester mit alkoholischem Kali (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 439; BISCHOFF, SIEBERT, *A.* 239, 100). Beim Erhitzen von Dibenzylmalonsäure (B., S.). — Prismatische Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 85° (S.); 87° (M., P.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Dibenzylmethan. — $Ca(C_{16}H_{15}O_2)_2 + H_2O$ (M., W.). — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag; schwer löslich in heifsem Wasser und daraus in feinen Nadeln krystallisirend (M., W.). — $Ag.\bar{A}$. Flockiger, unlöslicher Niederschlag (M., W.).

Phenylsulfondibenzylessigsäureäthylester $C_{24}H_{24}SO_2 = C_6H_5.SO_2.C(C_6H_5.CH_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenylsulfonbenzylessigsäureäthylester $C_6H_5.SO_2.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$, Natriumäthylat und Benzylchlorid (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 69). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Mäfsig löslich in kaltem Alkohol. Wird von alkoholischem Kali bei 160° zerlegt in Benzylzimmtsäure, Benzolsulfinsäure und Alkohol.

2. m-**Dimethyl-o-Benzylbenzoësäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ ($CH_3 : CH_3 : CH_2 : CO_2H = 1 : 2 : 4 — 1' : 2'$). *Bildung.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von m-Xylolphtaloylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub (GRESLY, *A.* 234, 237). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 157—158°. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Wenig löslich in Wasser.

3. **Aethylbenzylbenzoësäure** (Pyroamarsäure) $C_{16}H_{16}O_2$. *Bildung.* Amarsäure zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und Pyroamarsäure (ZININ, *J.* 1877, 813). $C_{46}H_{42}O_6 + 4KHO = 2H_2O + 2C_{16}H_{15}O_2.K + 2C_7H_5O_2.K + H_2$. — Grofse, dicke, rhombische Platten oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 94°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Säure und ihre Salze schmecken sehr bitter. — $Ag.C_{16}H_{15}O_2$. Niederschlag.

4. **Säure** $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).C_6H_4.CO_2H$. **Carboxylphenyltolyltrichloräthan**

$C_{16}H_{13}Cl_3O_2 = CH_3.C_6H_4.CH(CCl_3).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Ditolyltrichloräthan $(CH_3.C_6H_4)_2.CH.CCl_3$ mit Chromsäuregemisch (O. FISCHER, *B.* 7, 1192). — Tafelförmige Kryställchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 173—174°. Geht, beim Kochen mit Alkalien, in die Säure $C_{16}H_{12}Cl_2O_2$ über. — Die Alkalisalze krystallisiren gut. Die Salze der Erden sind flockige, schwer lösliche Niederschläge.

5. Säuren $C_{17}H_{18}O_2$.

1. **α-Ditolylpropionsäure** $(CH_3.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Toluol in ein kalt gehaltenes Gemisch von Brenztraubensäure und Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1596). — *Darstellung.* Man tröpfelt in 150 g, auf —10° abgekühltes, Vitriolöl 10 g abgekühlte Brenztraubensäure und setzt dann allmählich 30 g Toluol hinzu. Nach 1 Stunde giebt man 40 g auf —5° abgekühlten Alkohol hinzu, schüttelt gut durch und filtrirt die gebildete Ditolylpropionsäure ab (HAISS, *B.* 15, 1474). — Grofse, glänzende, monokline (FRIEDLÄNDER, *J.* 1882, 367) Würfel (aus Aether oder Alkohol). Schmelzp.: 151—152°. Verflüchtigt sich unzersetzt. Leicht löslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Eisessig und heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und p-Ditolyläthan $C_{16}H_{18}$. Wird von verdünnter HNO_3 nicht angegriffen. Mit Chromsäuregemisch entstehen CO_2, Ditolylketon, Carbonylphenylmethylphenylketon und Benzophenondicarbonsäure; mit $KMnO_4$: Diphenyläthantricarbonsäure $C_{17}H_{14}O_6$. — Das Baryum- und Bleisalz sind schwer lösliche, pulverige Niederschläge; das Kupfersalz ein blaugrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag. — $Ca.\bar{A}_2$. Krystallpulver, schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Weifser Niederschlag; zersetzt sich beim Stehen und am Lichte.

Aethylester $C_{19}H_{22}O_2 = C_{17}H_{17}O_2.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 145° (HAISS).

Bromditolylpropionsäure $C_{17}H_{17}BrO_2$. *Darstellung.* Man erwärmt eine Lösung der Ditolylpropionsäure in $CHCl_3$ mit Brom, destillirt dann das $CHCl_3$ (und Brom) ab und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um (HAISS, *B.* 15, 1478). — Krystalle. Schmelzp.: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. — $Ba.\bar{A}_2$. Sehr schwer löslich in Wasser.

Dinitroditolylpropionsäure $C_{17}H_{16}(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Man trägt Ditolylpropionsäure in ein, auf —5° abgekühltes, Gemisch aus gleichen Theilen rauchender und gewöhnlicher Salpetersäure ein, fällt mit Eis und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um (HAISS). — Gelbliche Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 129°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser; krystallisirt aus heifsem in Drusen.

Tetranitroditolylpropionsäure $C_{17}H_{14}(NO_2)_4O_2 + xH_2O$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Ditolylpropionsäure in ein, auf 15° abgekühltes, Gemisch von 2 Thln. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. Vitriolöl (HAISS). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol), welche durch Liegen an der Luft opak werden, unter Verlust von Krystallwasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 223—225°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig. — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich; das Zinksalz ist ein in Wasser schwer lösliches Pulver.

Diamidoditolylpropionsäure $C_{17}H_{20}N_2O_2 = C_{17}H_{16}(NH_2)_2O_2$. *Darstellung.* Aus Dinitroditolylpropionsäure mit Zinn und Salzsäure (HAISS). — Flockiger Niederschlag. — Das salzsaure Salz wird aus der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol in Nadeln gefällt. — $C_{17}H_{20}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$ (bei 100°). Wird (aus alkoholischen Lösungen) als gelber Niederschlag erhalten, der sich leicht in Wasser löst.

2. (1, 2, 4) **Trimethyl-o-Benzylbenzoësäure** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pseudocumolphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub und NH_3 (GRESLY, *A.* 234, 238). — Nadeln. Schmelzp.: 184—186°.

3. (1, 3, 5) **Trimethyl-o-Benzylbenzoësäure** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Mesitylenphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zinkstaub und NH_3 (GRESLY, *A.* 234, 238). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 221°.

4. **Diphenylvaleriansäure** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Tetrahydrocornicularsäure $C_{17}H_{18}O_3$ durch HJ (SPIEGEL, *B.* 15, 1548). — Dickflüssiges Oel.

6. Isobutylbenzylbenzoësäure $C_{18}H_{20}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Schmelzen von Isobutylamarsäure mit Kali (ZININ, *J.* 1877, 815). $C_{50}H_{50}O_6 + 4KOH = 2C_{18}H_{19}O_2.K + 2C_7H_5O_2.K + 2H_2O + H_2$. — Schiefe, rhombische Primen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether; löslich in 6 Thln. siedendem Alkohol. — Das Calcium- und Baryumsalz sind flockige Niederschläge. — $Ag.C_{18}H_{19}O_2$. Käsiger Niederschlag.

7. Diäthylphenylpropionsäure $C_{19}H_{22}O_4 = (C_2H_5.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus Aethylbenzol, Brenztraubensäure und Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1597). — Vierseitige, längliche Tafeln (aus wasserfreiem Aether). Schmelzp.: 116°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn.

8. Aethyloktoäthenylisopropylessigsäure $C_{23}H_{30}O_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben anderen Säuren und Ketonen, beim Ueberleiten von Kohlenoxyd, bei 160°, über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumisovalerianat (LOOS, *A.* 202, 325). — Dickflüssig. Siedet oberhalb 360°.

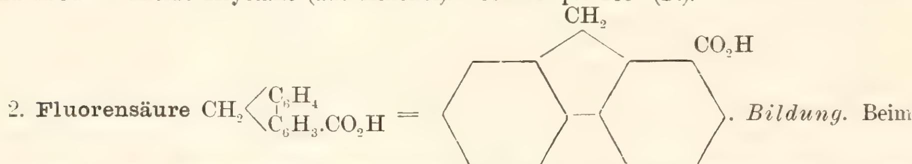
F. Säuren $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Säuren $C_{14}H_{10}O_2$.

1. **Diphenylenessigsäure** $\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylenglykolsäure $C_{12}H_8.C(OH).CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 140° (FRIEDLÄNDER, *B.* 10, 536). — Kleine, undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 220—222°. Fast unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt bei längerem Erhitzen, für sich, glatt beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Fluoren $C_{13}H_{10}$. — $Ag.C_{14}H_9O_2$. Leicht zersetzlicher Niederschlag.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_9O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 165° (F.).

2. **Fluorensäure** $CH_2\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_3.CO_2H\end{matrix}$ =



. *Bildung.* Beim Behandeln von Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ mit Natriumamalgam (FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 13). — Kleine Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 245—246°. Sublimirt unzersetzt. Kaum löslich in siedendem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, weniger in kaltem. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Fluoren. Wird von Chromsäuregemisch total verbrannt. Mit alkalischer Chamäleonlösung entsteht Diphenylenketoncarbonsäure. — $Ca(C_{14}H_9O_2)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Dünne Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{14}H_9O_2.C_2H_5$. Lange Prismen. Schmelzp.: 53,5° (F., L.). Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, viel weniger in kaltem).

2. Säuren $C_{15}H_{12}O_2$.

1. **Phenylzimmtsäure** $C_6H_5.CH{:}C(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Durch 8stündiges Erhitzen von (16 Thln.) Benzaldehyd mit (26 Thln.) trockenem α-toluylsaurem Natrium und (60 Thln.) Essigsäureanhydrid auf 150—160° (OGLIALORO, *J.* 1878, 820). $C_7H_6O + C_6H_5.CH_2.CO_2Na + (C_2H_3O)_2O = C_{15}H_{12}O_2 + Na.C_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$. — Feine, lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 169—170°. Etwas löslich in kaltem Wasser, reichlicher in warmem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Phenylbenzylessigsäure $C_{15}H_{14}O_2$ über. — $Ba(C_{15}H_{11}O_2)_2 + 4H_2O$. Glänzende Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2$ und $Ag.\bar{A}$ sind Niederschläge.

Methylester $C_{16}H_{14}O_2 = C_{15}H_{11}O_2.CH_3$. Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 77—78° (CABELLA, *G.* 14, 115).

Der **Aethylester** ist flüssig.

2. **Hydro-γ-Anthracencarbonsäure** $C_6H_4.C_2H_4.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Behandeln einer alkoholischen Lösung von γ-Anthracencarbonsäure mit Natriumamalgam, auf dem Wasserbade, unter zeitweiligem Neutralisiren des Natrons durch Essigsäure (BÖRNSTEIN, *B.* 16, 2612). Die Lösung wird abdestillirt, der Rückstand mit HCl gefällt, der Niederschlag in warmer Sodalösung gelöst und durch Säuren gefällt. Man löst die freie Säure in Alkohol, versetzt die kalte Lösung mit Wasser bis zur Trübung und erhitzt. Die beim Erkalten sich ausscheidende Säure wird in gleicher Weise wiederholt in Alkohol gelöst und durch wenig Wasser ausgeschieden. — Blättchen. Schmelzp.: 203°. Leicht löslich in Lösungsmitteln; die Lösungen fluoresciren schwach blau. Die Salze der Alkalien sind leicht, jene der Erden schwer löslich in Wasser.

3. Benzylzimmtsäure $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5.CH:C(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylsulfondibenzylessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali auf 160° (MICHAEL, PALMER, *Am.* 7, 69). $C_6H_5.SO_2.C(CH_2.C_6H_5)_2.CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_{16}H_{13}O_2.K + C_6H_5.SO_2K + C_2H_5.OH + H_2O$. — Lange Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 157°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, mäfsig löslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Natriumamalgam in Dibenzylessigsäure übergeführt. — Na.Ā. Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

4. Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von 25 g Zimmtsäure mit 100 g H_2SO_4 und 104 g Wasser (E. ERDMANN, *A.* 216, 180). $2C_9H_8O_2 = C_{17}H_{16}O_2 + CO_2$. Wenn die Flüssigkeit beim Erkalten keine Zimmtsäure mehr abscheidet, wird sie mit Aether verdünnt, die ätherische Schicht abgehoben und wiederholt mit Sodalöung geschüttelt. In die Soda geht die Distyrensäure über, während das Distyrol im Aether gelöst bleibt. Die Sodalösung wird durch Schütteln mit frischem Aether gereinigt, dann vom Aether durch Erwärmen befreit und mit HCl gefällt. Man löst die gefällte Säure in NH_3, fällt mit $CaCl_2$ und kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus, um den mitgefällten zimmtsauren Kalk auszuziehen. Dann wird das Calciumsalz mit Soda zersetzt und die Lösung durch HCl gefällt. — Amorph. Erweicht beim Erwärmen und ist bei 50° völlig geschmolzen. Destillirt fast unzersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig; bedeutend schwerer in Ligroin. Wird von Natriumamalgam und beim Kochen mit Schwefelsäure (von 50 %) nicht verändert. Verbindet sich nicht direkt mit Brom. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, CO_2 und Benzoësäure. — Ca.$\bar{A}_2$. Amorpher Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — Ba.$\bar{A}_2$. Wird aus der ammoniakalischen Lösung der Säure, durch $BaCl_2$, als weiche, teigige Masse gefällt, die beim Stehen hart wird und in Wasser weit leichter löslich ist als das Calciumsalz. — Ag.Ā. Voluminöser Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_{19}H_{20}O_2 = C_{17}H_{15}O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (ERDMANN). — Dickflüssiger, ätherisch riechender Syrup.

5. Säuren $C_{18}H_{18}O_2$.

1. **Diäthylcarbobenzoësäure** $C_{18}H_{18}O_2$ oder $C_{16}H_{16}O_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Toluylenhydrat, beim Erhitzen von Desoxybenzoïn mit alkoholischer Lauge (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 155, 66). $3C_6H_5.CO_2.CO.C_6H_5 + 2C_2H_5.OH = 2C_{14}H_{14}O$ (Toluylenhydrat) $+ C_{18}H_{18}O_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt je 5 Thle. Desoxybenzoïn mit 1 Thl. KOH und 10 Thln. Alkohol (von 85 %) auf 150°, destillirt den Alkohol ab, zerlegt den Rückstand mit Essigsäure und krystallisirt die freie Säure aus Alkohol um (ZAGUMENNY, *A.* 184, 163). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 102°; Siedep.: 238—240° bei 11 mm (ANSCHÜTZ, BERNS, *B.* 20, 1392). Leicht löslich in Aether und Eisessig, ziemlich in kochendem Weingeist, viel weniger in kaltem. Unlöslich in NH_3. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali auf 200°, in Benzoësäure und Diäthylbenzoësäure. $C_{18}H_{18}O_2 + 2H_2O = C_7H_6O_2 + C_{11}H_{14}O_2 + H_2$. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Wandelt sich bei 2stündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 4 Thln. H_2O) in ein braunes Oel um, das sich leicht in Weingeist löst. Aus dieser Lösung werden durch Wasser erst ein Harz und dann Krystalle $C_{18}H_{18}O_2$ abgeschieden, die bei 132° schmelzen, sich in Weingeist ziemlich schwer lösen und daraus in kleinen Prismen krystallisiren (L., S.). — Ag.$C_{18}H_{17}O_2$. Amorpher Niederschlag (Z.).

Aethylester $C_{20}H_{22}O_2 = C_{18}H_{17}O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (ZAGUMENNY). — Flüssig.

Dinitrodiäthylcarbobenzoësäure $C_{18}H_{16}(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von 1 Thl. Diäthylcarbobenzoësäure in 5 Thle. rauchende Salpetersäure bei 0° (ZAGUMENNY, *A.* 184, 170). — Lange, platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155 bis 156°. 1 Thl. löst sich in 26 Thln. siedendem Alkohol (von 95 %) auf. Liefert, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, ein gut krystallisirtes Zinnchlorürdoppelsalz des Diamidoderivates (?).

2. **Isopropylphenylzimmtsäure** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.C(CH.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 180° von 15 g trockenem, homocuminsaurem Natrium mit 8 g Benzaldehyd und 50 g Essigsäureanhydrid (MAGNANINI, *G.* 15, 509). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 183—184°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — Ca.$\bar{A}_2$. Unlöslich. — Ag.Ā. Niederschlag.

3. **Retensäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Dioxyretisten und einer Säure $C_{16}H_{16}O_3$, beim Behandeln von Reten $C_{18}H_{18}$ mit Chromsäuregemisch (EKSTRAND, *A.* 185, 111). Man fällt das Produkt mit Wasser, entzieht dem Niederschlage durch Soda die Säuren

und trennt diese durch Darstellung der Baryumsalze. Retensaures Baryum ist viel weniger löslich als das Salz der Säure $C_{16}H_{16}O_2$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 222°. Sublimirt in langen Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. — $Na.C_{18}H_{17}O_2$. Große Blätter; ziemlich leicht löslich in Wasser. — Das Baryumsalz wird durch Fällung, aus verdünnten Lösungen, in kleinen Schuppen erhalten. Es ist schwer löslich in Wasser. — Das Blei- und Silbersalz sind amorphe Niederschläge.

6. Säure $C_{19}H_{20}O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Benzyl-p-Tolylketon mit Natrium (MANN, *B.* 14, 1646). — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 92,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$.

7. Dipropylcarbobenzoësäuren $C_{20}H_{22}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 5 Thln. Desoxybenzoïn mit 11 Thln. einer Lösung von 1 Thl. KOH in 10 Thln. Normalpropylalkohol auf 150° (ZAGUMENNY, *A.* 184, 166). (Ein Gemenge von Isopropylalkohol und Kali wirkt auf Desoxybenzoïn nicht ein — Z.) Das Reaktionsprodukt besteht aus zwei isomeren Säuren, die sich durch ungleiche Löslichkeit in Alkohol und Aether unterscheiden.

a. α-Säure. Blättrige Krystalle. Schmelzp.: 139°. 1 Thl. löst sich in 5 Thln. siedenden Alkohols (von 95 %).

Dinitrosäure $C_{20}H_{20}(NO_2)_2O_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen der α-Säure in kalter rauchender Salpetersäure (ZAGUMENNY). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. 1 Thl. löst sich in 40 Thln. siedendem Alkohol (von 95 %), sehr wenig in kaltem.

b. β-Säure. Oktaëdrische Krystalle. Schmelzp.: 90°. Löslich in ½ Thl. siedenden Alkohols (von 95 %). In kaltem Aether viel leichter löslich als die α-Modifikation. Verharzt beim Nitriren.

8. Diisobutylcarbobenzoësäure $C_{22}H_{26}O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Toluylenhydrat, beim Erhitzen von Desoxybenzoïn mit Kali und Isobutylalkohol (ZAGUMENNY, *A.* 184, 169). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 148°. 1 Thl. löst sich in 20 Thln. siedenden Alkohols von 95 %.

9. Diisoamylcarbobenzoësäure $C_{24}H_{30}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Desoxybenzoïn mit KOH und Fuselöl auf 136° (ZAGUMENNY). — Feine lange Nadeln. 1 Thl. löst sich in 28 Thln. siedenden Alkohols von 95 %.

G. Säuren $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Säuren $C_{15}H_{10}O_2$.

1. **α-Anthracencarbonsäure** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CO_2H)\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Das Chlorid $C_{15}H_9O.Cl$ dieser Säure entsteht durch Erhitzen von Anthracen mit $COCl_2$ auf 180—200° (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* 2, 678). — Lange, seideglänzende, hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 206°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem, leicht in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen für sich, rascher beim Erhitzen mit Natronkalk, in CO_2 und Anthracen. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Anthrachinon. — Die Salze sind meist löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_{15}H_9O_2$. Mikroskopische Krystalle.

2. **β-Anthracencarbonsäure** $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_3.CO_2H$ (?). *Bildung.* Das Nitril entsteht beim Destilliren von anthracensulfonsaurem Kalium (dargestellt durch Lösen von Anthracen in Vitriolöl) mit gelbem Blutlaugensalz (LIEBERMANN, RATH, *B.* 8, 246). — Krystallisirt aus alkoholischer Lösung allmählich in gelben Nadeln; bei schnellerem Eindampfen scheidet sich die Säure fast amorph ab. Krystallisirt aus Essigsäure in citronengelben, zu Warzen vereinigten Nadeln (LIEBERMANN, BISCHOF, *B.* 13, 48). Wird bei 220—230° weich und schmilzt unregelmäßig bei 260°. Sublimirt unzersetzt in orangegelben Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Aether, leichter in Alkohol und Eisessig. Zerfällt, beim Erhitzen mit Natronkalk, in CO_2 und Anthracen. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Anthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_4$ oxydirt. Die Salze sind meist leicht löslich. Die Säure und ihre Salze fluoresciren blau. — Die Salze der Erden $Ca(C_{15}H_9O_2)_2$ (bei 130°) und $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°) trocknen zu amorphen, gelblichen Massen ein. — Das Bleisalz ist ein flockiger Niederschlag.

3. γ-**Anthracencarbonsäure** $C_6H_4.C_2H_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht, neben einer kleinen Menge des Nitrils der β-Säure, beim Destilliren von anthracensulfonsaurem Natrium (gebildet durch Reduktion von Anthrachinonsulfonsäure) mit gelbem Blutlaugensalz (BISCHOF, LIEBERMANN, *B.* 13, 47). Die Nitrile werden durch alkoholisches Kali zerlegt und die freien Säuren durch Darstellung der Baryumsalze getrennt. Das Salz der β-Säure ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Beim Kochen von β-Anthrachinoncarbonsäure $C_6H_4(CO)_2.C_6H_3.CO_2H$ mit Zinkstaub und verdünntem NH_3 (BÖRNSTEIN, *B.* 16, 2610). — Kleine, gelbe Blättchen (aus Alkohol). Sublimirt in Blättchen und Nadeln. Schmilzt oberhalb 280° nicht scharf, aber unzersetzt. In Alkohol und Eisessig schwerer löslich als die β-Säure. Die alkoholische Lösung fluorescirt intensiv blau. Wenig löslich in $CHCl_3$, kaum löslich in CS_2 und Benzol. Wird von Reduktionsmitteln (HJ, Natriumamalgam) in die Säuren $C_{15}H_{12}O_2$, $C_{15}H_{14}O_2$, $C_{15}H_{16}O_2$ umgewandelt. Liefert, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, eine Anthrachinoncarbonsäure. Beim Einleiten von Chlor (resp. Brom) in eine Chloroformlösung der Säure entsteht erst γ-Chloranthracencarbonsäure und dann Dichloranthracen (Schmelzp.: 209°) (resp. Dibromanthracen). — $Na.C_{15}H_9O_2$ (bei 130°). Kleine, glänzende Flitterchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung fluorescirt. — Das Baryumsalz ist etwas löslich in kochendem Wasser und unlöslich in kaltem.

Methylester $C_{16}H_{12}O_2 = C_{15}H_9O_2.CH_3$. Gelbliche Prismen oder rhombische Tafeln. Schmelzp.: 111° (BEHLA, *B.* 20, 703). Destillirbar.

Aethylester $C_{17}H_{14}O_2 = C_{15}H_9O_2.C_2H_5$. Schmelzp.: 134° (B., L.). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{15}H_9OCl$. Gelbe Warzen und Krusten (aus Benzol) (BÖRNSTEIN, *B.* 16, 2611). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2. Wird von Wasser erst beim Kochen zerlegt.

Amid $C_{15}H_{11}NO = C_{15}H_9O.NH_2$. Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 293—295° (BÖRNSTEIN). Unlöslich in Wasser, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Schwer löslich in Alkohol. Die Lösungen fluoresciren blau.

γ-**Chloranthracencarbonsäure** $C_{15}H_9ClO_2 = C_6H_4\left\langle{CCl \atop C(CO_2H)}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von (1 Mol.) Chlor in eine Chloroformlösung von γ-Anthracencarbonsäure (BEHLA, *B.* 20, 704). Das Chlorid dieser Säure entsteht bei 6—7 stündigem Erhitzen auf 240—250° von je 3 g Anthracen mit 5—6 g $COCl_2$ (BEHLA). — Lange, grüngelbe, glänzende Nadeln (aus Benzol). Sublimirt oberhalb 155° in Nadeln. Schmilzt bei 258—259°, dabei in CO_2 und Chloranthracen zerfallend. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in CS_2, fast gar nicht in Ligroïn. Die Lösungen fluoresciren blau. Die alkoholische Lösung schmeckt intensiv bitter. Wird von Oxydationsmitteln in Anthrachinon übergeführt. Sehr beständig gegen schmelzendes Kali. Mit alkoholischem Kali entsteht Anthracencarbonsäure — $K.\bar{A}$. Sehr feine, gelbe Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende, gelbliche Prismen. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus hellgelben, mikroskopischen Prismen bestehend.

Methylester $C_{16}H_{11}ClO_2 = C_{15}H_8ClO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (BEHLA). — Feine, gelbe Nadeln oder große, sechseckige Tafeln. Schmelzp.: 123°. Löst sich in Alkohol u. s. w. mit blauer Fluorescenz.

γ-**Bromanthracencarbonsäure** $C_{15}H_9BrO_2 = C_6H_4\left\langle{CBr \atop C(CO_2H)}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Eisessiglösung von γ-Anthracencarbonsäure mit Brom (BEHLA, *B.* 20, 704). — Lange, grüngelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt von 160° an. Schmilzt bei 266°, dabei in CO_2 und Bromanthracen zerfallend. Löslich in Alkohol, äußerst schwer in Benzol. Die Lösungen fluoresciren blau. — $K.\bar{A}$. Lange, gelbe, sehr feine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische, hellgelbe Prismen.

Sulfoanthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}SO_5 = SO_3H.C_{14}H_8.CO_2H$. *Bildung.* Bei 12 stündigem Stehen bei 0° von 1 g Anthracen-γ-Carbonsäure mit 10 g Vitriolöl (BEHLA, *B.* 20, 706). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Die wässerige Lösung fluorescirt stark blau. — $Ba.C_{15}H_8SO_5$.

Disulfoanthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}S_2O_8 = (SO_3H)_2.C_{14}H_7.CO_2H$. *Bildung.* Aus 1 g Anthracen-γ-Carbonsäure und 5 g rauchender Schwefelsäure, in der Kälte (BEHLA, *B.* 20, 707). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Die wässerige Lösung fluorescirt nicht. Die Lösung in Schwefelsäure fluorescirt stark gelbgrün. — $Ba_3(C_{15}H_7S_2O_8)_2$. Schwefelgelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser.

4. α-**Phenanthrencarbonsäure** ${CH.C_6H_4 \atop \| \quad | \atop CH.C_6H_3.CO_2H}$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei der Destillation von α-phenanthrensulfonsaurem Natron mit gelbem Blutlaugen-

salz (SCHULTZ, *A.* 196, 13). — Krumme Blättchen (aus heifsem Eisessig). Schmelzp.: 266° (JAPP, *Soc.* 37, 86). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Sublimirt unter theilweiser Verkohlung. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Phenanthren. Geht, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, in Phenanthrenchinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_4$ über. — $Na.C_{15}H_9O_2 + 4H_2O$. Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 6,8 Thle. des wasserfreien Salzes (JAPP). — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Sehr feine, lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,066 Thle. und bei 100° 0,560 Thle. wasserfreien Salzes (JAPP).

5. β-**Phenanthrencarbonsäure** $\begin{matrix} C_6H_4.C.CO_2H \\ C_6H_4.CH \end{matrix}$. *Bildung.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von β-phenanthrensulfonsaurem Natrium mit gelbem Blutlaugensalz (JAPP, *Soc.* 37, 84). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 250—252°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Sublimirt in Blättern. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Phenanthren. Giebt, bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure, Phenanthrenchinon. — $Na.C_{15}H_9O_2 + 5H_2O$. Lange, rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 6,2 Thle. des wasserfreien Salzes. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Lange, rechtwinkelige Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,27 Thle. und bei 100° 3,70 Thle. des wasserfreien Salzes.

2. Säuren $C_{17}H_{14}O_2$.

1. **Atronsäure** $\begin{matrix} C_6H_5.C(CO_2H).CH \\ C_6H_4.CH_2.CH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH \text{———} CH \\ C_6H_4.CH(CO_2H).CH \end{matrix}$. *Bildung.* Bei der Destillation von α-Isatropasäure (FITTIG, *A.* 206, 46). $C_{18}H_{16}O_4 = C_{17}H_{14}O_2 + CO + H_2O$. Das Destillat wird mit Sodalösung behandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Die Sodalösung wird dann abgedampft, mit HCl gefällt, die freien Säuren in NH_3 gelöst und mit $CaCl_2$ gefällt. Das gefällte atronsaure Salz wird bald abfiltrirt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Das Filtrat vom Kalksalzniederschlage wird 5 Minuten lang gekocht, wodurch β-isatropasaures Calcium ausfällt. Es bleibt jetzt nur noch α-Isatropasäure gelöst, die man durch HCl fällt und aus Eisessig umkrystallisirt. — Wird aus den Salzen als amorphes Pulver gefällt. Schmelzp.: 164°. Fast unlöslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Eisessig und daraus in durchsichtigen Prismen krystallisirend. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Flockiger Niederschlag; schwer löslich in siedendem Wasser und daraus in glänzenden Nadeln krystallisirend. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Gleicht dem Calciumsalz, in siedendem Wasser aber erheblich löslicher.

2. **Isatronsäure** $C_{17}H_{14}O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. α- oder β-Isatropasäure mit 8—9 Thln. Vitriolöl auf 40—45°, so lange Gasentwickelung erfolgt (FITTIG). Hierbei entsteht wahrscheinlich erst eine Sulfonsäure, denn beim Verdünnen mit Wasser wird nichts gefällt, und erst durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser, im Wasserbade, scheidet sich die Isatronsäure aus. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 156—157°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert bei der trockenen Destillation CO_2 und Atronol $C_{16}H_{14}$; beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° entsteht Atronylensulfonsäure $C_{16}H_{11}(SO_3H)$. — $Ca.\bar{A}_2$. Voluminöser Niederschlag; wird beim Kochen pulverig. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Zäher Niederschlag, der bald fest wird. Fast unlöslich in kaltem Wasser; krystallisirt aus siedendem in kleinen Prismen.

H. Säuren $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Idrylcarbonsäure $C_{16}H_{10}O_2$. *Bildung.* Das Nitril entsteht beim Destilliren von idryldisulfonsaurem Kalium mit Cyankalium (GOLDSCHMIEDT, *M.* 1, 231). — Gelblichweifse Flocken (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 165°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Idryl. — $Ag.C_{16}H_9O_2$. Fast weifser Niederschlag, nicht ganz unlöslich in kaltem Wasser.

2. Säure $C_{20}H_{18}O_2$ — s. Polyporsäure $C_{18}H_{14}O_4$.

I. Säuren $C_nH_{2n-24}O_2$.

o-Säuren $(C_nH_{2n-7})_2.CH.C_6H_4.CO_2H$ entstehen bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch der Anhydride (Phtalide) der o-Säuren $C_nH_{2n-7}.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (GRESLY, *A.* 234, 242). $C_6H_5.\overline{CH.C_6H_4.CO}$ (O-Brücke) $+ C_6H_6 = (C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$.

1. Pyrencarbonsäure $C_{17}H_{10}O_2 = C_{16}H_9.CO_2H$. *Darstellung.* Man schmilzt das Nitril dieser Säure mit Aetzkali und wenig Wasser, löst die Schmelze in H_2O und fällt mit H_2SO_4. Die freie Säure wird durch wiederholtes Lösen in Soda und Fällen mit HCl gereinigt und dann aus Aetheralkohol umkrystallisirt (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER, *M.* 4, 256). — Gelbliche Warzen. Schmelzp.: 267°. Sublimirt, bei sehr vorsichtigem Erwärmen, in langen Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in heifsem, absolutem Alkohol und in Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, glatt in CO_2 und Pyren. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Mikroskopische Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend.

Nitril (Cyanpyren) $C_{17}H_9N = C_{16}H_9.CN$. *Bildung.* Entsteht, neben Pyren und dem Nitril der Pyrendicarbonsäure, beim Destilliren von je 6 g pyrendisulfonsaurem Kalium mit 8 g entwässertem Blutlaugensalz und Eisenfeile (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER). Man scheidet die beiden Nitrile durch Lösen in Benzol und partielles Ausfällen mit Ligroïn, wobei zunächst das Nitril $C_{16}H_8(CN)_2$ ausfällt. Das Nitril $C_{16}H_9.CN$ befreit man vom Pyren durch Lösen in Alkohol und Versetzen mit Pikrinsäure, wobei zunächst Pyrenpikrat ausgeschieden wird. — Feine Nadeln oder Warzen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol, Aether, CS_2, Eisessig und Ligroïn. Die Lösungen fluoresciren grün. Wird durch Kochen mit koncentrirter, wässeriger oder alkoholischer Kalilauge kaum zersetzt. Erst beim Schmelzen mit Kali erfolgt Spaltung in NH_3 und Pyrencarbonsäure.

Pikrat $2C_{17}H_9N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Ziegelrothe Nadeln. Schmelzp.: 133—134° (G., W.). Sehr unbeständig; wird schon von kaltem Alkohol zerlegt.

2. Säuren $C_{20}H_{16}O_2$.

1. **Triphenylessigsäure** $(C_6H_5)_3C.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril entsteht durch Erhitzen von Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3.CCl$ mit Cyanquecksilber auf 150—170° (E. und O. FISCHER, *A.* 194, 260). Um die freie Säure zu erhalten, wird das Nitril mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 200—220° erhitzt. Man erhitzt 250 g $AlCl_3$ mit 340 g Benzol und 250 g Trichloressigsäure, destillirt das Produkt mit Wasser, kocht den Rückstand mit NH_3 aus, fällt die ammoniakalische Lösung durch HCl und krystallisirt die gefällte Säure aus Eisessig um (ELBS, TÖLLE, *J. pr.* [2] 32, 624). — Feine, monokline (GROTH, *J.* 1881, 853), sechsseitige Blättchen und Prismen (aus Eisessig). Erweicht bei 230° und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 264°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Ligroïn, etwas schwerer in Essigsäure. Zerfällt beim Erhitzen zum Theil in CO_2 und Triphenylmethan. Wird von $KMnO_4$ oder von CrO_3 (und Essigsäure) nur spurenweise angegriffen. Sehr schwache Säure. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag, unlöslich in Wasser (E., T.).

Nitril $C_{20}H_{15}N = C_{19}H_{15}.CN$. Lange, dreiseitige, monokline (GROTH, *J.* 1881, 518) Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 127,5° (FISCHER). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in heifsem Benzol und Eisessig, schwer in Ligroïn. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, in einen polymeren Körper um, der bei 210° schmilzt, in Nadeln krystallisirt und sich indifferent verhält.

Sulfotriphenylessigsäure $C_{20}H_{26}SO_5 = SO_3H.C_{19}H_{24}.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Triphenylessigsäure mit rauchender Schwefelsäure (ELBS, TÖLLE, *J. pr.* [2] 32, 624). — $Ba.C_{20}H_{24}SO_5 + H_2O$. Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. **o-Triphenylmethancarbonsäure** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Reduktion des Anhydrides der Triphenylcarbinolcarbonsäure $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$ (BAEYER, *A.* 202, 52). Beim Behandeln eines Gemisches aus Phenylphtalid $C_6H_5.\overset{\ulcorner\!-O-\!\urcorner}{CH.C_6H_4.CO}$ und Benzol mit $AlCl_3$ (GRESLY, *A.* 234, 242). — *Darstellung.* Man kocht Diphenylphtalid $(C_6H_5)_2.C\Big\langle{C_6H_4 \atop O}\Big\rangle CO$ mit koncentrirter, alkoholischer Natronlauge, bis die Flüssigkeit, nach Wasserzusatz und Wegkochen des Alkohols, klar bleibt, fügt Zinkstaub hinzu und erhitzt einige Zeit zum Sieden. Die verdünnte und filtrirte Flüssigkeit fällt man mit Säure. Das Nitril dieser Säure entsteht, wenn man eine Lösung von o-Diazotriphenylmethanchlorid [dargestellt aus 10 g o-Amidotriphenylmethan (gelöst in 9 g HCl und 100 g H_2O) und 3 g $NaNO_2$ (gelöst in 10 g H_2O)] in eine auf 90° erwärmte Lösung von 10 g krystallisirtem Kupfervitriol und 12 g KCN in 60 g H_2O einträgt (O. FISCHER, FRÄNKEL, *A.* 241, 364). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 161—162° (F., FR.) Leicht löslich in Alkohol, Benzol, etwas schwerer in Ligroïn. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Eisessig. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt sublimiren. Zerfällt, beim Schmelzen mit Barythydrat, in CO_2 und Triphenylmethan. Wird von CrO_3 und Essigsäure leicht zu Diphenylphtalid oxydirt. — $Ag.\bar{A}$. Flocken. Unlöslich in Wasser.

Dichlortriphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{14}Cl_2O_2 = (C_6H_4Cl)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Dichlordiphenylphtalid $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$ mit alkoholischer Natronlauge und Reduktion der gebildeten Dichlortriphenylcarbinolcarbonsäure $C_{20}H_{14}Cl_2O_3$ mit Zinkstaub und Natronlauge (BAEYER, *A.* 202, 84). — Sechsseitige Täfelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. In kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton. Wird von Chromsäuregemisch zu Dichlorphenyloxanthranol $C_{20}H_{12}Cl_2O_2$ oxydirt.

Tetramethyldiamidotriphenylmethancarbonsäure (Dimethylanilinphtalin) $C_{24}H_{26}N_2O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tetramethyldiamidodiphtalid $C_{24}H_{24}N_2O_2$ (s. Triphenylcarbinolcarbonsäure $C_{20}H_{16}O_3$) mit Salzsäure und Zinkstaub (O. FISCHER, *A.* 206, 101). — Krystallinische Körner oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in Aether und Benzol, schwer in Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol. Löslich in verdünnten Alkalien und Säuren, in warmem Vitriolöl mit blauvioletter Farbe. Liefert, beim Erhitzen mit trockenem Barythydrat, Tetramethyldiamidotriphenylmethan (empfindliche Reaktion) — $C_{24}H_{26}N_2O_2.2HCl.PtCl_4$. Fast farbloser Niederschlag (F., *B.* 10, 953). — Pikrat $C_{24}H_{26}N_2O_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Fällt beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Base und Pikrinsäure als ein hellgelber Niederschlag aus.

3. **p-Triphenylmethancarbonsäure** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln des entsprechenden Aldehyds $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CHO$ mit Ag_2O (OPPENHEIMER, *B.* 19, 2029). — Schmilzt oberhalb 360°.

3. Säuren $C_{21}H_{18}O_2$.

1. **Methyltriphenylmethan-o-Carbonsäure** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO_2H(CO_2H:CH:CH_3 = 1:2:5)$. *Bildung.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Methyltriphenyloxymethancarbonsäure $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3.(CH_3).CO_2H$ $(CO_2H:C:CH_3 = 1:2:5)$ mit Natronlauge und Zinkstaub (HEMILIAN, *B.* 19, 3064). — Grofse, diamantglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203°. Destillirt unzersetzt. Zerfällt, beim Glühen mit Barythydrat, in CO_2 und p-Methyltriphenylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung einer kleinen Menge Methylphenylanthranol $C_{21}H_{16}O$. Wird durch Eisessig und CrO_3 glatt in das Anhydrid $C_{21}H_{16}O_2$ der Methyltriphenyloxymethancarbonsäure umgewandelt. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Fast unlöslich in Wasser; ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol (von 70%). — $Ag.\bar{A}$. Unlöslich in Wasser; krystallisirt aus Alkohol (von 70%) in haarfeinen Nädelchen.

2. **Methyltriphenylmethancarbonsäure** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO_2H(CO_2H:CH:CH_3 = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln des Natronsalzes der Methyltriphenylcarbinol-o-Carbonsäure $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit Zinkstaub und Natronlauge (HEMILIAN, *B.* 16, 2364). — Grofse Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 217°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, in CO_2 und m-Methyltriphenylmethan $C_{20}H_{18}$. Liefert mit Vitriolöl Methylphenylanthrol $C_{21}H_{15}.OH$. Wird durch CrO_3 und Eisessig zu Methyltriphenylcarbinolcarbonsäure oxydirt und durch alkalische Chamäleonlösung zu Oxytriphenylmethandicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_5$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Alkohol (von 70%) und krystallisirt daraus in grofsen Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

3. **p-Tolyldiphenylmethancarbonsäure** $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf ein Gemisch aus p-Tolylphtalid $CH_3.C_6H_4.\overline{CH.C_6H_4.CO}$ (mit O-Brücke von CH zu CO) und Benzol (GRESLY, *A.* 234, 242). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

4. **β-Triphenylpropionsäure** $(C_6H_5)_3C.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Triphenylmethylmalonsäureester mit alkoholischem Kali (HENDERSON, *Soc.* 51, 226). $(C_6H_5)_3C.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + 3KHO = C_{21}H_{17}O_2.K + K_2CO_3 + 2C_2H_5.OH$. — Kleine Prismen (aus Alkohol), Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $K.\bar{A} + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in viel kochenden Alkohols.

Aethylester $C_{23}H_{22}O_2 = C_{21}H_{17}O_2.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 81° (HENDERSON, *Soc.* 51, 228). Leicht löslich in Alkohol.

4. **Phenylditolylessigsäure** $C_{22}H_{20}O_2 = \frac{C_6H_5}{(CH_3.C_6H_4)_2}>C.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von β-Phenyltolylpinakolin $C_6H_5.C(C_7H_7)_2.CO.C_6H_5$ mit CrO_3 und Essigsäure (THÖRNER, *A.* 189, 123). — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 78—83°. Nicht sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig. Wird aus der Lösung in Alkalien durch CO_2 gefällt. Die Salze sind meist unlöslich in Wasser und gallertartig.

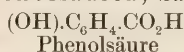
K. Säure $C_nH_{2n-26}O_2$.

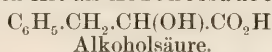
Phtalacensäure $C_{21}H_{16}O_2$. *Bildung.* Bei 6—7 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phtalacenoxyd $C_{21}H_{14}O$ (siehe Phtalacen $C_{21}H_{16}$ S. 220) mit 80 Thln. Natronkalk auf 350° (GABRIEL, *B.* 17, 1399). — Krystalle. Schmelzp.: 245—247°. — Ag.Ā.

XXIII. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

Die Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ entsprechen, im Allgemeinen, den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ der Fettreihe; sie enthalten, aufser der Carboxylgruppe, noch eine Hydroxylgruppe. Sie sind daher ebenfalls als einbasisch-zweiatomige Säuren zu bezeichnen. Der Wasserrest (OH) kann im aromatischen Kern oder in der Seitenkette enthalten sein. Säuren der ersten Art sind als Phenolsäuren, Säuren der zweiten Art als Alkoholsäuren zu bezeichnen.


$(OH).C_6H_4.CO_2H$
Phenolsäure


$C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$
Alkoholsäure.

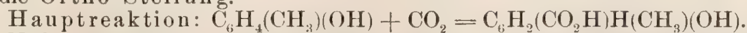
Die Phenolsäuren entstehen: 1. Durch Behandeln der Amidosäuren $C_nH_{2n-7}NO_2$ mit salpetriger Säure: $NH_2.C_6H_4.CO_2H + H_2O = NH_3 + OH.C_6H_4.CO_2H$ und $NH_3 + NHO_2 = 2H_2O + N_2$.

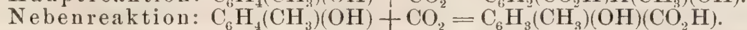
2. Durch Schmelzen von Sulfonsäuren der aromatischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit Aetzkali: $SO_3H.C_6H_4.CO_2H + 4KOH = K_2SO_3 + KO.C_6H_4.CO_2K + 3H_2O$.

3. Durch Schmelzen der Homologen des Phenols mit überschüssigem Kali: $CH_3.C_6H_4.OH + 2KOH = CO_2K.C_6H_4.OK + H_6$. Enthält das Phenol mehrere Seitenketten, so wird hierbei gewöhnlich das dem Hydroxyl benachbarte Alkoholradikal oxydirt. $C_6H_3(CH_3)(OH)H(CH_3) + 2KOH = C_6H_2(CO_2K)(OK)H(CH_3) + H_6$.
Leichter erfolgt die Oxydation der Homologen des Phenols durch Erwärmen der sauren Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester der Phenole mit alkalischer Chamäleonlösung. $CH_3.C_6H_4.OSO_3K + O_3 = CO_2H.C_6H_4O.SO_3K + H_2O = CO_2H.C_6H_4.OH + HKSO_4$. Die gebildeten Schwefelsäure- (resp. Phosphorsäure-) verbindungen der Säuren lassen sich leicht verseifen. Vgl. S. 416.

4. Durch Einleiten von Kohlensäure in ein erhitztes und mit Natrium versetztes Phenol $C_nH_{2n-6}O$. — $C_6H_5(OH) + Na + CO_2 = OH.C_6H_4.CO_2Na + H$.
Dieselbe Reaktion erfolgt, wenn man das Natronsalz des Phenols im Kohlensäurestrome auf 180° erhitzt. $2C_6H_5.ONa + CO_2 = NaO.C_6H_4.CO_2Na + C_6H_5.OH$. Die Kohlensäure tritt hierbei jedesmal neben die Hydroxylgruppe, d. h. es entsteht eine o-Oxysäure.

5. Die Einführung von CO_2 in Phenole kann auch geschehen durch Erhitzen der Phenole mit Perchlormethan und alkoholischem Kali auf 100°. $C_6H_5(OH) + CCl_4 + 6KOH = KO.C_6H_4.CO_2K + 4KCl + 4H_2O$. Hierbei begiebt sich aber die Kohlensäure vorzugsweise in die Para-Stellung zum Hydroxyl und nur in untergeordnetem Mafse auch in die Ortho-Stellung.


Hauptreaktion: $C_6H_4(CH_3)(OH) + CO_2 = C_6H_3(CO_2H)H(CH_3)(OH)$.


Nebenreaktion: $C_6H_4(CH_3)(OH) + CO_2 = C_6H_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$.

Ist die p-Stelle im Phenol bereits besetzt, so kann natürlich nur eine o-Säure entstehen: $C_6H_2(CH_3)H_2(OH) + CO_2 = C_6H_2(CH_3)H(CO_2H)(OH)$.

Die Phenolsäuren verhalten sich gegen kohlensaure Salze wie einbasische Säuren, d. h. es können durch Neutralisiren mit Carbonaten nur Salze $OH.C_nH_{2n-8}.CO_2Me$ dargestellt werden. Der Wasserstoff der Hydroxylgruppe (im Kerne) wird — ganz wie bei den

Phenolen — nur durch kräftige, freie Basen (Alkalien, Erden) gegen Metalle ausgewechselt. Die entstandenen zweibasischen Salze werden durch CO_2 zerlegt. Die zweibasischen Salze der Erden sind meist sehr wenig löslich in Wasser.

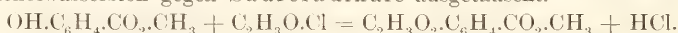
Durch Säuren (HCl, HJ) wird die Hydroxylgruppe im Kern nicht angegriffen. (Unterschied der Phenolsäuren von den Oxysäuren der Fettreihe, z. B. Milchsäure). Selbst PCl_5 tauscht nicht immer leicht das Hydroxyl gegen Chlor aus. Durch Glühen mit Baryt (BaO) zerfallen die Phenolsäuren in CO_2 und Phenol. Die o- und p-Oxysäuren erleiden diese Umwandlung viel leichter als die m-Oxysäuren und meist schon durch rasches, starkes Erhitzen für sich. Auch durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 220° werden die o- und p-Phenolsäuren in CO_2 und Phenole zerlegt. Befindet sich aber das Hydroxyl zum Carboxyl in der m-Stellung, so wird durch HCl keine Spaltung bewirkt. m-Oxysäuren gehen, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Oxyanthrachinone über (s. Anthrachinon). $2OH.C_6H_4.CO_2H = C_{14}H_8O_2(OH)_2 + 2H_2O$.

Wie in dem Verhalten gegen Basen, Säuren und PCl_5, so ähneln die Oxysäuren den Phenolen auch in dem Vermögen Substitutionsprodukte zu bilden. Während die aromatischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, $C_nH_{2n-10}O_2$ nur von rauchender Salpetersäure nitrirt werden, genügt es bei den Oxysäuren dieselben mit schwacher Salpetersäure zu erwärmen. Namentlich die o-Oxysäuren und auch die p-Oxysäuren nitriren sich sehr leicht. Ebenso leicht gelingt das Chloriren und Bromiren, bei der Salicylsäure z. B. schon durch einfaches Einleiten von Chlor in die Schwefelkohlenstofflösung der Säure.

Auch darin ähneln die Oxysäuren den Phenolen, dass sie wie diese, in Gegenwart von Alkali und bei hoher Temperatur, direkt CO_2 aufnehmen. So entsteht aus Salicylsäure und CO_2: a-Oxyisophtalsäure. $OH.C_6H_4.CO_2H + CO_2 = OH.C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2H : CO_2H : OH = 1:3:4)$. Noch leichter gelingt die Einführung von CO, durch Behandeln der Oxysäuren mit Chloroform und Natronlauge (s. Aldehydsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$).

Die o-Oxysäuren unterscheiden sich von den isomeren m- und p-Oxysäuren durch einige auffallende Eigenschaften. Sie lösen sich nämlich leicht in kaltem Chloroform (die p-Säuren nicht), verflüchtigen sich leicht mit Wasserdämpfen und werden, in wässeriger Lösung, selbst bei großer Verdünnung, durch Eisenchlorid violett oder blau gefärbt. Ist in den o-Oxysäuren der Phenolwasserstoff durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten (z. B. $CH_3O.C_6H_4.CO_2H$), so bleibt die Färbung durch Eisenchlorid aus.

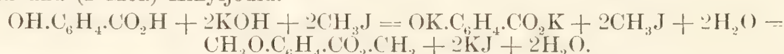
Durch Behandeln der Oxysäuren (oder ihrer Salze und Ester) mit Säurechloriden wird der Phenolwasserstoff gegen Säureradikale ausgetauscht.



$$OH.C_6H_4.CO_2.CH_3 + C_2H_3O.Cl = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2.CH_3 + HCl.$$

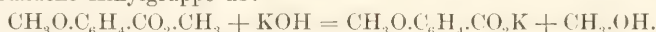
Alkalien zerlegen diese Säureverbindungen in ihre Komponenten.

Die alkylirten Oxysäuren erhält man durch Erwärmen der Säuren mit (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) Alkyljodid.



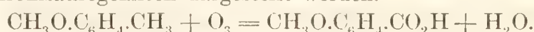
$$OH.C_6H_4.CO_2H + 2KOH + 2CH_3J = OK.C_6H_4.CO_2K + 2CH_3J + 2H_2O = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3 + 2KJ + 2H_2O.$$

Die entstandenen Aethersäureester scheiden, beim Kochen mit Alkalien, nur die an Carboxyl gebundene Alkylgruppe ab:



$$CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3 + KOH = CH_3O.C_6H_4.CO_2K + CH_3.OH.$$

Dieselben Aethersäuren können durch Oxydation von Phenoläthern (mit einer Kohlenstoffseitenkette) mit Chromsäuregemisch dargestellt werden.

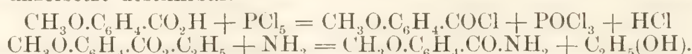


$$CH_3O.C_6H_4.CH_3 + O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H + H_2O.$$

Amide der Aethersäuren entstehen beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus $NH_2.COCl$ und Phenoläthern. Die Gruppe $NH_2.CO$ begiebt sich hierbei in p-Stellung zum Sauerstoff des Phenoläthers. $CH_3O.C_6H_5 + NH_2.COCl = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2 + HCl$.

Anilide dieser Aethersäuren (und überhaupt der Aetherderivate von Oxysäuren) entstehen beim Behandeln eines Gemenges von Phenylcarbimid und Phenoläthern mit Chloraluminium. $C_6H_5.N.CO + C_6H_5.OCH_3 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. Auch hier entstehen gleichzeitig o- und p-Derivate.

Das den Phenolwasserstoff ersetzende Alkoholradikal wird aufserordentlich fest gehalten. Weder durch Kochen mit Kali, noch durch PCl_5, gelingt es, dasselbe auszuscheiden. Die Aethersäuren verhalten sich, fast in allen Reaktionen, durchaus wie sehr beständige, einbasische Säuren. Enthalten sie ein kohlenstoffarmes Alkyl ($CH_3, C_2H_5 \ldots$), so sind sie unzersetzt destillirbar.



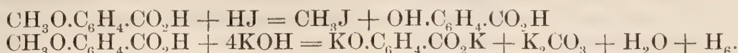
$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + PCl_5 = CH_3O.C_6H_4.COCl + POCl_3 + HCl$$
$$CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2 + C_2H_5(OH).$$

Beim Glühen mit Baryt zerfallen die Aethersäuren in CO_2 und einen Phenoläther.



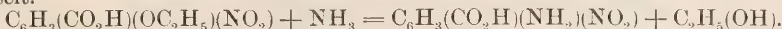
$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H = CO_2 + CH_3O.C_6H_5.$$

Nur durch Erhitzen mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure (im Rohr) oder durch Schmelzen mit Aetzkali kann das Alkoholradikal eliminirt werden.



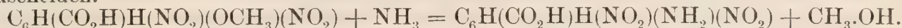
$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + HJ = CH_3J + OH.C_6H_4.CO_2H$$
$$CH_3O.C_6H_4.CO_2H + 4KOH = KO.C_6H_4.CO_2K + K_2CO_3 + H_2O + H_6.$$

Die nitrirten Aethersäuren zeigen nicht die gleiche Beständigkeit. Erhitzt man sie mit koncentrirtem Ammoniak auf 150°, so wird der Alkylrest (RO) gegen NH_2 ausgewechselt.



$$C_6H_3(CO_2H)(OC_2H_5)(NO_2) + NH_3 = C_6H_3(CO_2H)(NH_2)(NO_2) + C_2H_5(OH).$$

Befindet sich die Nitrogruppe neben der Alkylgruppe, so erfolgt die Einwirkung natürlich leichter, und ist der Alkylrest gar von zwei Nitrogruppen umgeben (wie in der Dinitroanissäure), so genügt ein bloßes Aufkochen mit Ammoniak, um die Alkylgruppe auszuscheiden.



$$C_6H(CO_2H)H(NO_2)(OCH_3)(NO_2) + NH_3 = C_6H(CO_2H)H(NO_2)(NH_2)(NO_2) + CH_3.OH.$$

Die Esterbildung erfolgt bei den Phenolsäuren wie bei den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ und weicht nur insoweit ab, als sich Phenole von den Alkoholen unterscheiden. Die Esterbildung verläuft glatter als bei den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$, da (bei 155°) die Phenolsäuren keine Anhydride bilden, wie jene Säuren. Unter Anwendung von Isobutylalkohol fand MENSCHUTKIN (*Ж* 14, 76) bei 155°.

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwerth der Esterbildung.
Salicylsäure	1,75—5,03	—
Salicylmethyläthersäure	3,67	—
m-Oxybenzoësäure	4,54	70,86
Anissäure	5,31	71,44.

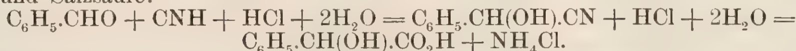
Der Grenzwerth der Esterbildung ist also, wie überhaupt bei (einbasischen) Säuren, ein hoher. Dafür ist aber die Anfangsgeschwindigkeit eine sehr geringe, weil diese Säuren das Carboxyl an tertiär gebundenem Kohlenstoff enthalten.

Durch Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit Essigsäure auf 155° fand MENSCHUTKIN den Grenzwerth der Esterbildung 7,04, d. h. so klein, wie er bei Phenolen überhaupt beobachtet wird.

Von den drei isomeren Oxysäuren $OH.C_6H_4.CO_2H$ zeigt die o-Säure (Salicylsäure) eine viel geringere Neutralisationswärme durch NaOH (= 13,72 Cal.), als die isomere m-Säure (= 21,70 Cal.) und p-Säure (= 22,30 Cal.). Hierbei ist die Neutralisatitionswärme durch das erste Mol. NaOH bei allen drei Säuren nahezu gleich (12,80; 12,99; 12,73 Cal.); die Neutralisationswärme durch ein zweites Mol. NaOH ist aber bei der o-Säure sehr gering, bei der m- und p-Säure dagegen sehr erheblich. Gegen lösliches Anilinblau verhält sich Salicylsäure wie eine einbasische, p-Oxybenzoësäure wie eine zweibasische Säure (ENGEL, *A. ch.* [6] 8, 573).

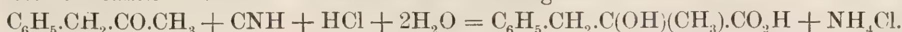
Aus der elektrischen Leitungsfähigkeit schließt OSTWALD (*J. pr.* [2] 32, 300), dass die p-Oxybenzoësäure eine schwächere Säure ist als die Benzoësäure, diese wieder schwächer als die m-Oxybenzoësäure, und die m-Oxybenzoësäure schwächer als die Salicylsäure. Zu demselben Resultate gelangte KORAL (*J. pr.* [2] 34, 111) bei der Untersuchung der Inversion von Rohrzucker durch diese Säuren.

Die Alkoholsäuren nähern sich, was Bildungsweise und Verhalten betrifft, ganz den Oxysäuren $C_nH_{2n}O_3$ der Fettreihe. Sie entstehen durch Behandeln der entsprechenden Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit Alkalien oder Silberoxyd, und auch durch bloßes Kochen mit Wasser. $CH_2Br.C_6H_4.CO_2H + H_2O = CH_2(OH).C_6H_4.CO_2H + HBr$. Sie entstehen ferner beim Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O$ mit Blausäure und Salzsäure:



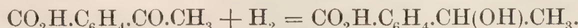
$$C_6H_5.CHO + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).CN + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH(OH).CO_2H + NH_4Cl.$$

Dieselbe Reaktion ist auch mit einem Keton durchgeführt worden.



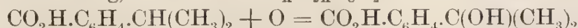
$$C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H + NH_4Cl.$$

Die Ketonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ gehen, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Oxysäuren über:



$$CO_2H.C_6H_4.CO.CH_3 + H_2 = CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_3.$$

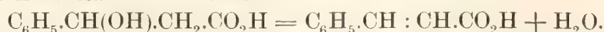
Endlich ist als eigenthümlich noch die Bildung einer Oxysäure durch Oxydation (mit alkalischer Chamäleonlösung) einer Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ zu erwähnen.



$$CO_2H.C_6H_4.CH(CH_3)_2 + O = CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$$

Es lagert sich also Sauerstoff direkt an das eine — an tertiär gebundenem Kohlenstoff befindliche — Wasserstoffatom an. Vielleicht gelingt die gleiche Reaktion in allen Fällen, wo ein solches einzelnes Wasserstoffatom $\equiv CH$ in der Seitenkette vorhanden ist.

Die Alkoholsäuren unterscheiden sich von den Phenolsäuren durch eine gröfsere Löslichkeit in Wasser, durch Nichtflüchtigkeit und eine viel geringere Beständigkeit; die Hydroxylgruppe tritt sehr leicht aus. Die β-Phenylmilchsäure zerfällt, z. B. beim Erhitzen, leicht in Zimmtsäure und Wasser:



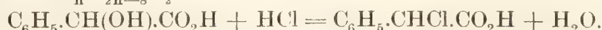
$$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H = C_6H_5.CH : CH.CO_2H + H_2O.$$

Die α-Phenylmilchsäure zerfällt in α-Toluylsäurealdehyd und Ameisensäure:



$$C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H = C_6H_5.CH_2.CHO + CH_2O_2.$$

Die Alkoholsäuren verbinden sich leicht mit koncentrirter Salzsäure, HBr u. s. w. zu substituirten Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$:



$$C_6H_5.CH(OH).CO_2H + HCl = C_6H_5.CHCl.CO_2H + H_2O.$$

Die Alkoholsäuren sind durchaus einbasisch; ihre Salze werden nur durch Vertretung des Wasserstoffes in der Carboxylgruppe gebildet. Auch bei den Alkoholsäuren kommt Laktonbildung vor. Die betreffenden Säuren halten stets die Gruppe $\begin{matrix} C.C.C \\ \dot{} \quad\quad \dot{} \\ O-OC \end{matrix}$; die o-Stellung ist nur sekundär von Bedeutung (Fittig, *A.* 208, 110).

1. Säuren $C_7H_6O_3 = OH.C_6H_4.CO_2H$.

1. **o-Oxybenzoësäure** (Salicylsäure). *Vorkommen.* In den Blüthen von Spiraea ulmaria (Löwig, Weidmann, *P.* 46, 83). Das Gaultheriaöl (Wintergrünöl), das aus den Blüthen von Gaultheria procumbens bereitet wird, besteht aus salicylsaurem Methylester und wenig eines Terpens (Cahours, *A.* 48, 60). Das ätherische Oel aus Gaultheria punctata und aus G. leucocarpa besteht aus fast reinem Salicylsäuremethylester (Köhler, *B.* 12, 246). — *Bildung.* Bei der Oxydation des Salicylalkohols (Saligenin) und Salicylaldehydes (Piria, *A.* 30, 165); beim Schmelzen mit Kali von: Salicin (Gerhardt, *A.* 45, 21), Cumarin (Delalande, *A.* 45, 336), Indigo (Cahours, *A.* 52, 343), o-Kresol (Barth, *A.* 154, 360), o-Toluolsulfonsäure (Wolkow, *Z.* 1870, 326), p-Chlortoluol-α-Sulfonsäure (Vogt, Henninger, *A.* 165, 362), m-Brombenzoësäure (Hübner, *A.* 162, 71). Bei der Destillation von benzoësaurem Kupfer (Ettling, *A.* 53, 83) oder auch beim Erhitzen dieses Salzes mit 3 Thln. Wasser auf 180° (Smith, *Am.* 2, 338). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässerige Lösung von o-Amidobenzoësäure (Gerland, *A.* 86, 147). Beim Einleiten von CO_2 in ein erwärmtes Gemisch von Phenol und Natrium (Kolbe, Lautemann, *A.* 115, 201). Beim Erhitzen von Phenol mit $KHCO_3$ auf 160° (Drechsel, *Z.* 1865, 580). Beim Ueberleiten von CO_2 über, auf 180° erhitztes, Natriumphenylat (Kolbe, *J. pr.* [2] 10, 93). Hierbei wird zunächst phenylkohlensaures Salz gebildet (Hentschel, *J. pr.* [2] 27, 41). $C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_5O.CO_2Na$. Dieses Salz wandelt sich, beim Erhitzen in geschlossenen Gefäfsen auf 120—130°, in isomeres Natriumsalicylat um (R. Schmitt, *J. pr.* [2] 31, 407). $C_6H_5O.CO_2.Na = OH.C_6H_4.CO_2Na$. Da aber Natriumsalicylat sich mit Natriumphenolat bei 180—190° nach folgender Gleichung umsetzt: $OH.C_6H_4.CO_2.Na + C_6H_5.ONa = NaO.C_6H_4.CO_2Na + C_6H_5.OH$, so erhält man beim Ueberleiten von CO_2 über, auf 180° erhitztes, Phenolnatrium aus zwei Mol. Phenol nur ein Mol. Salicylsäure (Schmitt). Das Phenolnatrium ist aber noch nicht völlig in phenylkohlensaures übergeführt, wenn bereits die Umwandlung dieses Salzes in Salicylsäuresalz vor sich geht. Beim Erhitzen von äthylkohlensaurem Natrium mit Phenol oder mit Phenolnatrium, im Rohr, auf 200° entsteht ebenfalls Salicylsäure (Schmitt). Beim Erhitzen von Aethylphenylkarbonat mit Phenolnatrium auf 200° entstehen Natriumsalicylat und Aethylphenyläther (Hentschel). $C_2H_5O.CO.OC_6H_5 + C_6H_5O.Na = OH.C_6H_4.CO_2.Na + C_2H_5O.C_6H_5$. Diphenylkarbonat liefert weder mit Natrium, noch mit alkoholischer Natriumlösung, noch bei der Destillation mit trockenem Phenolnatrium Salicylsäure. Wohl aber wird diese Säure gebildet beim Destilliren von Diphenylkarbonat mit trockenem Natriumäthylat oder bei der Destillation mit geschmolzenem Natriumhydrat (Hentschel). $CO_3(C_6H_5)_2 + C_2H_5ONa = OH.C_6H_4.CO_2Na + C_2H_5O.C_6H_5$. Salicylsäure entsteht beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein, auf 200° erhitztes, Gemisch von Soda mit Natriumphenylat. (Aus Soda und Natriumphenylat, ohne CO, entsteht keine Salicylsäure) (M. Schröder, *A.* 221, 42). $Na_2CO_3 + C_6H_5O.Na + CO = C_7H_4O_3.Na_2 + CHO_2.Na$. Beim Behandeln eines Gemenges von Phenol und Chlorameisenester mit Natrium entsteht Salicylsäureester (Wilm, Wischin, *Z.* 1868, 6). $ClCO_2.C_2H_5 + C_6H_5(OH) + Na = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5 + NaCl + H$. Entsteht, neben p-Oxybenzoësäure, beim Erhitzen von Phenol mit Chlorkohlenstoff CCl_4 und alkoholischem Kali auf 100° (Tiemann, Reimer, *B.* 9, 1285). Beim Behandeln von o-Kresolschwefelsäure $CH_3.C_6H_4.OSO_2.OH$ mit alkalischer Chamäleonlösung (Heymann, Königs, *B.* 19, 706.) — *Darstellung.* Man löst Phenol in der äquivalenten Menge Natronlauge, verdampft die Lösung zur staubigen Trockne, bringt den Rückstand in einen Autoklaven, in den man etwas mehr als 1 Mol.

CO_2 einpumpt, kühlt anfangs ab und erhitzt schliefslich einige Stunden lang auf 120 bis 130° (R. SCHMITT, *J. pr.* [2] 31, 410). Das Produkt wird mit HCl zerlegt. Die Reinigung der rohen, stark gefärbten Säure erfolgt am besten durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf (RAUTERT, *B.* 8, 537).

Prüfung. Ein bohnengrofses Stück Salicylsäure, mit 5 ccm. Vitriolöl zerrieben, muss eine farblose (nicht gelbe) Lösung geben (HAGER, *Fr.* 16, 259).

Nachweis von Salicylsäure. Man schüttelt die angesäuerte Flüssigkeit (Wein u. s. w.) mit ($^1/_{10}$ Vol.) Fuselöl (WEIGERT, *Fr.* 19, 45) oder besser mit ($^2/_5$ Vol.) Chloroform (*Fr.* 23, 394; 24, 284), verdunstet das Chloroform und prüft den Rückstand mit Eisenchlorid (vgl. YVON, *Fr.* 18, 617; PORTELE, *Fr.* 20, 462). Im Harn wird durch Eisenchlorid zunächst die Phosphorsäure ausgefällt; überschüssiges Eisenchlorid zeigt dann die Salicylsäure an (BLAS, *Fr.* 19, 105). Nachweis im Bier: RÖSE, *Fr.* 25, 591; in der Milch: *Fr.* 22, 277; 23, 254.

Quantitative Bestimmung (kolorimetrisch): RÉMONT, *Fr.* 23, 253.

Krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung in monoklinen Säuren (MARIGNAC, *J.* 1885, 484). Spec. Gew. = 1,443 (RÜDORFF, *B.* 12, 251), = 1,4835 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611); 1,437 (COLSON, *Bl.* 46, 3). Schmelzp.: 155—156° (HÜBNER, *A.* 162, 74). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verbrennungswärme für 1 g = 5,162 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 303). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 344. Lösungswärme bei 10° = — 6,350 Cal; Neutralisationswärme durch 1 Mol. NaOH = 12,910 Cal. Durch das 2. Mol. NaOH = 0,810 Cal; total = 13,720 Cal. (BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 146). Bildungswärme der Salicylsäure: BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 159; WERNER, *Ж.* 18, 221. Zerfällt bei raschem Destilliren zum Theil in CO_2 und Phenol. Dieselbe Zerlegung erfolgt langsam beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 220—230°, leichter beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf 140—150° (GRAEBE, *A.* 139, 143). Bei der Destillation der Salicylsäure entsteht etwas Carbonyldiphenylenoxyd $O(C_6H_4)_2CO$ (s. Benzophenon). Wird von Chromsäuregemisch leicht oxydirt: es entsteht wesentlich CO_2, neben etwas Ameisensäure (KRAUT, *A.* 150, 9). Freies Chlor wirkt substituirend; mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhält man Chloranil. Bromwasser liefert in einer wässerigen Lösung (von 0,1 %) Salicylsäure einen Niederschlag von Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_3.OBr$. Verdünnte Salpetersäure erzeugt Nitrosalicylsäure; beim Kochen mit starker Salpetersäure wird Pikrinsäure gebildet. Eisenchlorid erzeugt in wässeriger Salicylsäurelösung eine charakteristische violette Färbung (empfindliche Reaktion auf Salicylsäure; Unterschied von p- und m-Oxybenzoësäure). Freie Säuren (besonders Salzsäure und Essigsäure) beeinträchtigen die Reaktion (PAGLIANI, *B.* 12, 385). Eine mit 2 Mol. Aetznatron versetzte Salicylsäurelösung hält $^1/_2$ Mol. Kupferoxyd in Lösung (WEITH, *B.* 9, 342) (Unterschied von p- und m-Oxybenzoësäure, welche die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien nicht verhindern). Verhalten der Salicylsäure gegen Alkalien (s. S. 952). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Phenol und $SnCl_4$ auf 120° entsteht op-Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$. Ressorcin verbindet sich mit Salicylsäure bei 200° zu Trioxybenzophenon $OH.C_6H_4.CO.C_6H_3(OH)_2$. Natriumamalgam wirkt nur auf eine angesäuerte Salicylsäurelösung und erzeugt ein Harz (Saliretin?) (VELDEN, *J. pr.* [2] 15, 164). Verhalten gegen PCl_5: s. Salicylsäurechlorid S. 956. PCl_3 erzeugt das Chlorid $C_7H_4ClPO_3$ (s. S. 956). PBr_3 erzeugt Bromsalicylsäureanhydrid. Jod wirkt auf trockenes Silbersalicylat, beim Erwärmen, stürmisch ein und erzeugt Jod- und Dijodsalicylsäure (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* 15, 458). Beim Kochen von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht o-Benzophenonoxyd $CO\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle O$. Destillirt man das Gemisch rasch, so wird daneben ein Körper $C_{14}H_8O_3$ (s. Säure $C_{14}H_8O_4$) gebildet. Salicylsäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Salicylursäure über. — Die freie Salicylsäure (nicht ihr Natriumsalz oder Ester) wirkt stark antiseptisch; sie hemmt die Fäulniss, Gährung und wird daher vielfach zum Konserviren organischer Substanzen benutzt (KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 107). (Sie wird auch als innerliches Mittel in der Medicin angewandt.) Die isomeren Säuren (p- und m-Oxybenzoësäure) wirken nicht antiseptisch (KOLBE, *J. pr.* [2] 11, 9).

Löslichkeit der Salicylsäure. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,225 Thle. und bei 100° 7,925 Thle. Salicylsäure. Bis zu 35° kann die von 1000 g Wasser bei y° gelöste Menge x (in Grammen) Salicylsäure ausgedrückt werden durch die Gleichung: $x = (y^2 + 10 . y + 750) . 0,002$. Oberhalb 35° wird die Löslichkeit ausgedrückt durch $6x_1 = 4y_1^3 + 15y_1^2 + 143y_1 + 798$, wobei $x_1 = 20 . x$ und $y_1 = \frac{t^0 - 45}{5}$ ist (BOURGOIN, *Bl.*

31, 57). Die wässerige Salicylsäurelösung hält bei 12,5° — 0,16°, bei 66°—1,27, bei 81°—2,44 und bei 100°—8,67% Salicylsäure; Verhalten der wässerigen Lösung in der Hitze: W. ALEXEJEW, *J. pr.* [2] 25, 520. 1 Thl. Salicylsäure löst sich bei 0° in 1087 Thln. Wasser (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 194), in 1050—1100 Thln. Wasser (OST, *J. pr.* [2] 17, 232). Es lösen bei 15° 100 Thle.: Aether — 50,47 Thle., absoluter Alkohol — 49,63 Thle. und Alkohol von 90% —42,09 Thle. Salicylsäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 247). Salicylsäure löst sich leicht in Chloroform (Unterschied und Trennung der Salicylsäure von m- und p-Oxybenzoësäure). Löslichkeit der Salicylsäure in verschiedenen Salzen u. s. w.: BOSE, TOUSSAINT, *J.* 1875, 571; VULPIUS, *J.* 1878, 758. — Ausdehnung der wässerigen und alkoholischen Lösung: FOLGHERAITER, *P. Beibl.* 5, 345.

Salicylsaure Salze: CAHOURS, *A.* 52, 335; PIRIA, *J.* 1855, 485; MILONE, *G.* 15, 219. — Die einbasischen salicylsauren Salze $OH.C_6H_4.CO_2.Me$ sind gröfstentheils in Wasser löslich, die zweibasischen Salze $MeO.C_6H_4.CO_2Me$ meist unlöslich in Wasser. Die Alkalisalze der Salicylsäure erleiden in hoher Temperatur zum Theil eine Umlagerung. Das einbasische oder zweibasische Kaliumsalicylat zerfällt bei 210—200° glatt in zweibasisches p-Oxybenzoësäuresalz, Phenol und CO_2 (OST, *J. pr.* [2] 11, 392). $2C_7H_5O_3K = OK.C_6H_4.CO_2K + C_6H_5(OH) + CO_2$. Ebenso verhält sich das Rubidiumsalz (VELDEN, *J. pr.* [2] 15, 154). Erhitzt man aber Salicylsäure mit drei oder mehr Molekülen Kali auf 250°, so bleibt die Salicylsäure unverändert. Mit 4 Mol. KOH tritt zwar bei 300° eine partielle Zersetzung der Salicylsäure in CO_2 und Phenol ein, aber mit 6 Mol. KOH bleibt die Säure selbst bei 300° unverändert (OST). Das Mononatriumsalz geht selbst bei 300° nur in das Dinatriumsalz über, indem daneben Phenol und CO_2 entweichen. Eine Umwandlung der Salicylsäure in p-Oxybenzoësäure erfolgt hierbei nicht. Beim Erhitzen von (1 Mol.) Salicylsäure mit 6—7 Mol. NaOH auf 300° zerfällt die meiste Säure in CO_2 und Phenol. Bei Anwendung von 4 Mol. NaOH ist die Zerlegung eine nahezu vollkommene, während mit 8 Mol. NaOH die meiste Salicylsäure unverändert bleibt (OST). Umgekehrt geht p-oxybenzoësaures Mononatrium, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 290°, in Salicylsäuresalz über (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 13, 104). $2C_7H_5O_3.Na_2 = C_7H_4O_3Na_2 + C_6H_6O + CO_2$. Erhitzt man Mononatriumsalicylat im Kohlensäurestrome oberhalb 300°, so resultiren a-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ und Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$. Monolithiumsalicylat geht bei 300° in das Dilithiumsalz über, ohne p-Oxybenzoësäure zu bilden. Das Thalliumsalz verhält sich dem Lithiumsalz analog; nur oberhalb 300° wandelt es sich zum Theil in p-Oxybenzoësäuresalz um und erzeugt daneben Oxyisophtalsäure. — Die Salze der Erden und der Schwermetalle spalten sich, in hoher Temperatur (400°), zum Theil in CO_2 und Phenol; eine Umlagerung der Salicylsäure in p-Oxybenzoësäure findet bei ihnen aber nicht statt (VELDEN). Bei der Destillation von Calciumsalicylat $Ca(C_7H_5O_3)_2$ wird im Destillate, aufser Phenol, eine kleine Menge Diphenylenoxyd erhalten, (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* 3, 133). Bei der Einwirkung von P_2O_5 oder $COCl_3$ auf Dinatriumsalicylat wird Carbonyldiphenylenoxyd $CO(C_6H_4)_2O$ (s. Ketone $C_nH_{2n-16}O$) gebildet. Mit Salicylsäureäthylester oder Mononatriumsalicylat und $POCl_3$ erhält man Isocarbonyldiphenylenoxyd. Aus $C_7H_5O_3.K$ und $POCl_3$ entsteht eine andere, krystallisirte Verbindung (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 303). Bei der Destillation eines Gemenges von Natriumsalicylat und Triphenylphosphat entstehen Carbonyldiphenylenoxyd, o-Phenylbenzoësäure, Phenyläther $(C_6H_5)_2O$ und Phenylenoxyd C_6H_4O (RICHTER). Die zweibasischen Salze der alkalischen Erden werden durch CO_2 in einbasische Salze übergeführt. — Salicylsaures Anilin zerfällt in der Hitze in CO_2, Phenol und Anilin; ebenso verhält sich das Methylaminsalz. Salicylsaures Tetraäthylammonium spaltet sich beim Destilliren in Salicylsäureäthylester und Triäthylamin. Salicylsaures Triäthylphenylium zerfällt glatt in Salicylsäureäthylester und Diäthylanilin (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 437).

$NH_4.C_7H_5O_3$. Schuppen (CAHOURS). Krystallisirt mit $\frac{1}{2}H_2O$ in monoklinen Krystallen (MARIGNAC, *J.* 1855, 485). Trockne Salicylsäure absorbirt ein Mol. NH_3, während m- oder p-Oxybenzoësäure und Nitrosalicylsäure zwei Mol. Ammoniakgas verschlucken (PELLIZZARI, *G.* 14, 365). — $Na.C_7H_5O_3.C_7H_6O_3$ (HOFFMANN, *J*, 1878, 759). — $K.C_7H_5O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ (C.). — $Mg(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Sehr feine Nadeln (MILONE). — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Oktaëder; sehr löslich in Wasser. — $Ca.C_7H_4O_3 + H_2O$. Entsteht beim Erhitzen des Monocalciumsalzes mit einer Lösung von Aetzkalk in Zuckerwasser oder auch beim Erhitzen von Salicylsäure mit Ammoniak und Chlorcalcium oder mit überschüssiger Kalkmilch. — Sandiges Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. Reagirt alkalisch (PIRIA). — $Sr(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle (MILONE). — $Ba(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Kurze Nadeln (C.). Wenig löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 150° $\frac{1}{2}H_2O$ und den Rest bei 218° (M.). — $Ba.C_7H_4O_3 + 2H_2O$. Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser (P.). — $Zn(C_7H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln, löslich in 20 Thln. Wasser bei 20° (VIGIER, *J.* 1878, 759). Krystallisirt mit $2H_2O$ in glänzenden Nadeln (M.). Wird bei 100° wasserfrei. — $Cd(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Nadeln. Verliert bereits bei 75—80° Salicylsäure (M.). — $Hg(C_7H_5O_3)_2$.

Niederschlag (LAJOUX, GRANDVAL, *J.* 1882, 909). — $Hg.C_7H_4O_3$. Amorph, unlöslich in Wasser und Alkohol. Löslich in NaCl, KCN und HJ (LAJOUX, GRANDVAL). — $Pb(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Krystalle (C.). — $Pb.C_7H_4O_3$. Scheidet sich aus kochenden Flüssigkeiten als wasserfreier, krystallinischer Niederschlag aus. Beim Versetzen einer siedenden Lösung des Salzes $Pb(C_7H_5O_3)_2$ mit Ammoniak fällt das Salz $2Pb.C_7H_4O_3 + 3PbO$ in Blättchen aus (P.). — $Tl.C_7H_5O_3$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Tl_2.C_7H_4O_3$. Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser (VELDEN, *J. pr.* [2] 15, 155). — $BiO.C_7H_5O_3$. Körniges Pulver (WOLFF, *J.* 1883, 1137). — $Mn(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Rosenrothe Krystalle (M.). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Blaugrüne Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, in freie Salicylsäure und das unlösliche, gelblichgrüne Salz $Cu.C_7H_4O_3 + H_2O$ (P.). — $Cu.C_7H_4O_3 + K_2.C_7H_4O_3 + 4H_2O$. Smaragdgrüne, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser, löslich in Kalilauge (ohne Abscheidung von Kupferoxyd), unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit $BaCl_2$ einen grünen, krystallinischen Niederschlag $Cu.C_7H_4O_3 + Ba.C_7H_4O_3 + 4H_2O$ (P.). — $Ag.C_7H_5O_3$. Monokline Nadeln (MARIGNAC).

Methylester (Gaultheriaöl) $C_8H_8O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *Vorkommen.* Siehe Salicylsäure. Das ätherische Oel von Andromeda Leschenaultii (wächst in gröfster Menge auf den Neilgherrie-Hügeln) besteht aus fast reinem Salicylsäuremethylester (BROUGHTON, *J.* 1876, 588). — *Bildung.* Bei der Destillation von Salicylsäure mit Holzgeist und Schwefelsäure (CAHOURS). — Angenehm gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Siedep.: 224° (kor.); spec. Gew. = 1,1969 bei 0°, = 1,1819 bei 16° (KOPP, *A.* 94, 301). Siedep.: 217° bei 730 mm (SCHREINER, *A.* 197, 17). Verbindet sich direkt mit Basen; die Verbindungen werden in der Wärme zerlegt (CAHOURS, *A. ch.* [3] 10, 327). — Verhalten gegen PCl_5: COUPER, *A.* 109, 369; KEKULÉ, *A.* 117, 148. — $KO.C_7H_4O_2.CH_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Blätter; krystallisirt aus absolutem Alkohol in Nadeln. — $Ba(O.C_7H_4O_2.CH_3)_2 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Salicylsäureäthylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Salicylsäure mit Alkohol und H_2SO_4 (CAHOURS, *A.* 52, 332; 74, 314) oder besser Salzsäure (GÖTTIG, *B.* 9, 1473). — Siedep.: 223° bei 730 mm (SCHREINER, *A.* 197, 17). Siedep.: 101,8° bei 8,83 mm; 117,8° bei 18,91 mm; 132,8° bei 37,06 mm; 138,6° bei 49,56 mm; 231,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 84). Spec. Gew. = 1,1843 bei 20,5° (DELFFS, *J.* 1854, 26). Zerfällt, bei der Destillation über Baryumoxyd, in CO_2 und Aethylphenyläther $C_6H_5.OC_2H_5$ (BALY, *A.* 70, 269).

Salicylsäurepropylester $C_{10}H_{12}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_3H_7$. Siedep.: 238—240°; spec. Gew. = 1,021 bei 21° (CAHOURS, *J.* 1874, 333).

Salicylsäureisoamylester $C_{12}H_{16}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Flüssig. Siedep.: 270° (DRION, *A.* 92, 313). Schwerer als Wasser und darin unlöslich.

Salicylsäureäthylenester $C_{16}H_{14}O_6 = (OH.C_6H_4.CO_2)_2.C_2H_4$. *Bildung.* Aus Silbersalicylat und Aethylenbromid (GILMER, *A.* 123, 377). — Nadeln. Schmelzp.: 83°. Unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht löslich in Alkohol.

Salicylsaures Glycerin $C_{10}H_{12}O_5 = OH.C_6H_4.CO_2.C_3H_5(OH)_2$. *Bildung.* Man leitet einige Tage lang durch eine bei 100° gesättigte Lösung von Salicylsäure in Glycerin trockenes Salzsäuregas, unter stetem Erwärmen auf 100°. Das mit Wasser gewaschene Produkt wird im Vakuum destillirt (GÖTTIG, *B.* 10, 1817). — Flüssig. Siedet nur im Vakuum unzersetzt. Spec. Gew. = 1,3655 (?). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Salicylsäureglykosid $C_{26}H_{30}O_{15}$. *Bildung.* Bei 10tägigem Stehen einer absolutalkoholischen Lösung von 2 Mol. Acetochlorhydrose und Dinatriumsalicylat $C_7H_4O_3.Na_2$ (MICHAEL, *Am.* 5, 173). — Nadeln. Schmelzp.: 184—185°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol. Unlöslich in kaltem Ammoniak. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge oder HCl, in Glykose und Salicylsäure.

Acetylderivat $C_{42}H_{46}O_{23} = C_{26}H_{22}(C_2H_3O)_8O_{15}$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Salicylsäureglykosid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MICHAEL). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in Wasser.

Salicylsäurephenylester (Salol) $C_{13}H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Erwärmen von 48 g Phenol mit 69 g Salicylsäure und 28 g $POCl_3$ auf 120—125° (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 472). — Rhombische Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 42—42,5°. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, leicht in Aether. Reagirt mit Natriummerkaptid nach der Gleichung: $C_{13}H_{10}O_3 + C_2H_5.SNa = NaO.C_6H_4.CO_2.C_6H_5 + C_2H_5.SH$. Verändert sich nicht beim Erhitzen, im Rohr, auf 240°, zerfällt aber völlig bei mehrstündigem Kochen an der Luft in CO_2, Phenol und Benzophenonoxyd $C_{13}H_8O_2$. Wird in der Medizin benutzt.

Nitrophenyläthylenester $C_{15}H_{13}NO_6 = C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.CO_2.C_6H_4.OH$. a. o-Nitroderivat. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylnitrophenylsalicylsäureester, beim Erhitzen von Salicylsäureäthylester mit KHO, Alkohol und Bromäthyl-o-Nitrophenyläther (E. WAGNER,

J. pr. [2] 27, 215). — Lebhaft glasglänzende, weingelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Aether. Wird von Natronlauge oder HCl verseift, unter Abscheidung von Salicylsäure. Liefert, mit $SnCl_2$ und HCl, Amidophenyläthoxyläther $NH_2.C_6H_4.OC_2H_4.OH$.

Acetat $C_{17}H_{15}NO_7 = C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.CO_2.C_6H_4.OC_2H_3O$. *Darstellung.* Aus dem Aethylenester $C_{15}H_{13}NO_6$ und Essigsäureanhydrid bei 130—140° (WAGNER). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 80°.

b. p-Nitroderivat. *Bildung.* Wie beim o-Nitroderivat (WAGNER). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Schwer löslich. Wird von kochender Natronlauge verseift unter Abscheidung von Salicylsäure.

o-Oxybenzenylamidothiophenol $C_{13}H_9NSO = C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle C.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Salicylsäureanilid mit Schwefel oder von o-Amidothiophenol mit Salicylaldehyd (HOFMANN, *B.* 13, 1237). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°. Löslich in Natronlauge. Verbindet sich mit HCl, die Verbindung wird aber schon durch Wasser zerlegt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Amidothiophenol und Salicylsäure.

Salicylmethyläthersäure $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester $CH_3O.C_7H_4O_2.CH_3$ entsteht beim Behandeln von Gaultheriaöl mit Aetzkali und Methyljodid (CAHOURS, *A.* 92, 315). — *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang, im Rohr auf 100—120°, ein Gemisch von 1 Thl. Gaultheriaöl, $^1/_2$ Thl. KHO, $1^1/_2$—2 Thle. Methyljodid und Holzgeist. Vom Reaktionsprodukt werden der Holzgeist und das Methyljodid abdestillirt, der Rückstand durch Kochen mit Natronlauge verseift und dann die freie Salicylmethyläthersäure durch HCl gefällt. Beigemengte Salicylsäure entfernt man durch Digeriren der rohen Säure mit überschüssiger Kalkmilch, wodurch die Salicylsäure in das unlösliche Kalksalz $Ca.C_7H_4O_3$ übergeführt wird (GRAEBE, *A.* 139, 137). — Grofse, monokline Tafeln (aus Wasser) oder Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98,5°. Zerfällt oberhalb 200° in CO_2 und Anisol $C_6H_5O.CH_3$. Löslich in 200 Thln. Wasser von 20°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure (oder HJ) in Salicylsäure und Methylchlorid (resp. $CH_3.J$) gespalten. Das Natriumsalz entsteht, neben Salicylsäure und wenig Methylester, beim Erhitzen von Gaultheriaöl mit Natrium (GRAEBE, *A.* 142, 327). I. $OH.C_6H_4.CO_2.CH_3 + Na = NaO.C_6H_4.CO_2.CH_3 + H$. — II. $NaO.C_6H_4.CO_2.CH_3 + OH.C_6H_4.CO_2.CH_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3 + OH.C_6H_4.CO_2Na$. — III. $2NaO.C_6H_4.CO_2.CH_3 = 2CH_3O.C_6H_4.CO_2Na$. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Ziemlich grofse Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser, viel weniger in kaltem (GRAEBE, *A.* 139, 140). — $Ba.\bar{A}_2$. Mikroskopische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallbüschel. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln, reichlich löslich in heifsem Wasser.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Siedep.: 228° bei 760 mm (FÖLSING, *B.* 17, 486).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Salicylmethyläthersäure mit Alkohol und Salzsäure oder aus Salicylsäureäthylester mit Aetzkali und Methyljodid (GRAEBE). — Siedep.: 235° bei 760 mm (FÖLSING, *B.* 17, 486).

Isoamylester $C_{13}H_{18}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Siedet über 300° (CAHOURS, *A.* 92, 315).

Phenylester $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Salicylmethyläthersäure, Phenol und $POCl_3$ (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 474). — Sechsseitige Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 59°. Sehr leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

Salicyläthyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Wie bei Salicylmethyläthersäure (KRAUT, *A.* 150, 1; GÖTTIG, *B.* 9, 1474). — Langsam erstarrendes Oel. Schmelzp.: 19,4°. Etwas löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Verflüchtigt sich in kleiner Menge bei der Destillation mit Wasserdämpfen. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Aethylphenyläther.

Salze: KRAUT. — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Mikroskopische Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln (aus absolutem Alkohol). In Wasser in jedem Verhältniss löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $Cu(C_9H_9O_3)_2.Cu(C_9H_9O_3)(OH)$. Blaues, unlösliches Krystallpulver. — $Ag.\bar{A}$.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Siedep.: 245° bei 760 mm (FÖLSING, *B.* 17, 486).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Siedep.: 251° bei 760 mm (FÖLSING). Spec. Gew. = 1,1005 (GÖTTIG, *B.* 9, 1475).

Salicylisopropyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_3H_7O.C_6H_4.CO_2H$. Bleibt bei —20° flüssig (KRAUT, *A.* 150, 6). Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas in heifsem. Mischt

sich mit Alkohol und Aether. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Nadelbüschel. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$.

Methylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_3H_7O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 250°; spec. Gew. = 1,062 bei 20° (KRAUT).

Salicylallyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3 = C_3H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Gaultheriaöl mit KHO, Allyljodid und Alkohol auf 120° (SCICHILONE, *G.* 12, 449). — Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 113°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, mäfsig in Wasser. Wird von Eisenchlorid violett gefärbt. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinisch.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_3H_5O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 245° (S.).

Salicyläthylenäthersäure $C_{16}H_{14}O_6 = C_2H_4(O.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Salicylsäureäthylester mit Natrium und Aethylenbromid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 21, 128). — Die freie Salicyläthylenäthersäure krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln. Schmelzp.: 151—152°. Wird bei stärkerem Erhitzen zersetzt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_6 = C_2H_4(O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5)_2$. Dicke Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96—97° (WEDDIGE). Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Salicyläthylenäthersäuresalz und Alkohol.

Nitrophenyläthylenäthersäuren (Aethylnitrophenolsalicylsäure) $C_{15}H_{13}NO_6 = C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.O.C_6H_4.CO_2H$. a. o-Nitrosäure. *Bildung.* Durch Erhitzen des Aethylesters dieser Säure mit konc. HCl auf 130—140° (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 214). — Kleine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 142—148°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser und Aether, leicht löslich in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Aethylester $C_{17}H_{17}NO_6 = C_{15}H_{12}NO_6.C_2H_5$. *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemenge von Salicylsäureäthylester, absolutem Alkohol, (1 Mol.) Kali und (1 Mol.) Bromäthyl-o-Nitrophenyläther $Br.CH_2.CH_2.OC_6H_4(NO_2)$ auf 130° (WAGNER). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln. Schmilzt gegen 100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig.

b. p-Nitrosäure. *Bildung.* Durch Erhitzen des Aethylesters dieser Säure mit konc. HCl auf 130° (E. WAGNER). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und $CHCl_3$, wenig in heifsem Wasser, gar nicht in kaltem. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Aethylester $C_{17}H_{17}NO_6 = C_{15}H_{12}NO_6.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Salicylsäureester, KOH, Bromäthyl-p-Nitrophenyläthyläther und Alkohol (WAGNER). — Lange, fahlgelbe, dicke Nadeln. Schmelzp.: 81°.

o-**Amidophenyläthylenäthersäure** (Aethylenamidophenolsalicylsäure) $C_{15}H_{15}NO_4 = NH_2.C_6H_4.O.C_2H_4.OC_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln der o-Nitrophenyläthylenäthersäure mit Sn und HCl (WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 218). — Dicke, seideglänzende, schnell dunkelnde Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 110°. — $C_{15}H_{15}NO_4.HCl$. Sehr kleine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 177°. Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid einen krapprothen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich in heifsem Alkohol mit rothvioletter Farbe löst.

Salicylbenzyläthersäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH_2O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Gaultheriaöl mit Aetznatron, Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$ und Alkohol auf 100° (PERKIN, *A.* 148, 27). — Kleine Tafeln (aus Alkohol oder CCl_4). Schmelzp.: 75°. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, äufserst leicht in siedendem. — $Ag.C_{14}H_{11}O_3$. Farbloser Niederschlag.

Methylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_7H_7O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedet oberhalb 320° (P.).

Verbindungen von Salicylsäure mit Säuren. **Bordisalicylsäure** $C_{14}H_{11}BO_7 = (OH)B(O.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Die (einbasischen) Salze dieser Säure entstehen durch Auflösen gleicher Moleküle eines (einbasischen) Salicylsäuresalzes, Salicylsäure und Borsäure (JAHNS, *J.* 1878, 760). — $NH_4.C_{14}H_{10}BO_7$. — $Na.C_{14}H_{10}BO_7$. Krystallkrusten. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung reagirt sauer, bräunt Curcumapapier, giebt aber an Aether keine freie Salicylsäure ab. Von Eisenchlorid wird die wässerige Lösung violett gefärbt. Salzsäure scheidet Salicylsäure ab. Kaltes Wasser wirkt allmählich zersetzend. — $K.C_{14}H_{10}BO_7$. — $Mg(C_{14}H_{10}BO_7)_2 + 10H_2O$. Länglich sechsseitige Tafeln. — $Ca(C_{14}H_{10}BO_7)_2 + 10H_2O$. Tafeln, leicht löslich in kaltem Alkohol. — Das Baryumsalz ist ein in siedendem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Essigsalicylsäure $C_9H_8O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Salicylsäure oder Natriumsalicylat (KRAUT, *A.* 150, 9; vgl. GERHARDT, *A.* 87, 162; GILM, *A.* 112, 181). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:

118—118,5°. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 140—170° in Essigsäure und das Anhydrid $C_{14}H_{10}O_5$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Reagirt stark sauer; zersetzt kohlensaure Salze. Wird beim Kochen mit Wasser nicht verändert; zerfällt aber durch heifses Barytwasser in Essigsäure und Salicylsäure. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht salicylsaures Ammoniak, aber kein Salicylamid.

Phenylcarbaminsalicylsäuremethylester $C_{15}H_{13}NO_4 = NH(C_6H_5).CO_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Salicylsäuremethylester und Phenylcarbimid (SNAPE, *B.* 18, 2431). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 238°. Sublimirt fast unzersetzt.

Glykolsalicylsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_5 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Chloressigsäureester und Natriumsalicylat (SENFF, *A.* 208, 272). — Flüssig.

Salicyloxyessigsäure $C_9H_8O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation einer alkalischen, schwach erwärmten Lösung von o-Aldehydophenoxyessigsäure $CHO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (RÖSSING, *B.* 17, 2995). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 186—187°. Schwer löslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Bromwasser sehr langsam angegriffen. — Ag.Ā. Niederschlag.

Der **Diäthylester**, durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl bereitet, ist flüssig und nicht destillirbar (R.).

Diamid $C_9H_{10}N_2O_3 = NH_2.CO.C_6H_4.O.CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Diäthylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (RÖSSING, *B.* 17, 2997). — Lange, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 158°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem Wasser, schwer in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in $CHCl_3$.

Bernsteinsalicylsäuremethylester $C_{20}H_{18}O_8 = C_4H_4O_4(C_6H_4.CO_2.CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Gaultheriaöl und Succinylchlorid (GERHARDT). — Rektanguläre Blätter.

Benzoësalicylsäure. Der **Methylester** $C_{15}H_{12}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$ entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Gaultheriaöl (GERHARDT, *A. ch.* [3] 45, 104). — Rhombische Prismen.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (GERHARDT).

Isoamylester $C_{19}H_{20}O_4 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO_2.C_5H_{11}$. Zähe Masse (DRION, *A.* 92, 314).

Durch Behandeln von Natriumsalicylat mit Benzoylchlorid hat GERHARDT (*A.* 87, 161) eine Verbindung dargestellt, die er als Benzoësalicylsäureanhydrid bezeichnet. Dieselbe ist offenbar Benzoësalicylsäure. Sie zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Phenylbenzoat. $C_7H_5O_2.C_6H_4.CO_2H = CO_2 + C_7H_5O_2.C_6H_5$.

Cuminsalicylsäuremethylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Cuminylchlorid und Gaultheriaöl (GERHARDT). — Rhombische Blättchen.

Salicylsäuretrichloräthylidenester $C_9H_5Cl_3O_3 = C_6H_4\left\langle{O \atop CO_2}\right\rangle CH.CCl_3$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Salicylsäure mit (4—6 Mol.) wasserfreiem Chloral auf 330—150° (WALLACH, *A.* 193, 41). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 124—125°. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Salicylphosphorigsäurechlorid $C_7H_4ClPO_3 = C_6H_4\left\langle{O \atop CO_2}\right\rangle PCl$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von 24 g Salicylsäure mit 50 g PCl_3 (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* 239, 301). $C_7H_6O_3 + PCl_3 = C_7H_4ClPO_3 + 2HCl$. Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 36—37°; Siedep.: 127° bei 11 mm. Löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Wasser in Salicylsäure und phosphorige Säure zerlegt. Nimmt direkt Chlor auf unter Bildung des Chlorids $C_7H_4Cl_3PO_3$ (s. u.). Dieses Chlorid entsteht auch aus $C_7H_4ClPO_3$ und PCl_5.

o-Chlorcarbonyl-o-Phosphorsäuredichlorid $C_7H_4Cl_3PO_3 = C_6H_4\left\langle{O \atop CO_2}\right\rangle PCl_3 = POCl_2.O.C_6H_4.COCl$. *Bildung.* Beim Vermischen von Salicylsäure mit PCl_5 wirkt zunächt nur ein Molekül PCl_5 ein (COUPER, *A.* 109, 369; SCHREIB, *B.* 13, 465) und man erhält die Verbindung $C_7H_4PCl_3O_3$ (COUPER; ANSCHÜTZ, *A.* 228, 314). $C_7H_6O_3 + PCl_5 = C_7H_4PCl_3O_3 + 2HCl$. Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Salicylphosphorigsäurechlorid $C_7H_4ClPO_3$ (s. o.) oder beim Behandeln dieses Chlorids mit PCl_5 (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* 239, 304). — *Darstellung.* Aus 1 Mol. Salicylsäure und $1^1/_3$ Mol. PCl_5 (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* 239, 316). — Flüssig. Siedet bei 168° bei 11 mm; spec. Gew. = 1,55413 bei 20°/4° (A.); 1,56207 bei 20°/4° (A., E.). Wird von kaltem Wasser zersetzt, unter Bildung einer Säure $C_7H_7PO_6$; beim Erwärmen mit Wasser erfolgt Zerlegung in HCl, H_3PO_4 und Salicylsäure. Siedet, bei rascher Destillation, gröfstentheils unzersetzt bei 285—295°; daneben entweicht aber HCl, und es geht ein Oel über, aus welchem, beim Stehen, die Verbindung $C_7H_4ClPO_4$ auskrystallisirt. Diese erhält man sofort beim Behandeln des Chlorids $C_7H_4PCl_3O_3$ mit Oxalsäure. Beim Kochen des Chlorids $C_7H_4PCl_3O_3$

wird ein Theil desselben in o-Chlorbenzoylchlorid umgewandelt (GERHARDT, *A.* 89, 363; DRION, *A.* 92, 314; KEKULÉ, *A.* 117, 148; KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 184; CHASANOWITSCH, *B.* 20, 1167). Bei langsamem Erhitzen des Chlorids $C_7H_4PCl_3O_3$ an der Luft entstehen: $POCl_3$, o-Chlorbenzoylchlorid, o-Chlorbenzotrichlorid und das Chlorid $C_7H_4ClPO_4$ (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* 239, 330). I. $2C_7H_4PCl_3O_3 = C_7H_4ClPO_4 + C_6H_4Cl.COCl + POCl_3 = C_7H_4ClPO_4 + C_7H_4Cl_5PO_2$. — II. $C_7H_4PCl_3O_3 + C_7H_4Cl_5PO_2 = POCl_3 + C_7H_4ClPO_4 + C_6H_4Cl.CCl_3$. Aus dem Chlorid $C_7H_4Cl_3PO_3$ und PCl_5 entsteht bei 170° das Chlorid $C_7H_4Cl_5PO_2$.

o-Carboxylphenyl-o-Phosphorsäure $C_7H_7PO_6 + 3H_2O = (OH)_2PO.OC_6H_4.CO_2H + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Stehen des Chlorids $C_7H_4PCl_3O_3$ an feuchter Luft (COUPER; CHASANOWITSCH, *B.* 20, 1165). Aus dem Chlorid $C_7H_4PCl_5O_2$ mit kaltem Wasser (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* 239, 321). — Warzen. Schmelzp.: 140—142° (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* 239, 306); 147° (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* 239, 317). Leicht löslich in Wasser. — $Pb_3(C_7H_4PO_6)_2$. — $Ag_3.C_7H_4PO_6$ (CH.).

o-Chlorcarbonylphenyl-m-Phosphorsäure $C_7H_4ClPO_4 = C_6H_4\left\langle{O \atop CO_2}\right\rangle POCl = PO_3.C_6H_4.COCl$. *Bildung.* Bei längerem Stehen des Chlorids $C_7H_4Cl_3PO_3$ (COUPER, *A.* 109, 369) oder beim Erwärmen desselben mit wasserfreier Oxalsäure auf 80—90° (ANSCHÜTZ, *A.* 228, 317). $C_7H_4Cl_3PO_3 + H_2O = C_7H_4ClPO_4 + 2HCl$. — Krystalle. Schmelzp.: 80°; Siedep.: 181° bei 11 mm (A.). Wird von Wasser in HCl und eine bei 145° schmelzende Verbindung $C_7H_5PO_5$ (?) umgewandelt (A.).

Chlorid $C_7H_4Cl_5PO_2 = COCl.C_6H_4.OPCl_4$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Mol. $C_7H_4Cl_3PO_3$ mit $1^1/_3$ Mol. PCl_5, im Rohr, auf 170° (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* 239, 319). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 178—179° bei 11 mm; spec. Gew. = 1,62019 bei 20°/4°. Wird von kaltem Wasser in HCl und die Säure $C_7H_7PO_6$ zerlegt. Liefert mit PCl_5 bei 180° o-Chlorbenzotrichlorid $C_6H_4Cl.CCl_3$.

Bromid $C_7H_4ClBr_2PO_3$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von Brom in abgekühltes Salicylphosphorigsäurechlorid $C_7H_4ClPO_3$ (ANSCHÜTZ, EMERY, *A.* 239, 307). Man destillirt das Produkt im Vakuum. — Schwere, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 185 bis 188° bei 12 mm.

Salicylsäureanhydride, salicylsaure Salicylsäure (KRAUT, *A.* 150, 13). a. **Salicylosalicylsäure** $C_{14}H_{10}O_5 = O(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei längerem Erhitzen von Salicylsäure mit Acetylchlorid auf 130—140° oder beim Erhitzen von Essigsalicylsäure auf 140—170°. Beim Behandeln von 6 Mol. Natriumsalicylat mit 1 Mol. $POCl_3$ (GERHARDT, *A.* 87, 159). — Amorphe, hellgelbe Masse. Erhärtet bei längerem Stehen im Exsiccator. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Phenol und Phenylenoxyd C_6H_4O (MÄRKER, *A.* 124, 249). Nach GOLDSCHMIEDT (*M.* 4, 125) entstehen hierbei Phenol, Salicylsäure und Carbonyldiphenyloxyd $C_{13}H_8O_2$ (s. Benzophenon $[C_6H_5]_2CO$). Löst sich in kohlensauren Alkalien unter Bildung von Salzen, welche durch überschüssige Soda oder durch Kochsalz in Flocken gefällt werden. Aus diesen Salzen scheiden Säuren unveränderte Salicylosalicylsäure ab. Mit wässerigem Ammoniak entstehen Salicylamid und salicylsaures Ammoniak. Wird von Kalilauge in Salicylsäure übergeführt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung (SCHIFF, *A.* 163, 219).

b. **Trisalicylosalicylsäure** $C_{28}H_{18}O_9$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Essigsalicylsäure auf 200° und zuletzt auf 230—240° (KRAUT). $4C_7H_6O_3 = C_{28}H_{18}O_9 + 3H_2O$. — Hellgelbes Oel. Erstarrt im Exsiccator ziemlich rasch und erweicht dann, beim Erhitzen, gegen 70°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird aus der Lösung in Soda durch Säuren unverändert gefällt. Ammoniak erzeugt Salicylamid und salicylsaures Ammoniak. Zerfällt bei der Destillation wie Salicylosalicylsäure (K.). Liefert bei der Destillation Salicylsäure, Phenol und Carbonyldiphenyloxyd $C_{13}H_8O_2$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 123).

c. **Heptasalicylosalicylsäure** $C_{56}H_{34}O_{17}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Phosphoroxychlorid mit 2—3 Thln. Natriumsalicylat auf 150° (KRAUT). Das Produkt wird durch Destillation vom Phosphoroxychlorid befreit, der Rückstand mit Soda ausgekocht, hierauf mit Aether gewaschen und endlich in Benzol gelöst. Die Benzollösung fällt man mit Alkohol (KRAUT; vgl. GERHARDT; KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 196). — Lockeres Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether, kaltem Alkohol, etwas löslich in kochendem Weingeist, leicht in Benzol. Zerfällt bei starkem Erhitzen in CO, Phenylenoxyd und Salicylsäure, ohne gleichzeitig Wasser abzuscheiden. Wird von heißer Kalilauge in Salicylsäure übergeführt.

d. **Salicylid** $C_7H_4O_2 = C_6H_4\left\langle{O \atop CO}\right.$ oder $(C_7H_4O_2)_x$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Salicylsäure mit $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 163, 220). — Kugelförmige Aggregate glänzender

Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 195—200°. Unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Acetylchlorid wirkt nicht auf Salicylid ein. Bildet beim Kochen mit Kalilauge Salicylsäure.

e. **Tetrasalicylid** $C_{28}H_{18}O_9$. *Bildung.* Entsteht, neben Salicylid, beim Erwärmen von Salicylsäure mit $POCl_3$ (SCHIFF). Wird das Rohprodukt mit absolutem Alkohol ausgekocht, so geht Salicylid in Lösung, während Tetrasalicylid zurückbleibt. — Farblose, harte Harzmasse. Erweicht bei 205° und ist bei 230° vollkommen flüssig. Unlöslich in Wasser; sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, Aether oder Benzol. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Acetylchlorid ist ohne Wirkung. Liefert bei der Destillation Phenol, Salicylsäure und Carbonyldiphenyloxyd (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 125).

Ist vielleicht mit Heptasalicylsäure identisch.

Salicylsäureamid $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Gaultheriaöl mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (LIMPRICHT, *A.* 98, 258). — Lange, gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 132° (L.); 142° (GRIMAUX, *Bl.* 13, 25). Sublimirt in Blättchen. Kommt bei 270° ins Kochen und zerfällt dabei in Salicylsäurenitril, CO_2, Phenol, NH_3 und Wasser. Reagirt sauer. Löst sich in kohlensauren Alkalien; krystallisirt aber aus diesen Lösungen, beim Koncentriren, wieder unverändert aus. Die Salze des Salicylamids können nur durch Vereinigung des Amids mit freien Basen (CaO, MgO...) dargestellt werden (L.). — $Ca(C_7H_6NO_2)_2$ (bei 100°). Warzenförmige, sehr leicht lösliche Krystalle. — $Sr.\bar{A}_2$ (bei 100°). Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grüner, krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Grauweifser, flockiger Niederschlag. Entsteht beim Versetzen des Baryumsalzes mit $AgNO_3$.

Methyläther $C_8H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Salicylsäuredimethylat und wässerigem Ammoniak bei 150° (GRIMAUX, *Bl.* 13, 26). — Lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 128—129°. Destillirt gröfstentheils unzersetzt.

Aethyläther $C_9H_{11}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.NH_2$. Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 110° (LIMPRICHT, *A.* 98, 264). Sublimirbar. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kochendem, leicht in kochendem Alkohol oder Aether.

Isopropyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = C_3H_7O.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Feine Nadeln. Löslich in Alkalien, Alkohol, Aether und in heifsem Wasser (KRAUT, *A.* 150, 8).

Disalicylamid $C_{14}H_{11}NO_4 = (OH.C_6H_4.CO)_2.NH$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen von Salicylsäureamid im Salzsäurestrome (SCHULERUD, *J. pr.* [2] 22, 289). $2C_7H_5O_2.NH_2 = (C_7H_5O_2)_2NH + NH_3$. — Gelblichweifse, asbestähnliche Nadeln. Schmilzt bei 197—199° unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien; schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. — $Ag.C_{14}H_{10}NO_4$. Gelb, krystallinisch. — $2(C_{14}H_{11}NO_4).HCl$. *Darstellung.* Durch Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung von Disalicylamid. — Glänzende Nadeln. Verliert sehr leicht die Salzsäure.

Salicylsäureanilid $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Salicylsäure, Anilin und PCl_3 (WANSTRAT, *B.* 6, 336). — *Darstellung.* Man erwärmt 50 Thle. Salicylsäure mit 34 Thln. Anilin und giebt allmählich 20 g PCl_3 hinzu. Entweicht keine Salzsäure mehr, so wäscht man das Produkt mit heifsem Wasser, löst es in wenig verdünnter Natronlauge und fällt die Lösung mit Salzsäure. Der Niederschlag wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 442). — Kleine Prismen (aus schwachem Alkohol) oder Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 134—135° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in CS_2, sehr schwer in heifsem Wasser. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl und wird beim Kochen mit verdünnten Alkalien sehr langsam in Anilin und Salicylsäure gespalten. Liefert beim Nitriren hauptsächlich Nitrosalicylanilid. — $K.C_{13}H_{10}NO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Leicht löslich in Alkohol. Krystallisirt aus dieser Lösung, auf Zusatz von Aether, in Prismen (KUPFERBERG). — $Tl.C_{13}H_{10}NO_2$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

Salicylsäurenitranilid $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Nitranilid. *Bildung.* Aus Salicylsäure, o-Nitranilin und PCl_3 (MENSCHING, *A.* 210, 345). — Tafeln. Schmelzp.: 154°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Ligroïn. Unzersetzt löslich in Vitriolöl und Natronlauge. Giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Geht durch Reduktion in eine Anhydrobase $C_{13}H_{10}N_2O$ über.

b. m-Nitranilid. *Bildung.* Aus Salicylsäure, m-Nitranilin und PCl_3 (WANSTRAT). — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—218°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zu Salicyl-m-Phenylendiamin $C_7H_5O_2.NH.C_6H_4.NH_2$ reducirt.

c. p-Nitranilid. *Bildung.* Aus p-Nitranilin, Salicylsäure und PCl_3 (BELL, *J.* 1875, 747). — Braune Tafeln. Schmelzp.: 229—230°. Wird von alkoholischem Schwefelammonium zn Salicyl-p-Phenylendiamin $C_7H_5O_2.NH.C_6H_4.NH_2$ reducirt.

Salicylsäure-p-Toluid $C_{14}H_{13}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH(C_7H_7)$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155—156° (WANSTRAT).

Salicylthiocarbimid $C_8H_5NSO_2 = C_7H_5O_2.N.CS$. *Bildung.* Beim Behandeln von Rhodanblei mit Salicylchlorid $OH.C_6H_4.COCl$ (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 304). — Brauner Syrup. Nicht unzersetzt flüchtig. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in COS und Salicylamid. Verbindet sich mit Ammoniak und Anilin.

Salicylthioharnstoff $C_8H_8N_2SO_2 = C_7H_5O_2.HN.CS.NH_2$. *Bildung.* Aus Salicyl-Thiocarbimid und wässerigem Ammoniak (MIQUEL). — Kleine Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 182°. Wenig löslich in Wasser und Aether, löslich in 15 Thln. kochendem Alkohol.

Phenylsalicylthioharnstoff $C_{14}H_{12}N_2SO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH.CS.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Salicylthiocarbimid und Anilin (MIQUEL). — Schmelzp.: 191—192°. Ganz unlöslich in Wasser.

Benzoësalicylamid $C_{14}H_{11}NO_3 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Salicylamid mit Benzoylchlorid auf 180°, oder durch Schmelzen von Salicylamid mit Benzamid (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 502). — Nadeln. Schmelzp.: 200°. Wenig löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, fast gar nicht in Aether. Wird durch Alkalien und Erden sehr leicht in Benzoësäure und Salicylamid zerlegt (LIMPRICHT, *A.* 99, 249).

Gaultheriaöl und Benzamid. **Verbindung** $C_{28}H_{22}N_4O$. *Bildung.* Entsteht, neben viel Phenylbenzoat, bei 24—30stündigem Erhitzen von Benzamid mit Gaultheriaöl (GUARESCHI, *A.* 171, 143). Das Produkt wird nacheinander mit heifsem Wasser, verdünnter Kalilauge und Alkohol gewaschen. — Kleine, gelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 254—256° (kor.). Aeufserst wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether, reichlich in heifsem Chloroform, unlöslich in koncentrirter Salzsäure und in wässeriger Kalilauge. Zerfällt, beim Schmelzen mit Aetzkali, in NH_3, Benzoësäure und Salicylsäure. Derselbe Körper entsteht beim Erhitzen von Benzamid mit Salicylsäureäthylester, aber nicht aus Benzamid und Salicylamid.

Cuminsalicylamid $C_{17}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{11}O_2.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Salicylamid und Cuminylchlorid $C_{10}H_{11}O.Cl$ (GERHARDT, CHIOZZA). — Schmelzp.: 200°.

Saliceïn des Dimethylanilins $C_{30}H_{30}N_2O_4$ (oder $C_{30}H_{28}N_2O_4$?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Salicylchlorid $OH.C_6H_4.COCl$, unter Zusatz einer sehr kleinen Menge Zinkstaub (O. FISCHER, *B.* 10, 954). $2C_7H_5O_2Cl + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{30}H_{30}N_2O_4 + 2HCl$. Das Rohprodukt wird mit Wasser ausgekocht, dann in einem Gemisch von Alkohol und koncentrirter Salzsäure gelöst und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag (salzsaures Saliceïn) wird in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt. — $C_{30}H_{30}N_2O_4.HCl + 2H_2O$. Dunkelgrüne Flocken. Fast unlöslich in Wasser und Aether, löslich mit blaugrauer Farbe in Alkohol, $CHCl_3$, Eisessig. Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe. Färbt Seide sehr schön grün. Zerfällt, beim Schmelzen mit Aetzkali, glatt in Salicylsäure und Dimethylanilin. — $(C_{30}H_{30}N_2O_4.HCl)_2.PtCl_4$. Blaugrüner Niederschlag. — $C_{30}H_{30}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Dunkelgelbgrüner Niederschlag. — Acetat $C_{30}H_{30}N_2O_4.C_2H_4O_2$. *Darstellung.* Das salzsaure Salz wird in sehr verdünnter Kalilauge gelöst und die filtrirte Lösung sofort mit Essigsäure gefällt. — Hellblaugrüne Flocken. Krystallisirt aus $CHCl_3$ in kleinen Nadeln, die an der Luft rasch verharzen.

Salicylursäure $C_9H_9NO_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Salicylsäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn zum Theil als Salicylursäure über (BERTAGNINI, *A.* 97, 249). — *Darstellung.* Der Harn wird auf ein kleines Volumen verdampft und dann mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und erhitzt den Rückstand im Luftstrome auf 140—150°, um beigemengte Salicylsäure zu verflüchtigen. — Dünne Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Aether, leicht in Alkohol. Schmilzt bei 160° und zersetzt sich von 170° an, unter Verflüchtigung von Salicylsäure. Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Barytwasser, wird aber bei mehrstündigem Erhitzen mit starker Salzsäure in Glycin und Salicylsäure zerlegt. — Das Baryumsalz bildet wasserhaltige Prismen; es löst sich sehr schwer in kaltem Wasser.

Salicylsäurenitril $C_7H_5NO = OH.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus Salicylamid und P_2O_5 (GRIMAUX, *Bl.* 13, 26). — Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Zerfällt durch kochende Kalilauge in NH_3 und Salicylsäure.

Polynitril $(C_7H_5NO)_x$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Salicylamid auf 270° (LIMPRICHT, *A.* 98, 261). — Gelbes Krystallpulver. Schmelzp.: 280—285° (GRIMAUX, *Bl.* 13, 26). Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, etwas löslich in CS_2; löslich in

200 Thln. kochendem Terpentinöl. Sehr beständig. Zersetzt sich nicht bei 350°. Sublimirbar. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird nur durch schmelzendes Kali in NH_3 und Salicylsäure zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5, o-Chlorbenzonitril $C_6H_4Cl.CN$ (HENRY, *B.* 2, 492).

Essigsäuresalicylnitril $C_9H_7NO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus Salicylaldoxim $OH.C_6H_4.CH:N.OH$ und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (LACH, *B.* 17, 1572). — Flüssig. Siedep.: 252—254°.

Benzoësalicylnitril $C_{14}H_9NO_2 = C_7H_5O_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzoësalicylamid auf 270° (LIMPRICHT, *A.* 99, 250) oder von Polysalicylnitril mit Benzoylchlorid (HENRY, *B.* 2, 491). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149° (H.). Löslich in 1100 Thln. Wasser, schwer in kaltem Alkohol, viel leichter in heifsem. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

Substitutionsprodukte der Salicylsäure.

Chlorsalicylsäuren $C_7H_5ClO_3 = OH.C_6H_3Cl.CO_2H$. a. (v-)m-Chlorsalicylsäure ($CO_2H:OH:Cl = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Erhitzen von wasserfreiem o-Chlorphenolnatrium $C_6H_4ClO.Na$ mit CO_2 auf 140—150° (VARNHOLT, *J. pr.* [2] 36, 22). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 178°. Sublimirt unter schwacher Zersetzung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. 1000 Thle. Wasser lösen bei 3,5° 0,8 Thle. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. — $Ba(C_7H_4ClO_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

Methylester $C_8H_7ClO_3 = C_7H_4ClO_3.CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83° (VARNHOLT). Destillirt nicht unzersetzt bei 259—260°.

b. p-Chlorsalicylsäure ($CO_2H:OH:Cl = 1:2:4$). *Bildung.* Durch Erhitzen von wasserfreiem m-Chlorphenolnatrium $C_6H_4ClO.Na$ mit CO_2 auf 140—150° (VARNHOLT, *J. pr.* [2] 36, 27). Aus p-Chlor-o-Nitrobenzoësäure durch Austausch der NO_2-Gruppe gegen OH (VARNHOLT). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 207°. Sublimirt unter geringer Zersetzung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$.

c. (a-)m-Chlorsalicylsäure ($CO_2H:OH:Cl = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Schwefelkohlenstofflösung von Salicylsäure (HÜBNER, BRENKEN, *B.* 6, 174). Aus (a-)m-Chlor-o-Amidobenzoësäure mit salpetriger Säure (HÜBNER, WEISS, *B.* 6, 175). Aus (a-)m-Amidosalicylsäure durch Austausch der Amidogruppe gegen Chlor (SCHMITT, *J.* 1864, 385; BEILSTEIN, *B.* 8, 816). Beim Erwärmen von p-Chlorphenol mit Aetzkali, CCl_4 und Alkohol auf 140° (HASSE, *B.* 16, 2190). Aus wasserfreiem p-Chlorphenolnatrium $C_6H_4ClO.Na$ und CO_2 bei 140—150° (VARNHOLT, *J. pr.* [2] 36, 19). — Kleine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 167,5° (BEILSTEIN; HASSE); 172° (HÜBNER, BRENKEN; SMITH, *B.* 11, 1227). Löslich in 1100 Thln. Wasser von 20° und in 80 Thln. Wasser von 100° (HASSE). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Giebt mit PCl_5 das Chlorid $OH.C_6H_3Cl.COCl$ (BEILSTEIN).

Salze: SMITH. — $Li.C_7H_4ClO_3 + 2H_2O$. — $Na.\bar{A}$ (SM.). Kleine Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (VARNHOLT). — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen (BEILSTEIN). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BEILSTEIN; HÜBNER, BRENKEN; HASSE). — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallpulver, unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem (H., Br.). — $Cu.\bar{A}_2$. Graugrüner, amorpher Niederschlag (H., Br.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. Schwärzt sich am Licht.

Methylester $C_8H_7ClO_3 = C_7H_4ClO_3.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 48° (SMITH). Siedet unter Zersetzung bei 249° (VARNHOLT). Ziemlich löslich in Alkohol.

Aethylester $C_9H_9ClO_3 = C_7H_4ClO_3.C_2H_5$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 110° (SM.).

Acetchlorsalicylanhydrid $C_9H_7ClO_4 = OH.C_6H_3Cl.CO_2.C_2H_3O$. Nadeln. Schmelzp.: 149° (SMITH). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Amid $C_7H_6ClNO_2 = OH.C_6H_3Cl.CO.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 222—223° (SMITH). Leicht löslich in Alkohol.

Dichlorsalicylsäure $C_7H_4Cl_2O_3 = OH.C_6H_2Cl_2.CO_2H$ ($CO_2H:OH:Cl:Cl = 1:2:3:5$). *Bildung.* Bei vorsichtigem Erwärmen von (1 Mol.) Salicylsäure mit (3—4 Mol.) $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 429). Beim Einleiten von (2 Mol.) Chlor in eine essigsaure Lösung von (1 Mol.) Salicylsäure (SMITH, *B.* 11, 1225). — Kleine Säulen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 214°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser (Unterschied von Monochlorsalicylsäure); leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. Liefert mit HNO_3 stets op-Dichlor-o-Nitrophenol (SMITH, KNERR, *Am.* 8, 98).

Salze und Derivate: SMITH, *B.* 11, 1226. — $Na.C_7H_3Cl_2O_3$. — K.Ā. — Mg.$\bar{A}_2$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Lange Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem. — Pb.$\bar{A}_2$. Unlösliches Pulver.

Methylester $C_8H_6Cl_2O_3 = C_7H_3Cl_2O_3.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 142° (SMITH). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Aethylester $C_9H_8Cl_2O_3 = C_7H_3Cl_2O_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 47° (SM.).

Isobutylester $C_{11}H_{12}Cl_2O_3 = C_7H_3Cl_2O_3.C_4H_9$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 188° (SM.).

Amid $C_7H_5Cl_2NO_2 = C_7H_3Cl_2O_2.NH_2$. Nadeln. Schmelzp.: 209° (SM.). Leicht löslich in Alkohol.

Bromsalicylsäuren $C_7H_5BrO_3 = OH.C_6H_3Br.CO_2H$ (HÜBNER, HEINZERLING, *Z.* 1871, 709). a. (v-)m-Bromsalicylsäure ($CO_2H:OH:Br = 1:2:3$). *Bildung.* Durch Behandeln von α-Amido-m-Brombenzoësäure mit salpetriger Säure. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 219—220°. Sehr löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothblaue Färbung. — $Pb(C_7H_4BrO_3)_2$. Niederschlag.

Durch Behandeln der Bromamidosalicylsäure ($CO_2H:OH:Br:NH_2 = 1:2:3:5$) mit Alkohol und salpetriger Säure erhielten LELLMANN, GROTHMANN (*B.* 17, 2725) eine Bromsalicylsäure, die in Nadeln krystallisirte, bei 184° schmolz, sich ziemlich schwer in kaltem Wasser, aber sehr leicht in Alkohol löste. Dieselbe, zerfiel beim Erhitzen mit Wasser auf 180°, in CO_2 und o-Bromphenol. — $Ca(C_7H_4BrO_3)_2 + 12H_2O$. Warzen; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_4BrO_3)_2 + 3H_2O$. Röthliche Prismen. — $Pb.C_7H_3BrO_3$. Niederschlag, erhalten durch Fällen des Baryumsalzes mit Bleizucker.

b. (a-)m-Bromsalicylsäure ($CO_2H:OH:Br = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit PBr_5 (HENRY, *B.* 2, 275). Beim Eintragen von Salicylsäure in eine kalte Schwefelkohlenstofflösung von Brom (HÜBNER, HEINZERLING) [man verdunstet den Schwefelkohlenstoff und kocht den Rückstand mit H_2O aus, um freie Salicylsäure zu entfernen (HAND, *A.* 234, 133)]. Aus β-Amido-m-Brombenzoësäure und salpetriger Säure (H., H.). — Lange Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 164—165°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Nadeln (H., H.). — Pb.$\bar{A}_2$. Niederschlag, schwer löslich in heifsem Wasser. — $Pb.C_7H_3BrO_3$. Nadeln (H., H.). — Cu.$\bar{A}_2$. Hellgrüner Niederschlag. — Ag.Ā. Farbloser Niederschlag.

Methylester $C_8H_7BrO_3 = C_7H_4BrO_3.CH_3$. *Bildung.* Entsteht bei der Einwirkung von PBr_3 auf Gaultheriaöl (HENRY) oder besser beim Eintragen einer Lösung von Brom in CS_2 in eine eiskalte Lösung von Gaultheriaöl in dem gleichen Volumen CS_2 (PERATONER, *G.* 26, 405). Man lässt 2—3 Stunden lang stehen, destillirt dann den CS_2 ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Holzgeist um. — Prismatische Tafeln (aus CS_2). Schmelzp.: 61°; Siedep.: 264—266° (P.). Wenig löslich in kaltem Holzgeist.

Anhydrid $C_7H_3BrO_2$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Bromsalicylsäure, bei der Einwirkung von PBr_5 auf Salicylsäure (HENRY). — Amorph, unlöslich in Soda. Löst sich in warmer Kalilauge, dabei in Bromsalicylsäure übergehend.

Methyläthersäure $C_8H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Man stellt aus Bromsalicylsäuremethylester, KOH, Holzgeist und CH_3J bei 120° den Methylester $C_8H_6BrO_3$ dar, zerlegt diesen, ohne weitere Reinigung, durch Erhitzen mit Kalilauge (von 30 %), im Rohr, verdunstet die alkalische Lösung zur Trockne und digerirt den Rückstand mit Kalilauge (von 50 %), wodurch das Salz $CH_3O.C_6H_3Br.CO_2K$ gefällt wird, das man absaugt, mit Kalilauge von 50 % wäscht und dann durch HCl zerlegt (PERATONER, *G.* 16, 409). — Sehr lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 119°. Wenig löslich in kaltem Wasser, die Lösung wird nicht gefärbt durch Eisenchlorid. — Mg.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Flache, glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ca.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Sehr feine, lange, seideglänzende Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + $3H_2O$. Nadeln. — Ag.Ā + H_2O. Glänzende Nädelchen.

Methylester $C_9H_9BrO_3 = C_8H_6BrO_3.CH_3$. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 39 bis 40°; siedet unzersetzt bei 295—296° (PERATONER). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Aethyläthersäure $C_9H_9BrO_3 = C_2H_5O.C_6H_3Br.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 130 bis 131° (PERATONER, *G.* 16, 412). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. — Ca.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Nadeln. — Ba.$\bar{A}_2$ + $4H_2O$. Sehr feine Nadeln.

Methylester $C_{10}H_{11}BrO_3 = C_2H_5O.C_6H_3Br.CO_2.CH_3$. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 49°; siedet unzersetzt bei 300—302° (P.).

Propyläthersäure $C_{10}H_{11}BrO_3 = C_3H_7O.C_6H_3Br.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 62—63° (PERATONER, *G.* 16, 414).

Methylester $C_{11}H_{13}BrO_3 = C_3H_7O.C_6H_3Br.CO_2.CH_3$. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei 1—2°. Siedep.: 321—324° (i. D.) bei 741 mm (von 0°).

Isopropyläthersäure $C_3H_7O.C_6H_3BrO.CO_2H$. Nadeln. Schmelzp.: 101—102° (P.).

Methylester $C_{10}H_{10}BrO_3.CH_3$. Siedep.: 303—305° (P.).

Dibromsalicylsäuren $C_7H_4Br_2O_3 = OH.C_6H_2Br_2.CO_2H$ (vgl. CAHOURS, *A.* 52, 328).

a. mm-Dibromsalicylsäure ($CO_2H : OH : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Bromiren von Salicylsäure (ROLLWAGE, *B.* 10, 1707). Durch Austausch der Nitrogruppe in der Bromnitrosalicylsäure ($CO_2H : OH : Br : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5$) gegen Brom (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* 17, 2728). — *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Salicylsäure mit einer Lösung von (5 Atomen) Brom in Eisessig (L., G.). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 223° (L., G.); 218—219° (PERATONER, *G.* 16, 416). Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (von 25 %) auf 230°, unter Bildung von op-Dibromphenol, wenig o-Bromphenol und s-Tribromphenol (PERATONER, *G.* 16, 401).

Salze: LELLMANN, GROTHMANN. — $Ba(C_7H_3Br_2O_3)_2 + 4H_2O$. Lange Nadeln. — $Pb.C_7H_2Br_2O_3$. Unlöslicher Niederschlag, erhalten durch Fällen des Baryumsalzes mit Bleizucker.

Methylester $C_8H_6Br_2O_3 = OH.C_6H_2Br_2.CO_2.CH_3$. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt: 148—149° (PERATONER, *G.* 16, 416). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Methyläthersäure $C_8H_6Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Dibromsalicylsäure, KOH, CH_3J u. s. w. (PERATONER, *G.* 16, 416). Entsteht auch, in kleiner Menge, bei längerem Stehen von Bromisopropylphenolmethyläther $C_3H_7.C_6H_3Br.OCH_3$, Dibromisopropylphenolmethyläther $C_3H_7.C_6H_2Br_2.O.CH_3$ oder von (a-)m-Bromsalicylmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_3Br.CO_2H$ mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (P., *G.* 16, 421). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 193—194° (PERATONER, *G.* 16, 417). Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. Reichlich löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_9H_8Br_2O_3 = C_8H_5Br_2O_3.CH_3$. Lange, sehr leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 53° (P.).

Aethyläthersäure $C_9H_8Br_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_2Br_2.CO_2H$. Kleine Nadeln (aus Alkohol von 50 %). Schmelzp.: 155—156° (PERATONER, *G.* 16, 419). Wenig löslich in heißem Wasser.

Methylester $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = C_9H_7Br_2O_3.CH_3$. Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 43—44° (P.). Sehr leicht löslich.

b. Säure aus o-Dibrombenzoësäure (Schmelzp.: 229°). *Bildung.* Die o-Dibrombenzoësäure wird nitrirt und in der entstandenen Dibromnitrobenzoësäure die Nitrogruppe gegen OH ausgetauscht (SMITH, *B.* 10, 1706). — Nadeln. Schmelzp.: 218°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

c. Säure aus β-Nitro-m-Brombenzoësäure. *Bildung.* Entsteht, neben Dibrombenzoësäure und Tribrombenzoësäure, wenn in der β-Nitro-m-Brombenzoësäure die Nitrogruppe gegen Brom ausgetauscht wird (HÜBNER, *B.* 10, 1706). — Nadeln. Schmelzp.: 221°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

Tribromsalicylsäure $C_7H_3Br_3O_3 = OH.C_6HBr_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln von Salicylsäure mit Brom an der Sonne (CAHOURS). — Wurde nicht frei von Dibromsalicylsäure erhalten. Zerfällt, beim Erhitzen mit BaO, in CO_2 und Tribromphenol (?).

Jodsalicylsäuren $C_7H_5JO_3 = OH.C_6H_3J.CO_2H$. a. (v-)m-Jodsalicylsäure ($CO_2H : OH : J = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Entsteht, neben (a-)m-Jodsalicylsäure, beim Kochen von Salicylsäure mit Alkohol und Jod (A. MILLER, *A.* 220, 125). Wird von der m-Jodsalicylsäure durch Umkrystallisiren aus Wasser getrennt, in welchem jene Säure schwerer löslich ist. — Nadeln (bei langsamem Krystallisiren aus Wasser). Schmelzp.: 198°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Brenzkatechin-o-Carbonsäure $C_7H_6O_4$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 8° in 190 Thln. Wasser.

b. (α-)m-Jodsalicylsäure $CO_2H : OH : J = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Kalilauge (LAUTEMANN, *A.* 120, 302; vgl. LIECHTI, *A. Spl.* 7, 136; DEMOLE, *B.* 7, 1437). Aus (a-)m-Nitrosalicylsäure durch Austausch von NO_2 gegen Jod (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 368; HÜBNER, *B.* 12, 1347). Beim Erwärmen von trockenem Silbersalicylat mit Jod (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* 15, 458). — Nadeln. Schmelzp.: 196° (G.); 193,5° (P. FRANKLAND, *Soc.* 37, 749); 197° (A. MILLER, *A.* 220, 123). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei raschem Erhitzen in CO_2 und Jodphenol. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Liefert beim Schmelzen mit Kali p-Dioxybenzoësäure $C_7H_6O_4$.

Salze: HÜBNER; vgl. LIECHTI. — $Na.C_7H_4JO_3 + H_2O$. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Sehr lösliche Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 8° in 120—125 Thln. Wasser (A. MILLER). — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag; unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Gelblicher Niederschlag.

Aethylester $C_9H_9JO_3 = C_7H_4JO_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 70—71°. Nicht destillirbar (SCHMITT, *J.* 1864, 385).

Dijodsalicylsäure $C_7H_4J_2O_3 = OH.C_6H_2J_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Kalilauge (LAUTEMANN, *A.* 120, 304) oder mit Jod und Jodsäure (LIECHTI, *A. Spl.* 7, 141; DEMOLE, *B.* 7, 1439). Beim Erwärmen von trockenem Silbersalicylat mit Jod (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* 15, 459). — *Darstellung.* Man löst Salicylsäure in Alkohol (von 90 %) und trägt allmählich (4 Atome) Jod und Quecksilberoxyd ein (WESELSKY, *A.* 174, 103). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 220—230° (D.). Löslich in 1428 Thln. Wasser bei 15° und in 656 Thln. kochendem Wasser (LIECHTI). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die Salze sind meist schwer löslich; das Natriumsalz ist in Wasser viel weniger löslich als monojodsalicylsaures Natrium (Trennung der Dijodsalicylsäure von der Monojodsalicylsäure). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Oxysalicylsäure und Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (DEMOLE).

Salze: LIECHTI. — $NH_4.C_7H_3J_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 316 Thln. Wasser von 20°. — $Na.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Lange, platte Nadeln. Löslich in 49,6 Thln. Wasser bei 20°. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 180,7 Thln. Wasser von 20°. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. Löslich in 1160 Thln. Wasser von 18°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Löslich in 1350 Thln. Wasser von 18°. — $Ba.C_7H_2J_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Tafeln. Aeufserst wenig löslich in Wasser.

Trijodsalicylsäure $C_7H_3J_3O_3 = OH.C_6HJ_3.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Mono- und Dijodsalicylsäure, beim Behandeln von Salicylsäure mit Jod und Kalilauge. Bei der Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd auf Salicylsäure entsteht keine Trijodsalicylsäure (WESELSKY, *A.* 174, 104). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 157°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird von Alkalien in CO_2 und Dijodphenylenoxyd $C_6H_2J_2O$ zerlegt. — Das Natriumsalz ist viel schwerer löslich als das Natriumsalz der Mono- oder Dijodsalicylsäure.

Chlorjodsalicylsäure $C_7H_4ClJO_3 = OH.C_6H_2ClJ.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von (a-)m-Chlorsalicylsäure mit Jod und HgO (SMITH, KNERR, *Am.* 8, 95). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 224°. Schwer löslich in kochendem Wasser; die Lösung wird von Eisenchlorid violett gefärbt.

Salze: SMITH, KNERR. — $Na.C_7H_3ClJO_3 + 2H_2O$. Flache Nadeln. — $Mg.\bar{A}_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser.

Methylester. Flache Nadeln. Schmelzp.: 129—130° (SMITH, KNERR).

Aethylester $C_9H_8ClJO_3 = OH.C_6H_2ClJ.CO_2.C_2H_5$. Tafeln (SM., K.). Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Nitrosalicylsäuren $C_7H_5NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Salicylsäure mit wenig Salpetersäure entstehen zwei isomere m-Nitrosalicylsäuren und daneben etwas Dinitrosalicylsäure und Pikrinsäure (HÜBNER, *A.* 195, 6). Aeltere Arbeiten über Nitrosalicylsäure: CHEVREUL, *A. ch.* [1] 72, 131; BUFF, *Berz. Jahresb.* 8, 281; 9, 246; DUMAS, *Berz. Jahresb.* 22, 407; GERHARDT, *A.* 45, 26; MARCHAND, *A.* 48, 333; MAJOR, *J.* 1854, 628; PIRIA, *J.* 1855, 488 und *A.* 97, 254; STRECKER, *A.* 105, 299; WERTHER, *J.* 1859, 309. — PIRIA hat zuerst die beiden m-Nitrosalicylsäuren erhalten durch Behandeln von Salicin mit Salpetersäure. CHEVREUL, BUFF, MARCHAND hatten schon früher eine „Nitrosalicylsäure" dargestellt, durch Behandeln von Indigo mit Salpetersäure. Sie hatten vermuthlich wesentlich die (a-)m-Nitrosalicylsäure unter Händen. GERHARDT und nach ihm MARCHAND, CAHOURS behandelten Salicylsäure mit Salpetersäure, ohne aber die Bildung zweier Nitrosäuren zu bemerken. SCHIFF (*A.* 154, 14), sowie SCHIFF und MASINO (*A.* 198, 258) bestätigten die Angaben PIRIA's.

a. (v-)oo-Nitrosalicylsäure ($CO_2H : OH : NO_2 = 1:2:6$). **Amid der Methyläthersäure** $C_8H_8N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen des entsprechenden Nitrils mit (½ Mol.) schwachem Barytwasser (LOBRY, *R.* 2, 217). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 195°. Ziemlich leicht löslich in Aceton, sehr wenig in Aether, CS_2 und Benzol.

Nitril $C_8H_6N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CN$. *Bildung.* Aus m-Dinitrobenzol, KCN und Holzgeist (LOBRY, *R.* 2, 212). — *Darstellung.* Wie beim Nitril der Aethyläthersäure. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Zerfällt, beim Erhitzen mit höchst koncentrirter Salzsäure, im Rohr, auf 160—170° in CO_2, NH_4Cl, CH_3Cl und m-Nitrophenol. Geht bei mehrtägigem Kochen mit (½ Mol.) Barytwasser zum Theil in das Amid $C_8H_8N_2O_4$ über. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, das Nitril der alkylirten (v-)m-Dioxybenzoësäure $CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).CN$ und daneben Kaliumnitrit. Ebenso entsteht mit KCN und Holzgeist das Nitril $(CH_3O)_2.C_6H_3.CN$.

Amid der Aethyläthersäure $C_9H_{10}N_2O_4 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen des entsprechenden Nitrils mit (1/2 Mol.) schwachem Barytwasser (LOBRY, *R.* 2, 217). — Schmelzp.: 197°.

Nitril $C_9H_8N_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CN$. *Bildung.* Aus m-Dinitrobenzol, KCN und Alkohol (LOBRY, *R.* 2, 210). — *Darstellung.* Man löst 100 g m-Dinitrobenzol in 1 1/2 l kochenden Alkohol, lässt auf 40° erkalten und giebt die Lösung von 45 g KCN (von 96—98%) in wenig Wasser hinzu. Man lässt 1 Tag lang stehen und kocht dann den abfiltrirten und getrockneten Niederschlag mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) so lange, bis die Lösung schwach bräunlich geworden ist. Dann fällt man mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um. — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Löslich in kaltem $CHCl_3$, Aceton und Essigäther. Leicht löslich in heifsem Benzol oder Alkohol und CS_2, weniger in Aether, sehr wenig in Wasser und Ligroïn. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Sublimirt schwer. Verhält sich gegen konc. HCl wie das Nitril der Methyläthersäure. Ebenso gegen Barytwasser, Kali und Alkohole.

b. (a-)m-Nitrosalicylsäure ($CO_2H:OH:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Nitriren von Salicylsäure (HÜBNER; SCHIFF, MASINO, *A.* 198, 258). Beim Erhitzen von p-Nitrophenol mit Chlorkohlenstoff CCl_4 und alkoholischer Kalilauge auf 100° (HASSE, *B.* 10, 2188). Beim Kochen von (a-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure (Schmelzp.: 263°) mit Kalilauge. (GRIESS, *B.* 11, 1730) $C_7H_4(NO_2)(NH_2)O_2 + H_2O = NH_3 + C_7H_7(NO_2)(OH)O_2$. — *Darstellung.* Man löst 100 Thle. Salicylsäure in 800 Thln. Eisessig und setzt zur kalten Lösung allmählich 50 Thle. möglichst farblose Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Die Mischung wird mit 2—3 Vol. Wasser verdünnt, stark abgekühlt und nach 2—4 Stunden abfiltrirt. Der Niederschlag, zweimal aus kochendem Wasser umkrystallisirt, liefert reine (a-)Säure. Die Mutterlaugen werden mit der gerade nöthigen Menge Baryumcarbonat gekocht und das zunächst sich abscheidende Salz der (v-)m-Nitrosalicylsäure durch Umkrystallisiren gereinigt. — Leitet man die Dämpfe, welche sich beim Erhitzen von Bleinitrat entwickeln, in eine kalt gesättigte Lösung von Salicylsäure in Eisessig, so bildet sich fast ausschliefslich (a-)Säure (HÜBNER). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 228° (HÜBNER). 1 Thl. löst sich in 1475 Thln. Wasser bei 15,5° (SCHIFF), viel leichter in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 0,176 Thle. Säure (HASSE). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 62. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Geht, beim Kochen mit Salpetersäure, in Pikrinsäure über. Beim Erhitzen des Diäthyläthers $C_2H_5O.C_6H_3(NO_2)CO_2.C_2H_5$ mit alkoholischem Ammoniak auf 130° entsteht das Amid der (a-)m-Nitrobenzoësäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalk, in CO_2 und p-Nitrophenol.

Salze und Derivate: HÜBNER, *A.* 195, 11. — $NH_4.C_7H_4NO_5$. — $K.C_7H_4NO_5$ (bei 140°). — $Mg.C_7H_3NO_5 + 4H_2O$. Citronengelbe Krystallwarzen. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $Ca(C_7H_4NO_5)_2 + 6H_2O$. Nadeln; leicht löslich in kaltem Wasser. — $Sr(C_7H_4NO_5)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba(C_7H_4NO_5)_2 + 4H_2O$. Kleine gelbe Nadelbüschel (HÜBNER, *A.* 210, 344; GRIESS). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. Citronengelbe, platte Krystallblätter. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Zn(C_7H_4NO_5)_2 + 5H_2O$. Gelbe Nadeln; leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_7H_4NO_5$. Kleine Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

TASSINARI (*J.* 1855, 487) stellte folgende Salze dar: $Ca.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. Citronengelbe Warzen; etwas löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. — $Pb.C_7H_3NO_5 + H_2O$. Kleine, goldgelbe Krystalle.

Aethylester $C_9H_9NO_5 = C_7H_4NO_5.C_2H_5$ (HÜBNER). Entsteht auch, neben dem Aethylester der (v-)m-Nitrosalicylsäure, beim Einleiten von N_2O_3 in eine ätherische Lösung von Salicylsäure-Methylester (SMITH, KNERR, *Am.* 8, 99). — Zolllange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_2H_5.C_7H_3NO_5.Na$. Sehr feine, gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

Nitrosalicylmethyläthersäure $C_8H_7NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Salicylmethyläthersäure in rauchende Salpetersäure (KRAUT, *A.* 150, 6; SALKOWSKI, *A.* 173, 41). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 148—149°. Sublimirt unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, sowie in Alkohol und Aether. Röthet nicht Eisenchlorid.

Nitrosalicyläthyläthersäure $C_9H_9NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von Salicyläthylätheraldehyd $C_2H_5O.C_6H_4.CHO$ mit koncentrirter Salpetersäure (PERKIN, *A.* 145, 311). Durch Abdampfen von Salicyläthyläthersäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2). Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Nitrosalicylsäuremethylester mit Aethyljodid und Aetzkali (KRAUT, *A.* 150, 4). — Blättchen (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 161,2° (K.), 163° (P.). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem, in Alkohol und Aether. — $Ba(C_9H_8NO_5)_2 + 2H_2O$. Kurze Säulen, ziemlich

leicht löslich in kaltem Wasser (K.). — Das Silbersalz ist ein weifser Niederschlag, der aus kochendem Wasser in Nadeln krystallisirt.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man fällt eine mit (2 Mol.) Natron versetzte Lösung von Nitrosalicylsäure mit $AgNO_3$ und behandelt den Niederschlag mit Aethyljodid (HÜBNER, *A.* 195, 15). — Nadeln. Schmelzp.: 98°.

Nitrosalicylsäureamid $C_7H_6N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 140° (HÜBNER, *A.* 195, 15). — Lange, farblose Nadeln. Schmelzp.: 225°. Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief blutroth. Zerlegt Carbonate. — $K.C_7H_5N_2O_4 + H_2O$. Rothe Nadeln. — $Ca(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelbe Blätter, in Wasser sehr leicht löslich. — $Ba(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln; ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelber Niederschlag.

Anilid $C_{13}H_{10}N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Nitriren von Salicylanilid (MENSCHING, *A.* 210, 343). — *Darstellung.* Man trägt allmählich 5 g Salicylanilid, mit Eisessig zum dicken Brei angerührt, in ein Gemisch von 6 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,44) und 4 g Eisessig bei 8° ein. Die Lösung wird in Wasser gegossen, der Niederschlag in Natron gelöst und daraus mit HCl gefällt. Man krystallisirt den Niederschlag dreimal aus Alkohol und dann aus Benzol um. — Nadeln. Schmelzp.: 224°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Steinöl. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Löslich in Alkali mit gelber Farbe.

c. (v-)m-Nitrosalicylsäure $C_7H_5NO_5 + H_2O(CO_2H : OH : NO_2 = 1:2:3)$. *Bildung.* Beim Nitriren von Salicylsäure (HÜBNER, *A.* 195, 31), namentlich mit sehr starker und sehr kalter Salpetersäure (SCHAUMANN, *B.* 12, 1346). Beim Erhitzen von o-Nitrophenol mit CCl_4 und alkoholischer Kalilauge auf 100° (HASSE, *B.* 10, 2187). — *Darstellung.* Man trägt in ein auf 6° abgekühltes Gemisch von 10 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 10—12 g Eisessig, in kleinen Mengen, 10 g Salicylsäure ein. Das Gemisch giefst man in 250 ccm kalten Wassers und trennt die beiden gefällten Säuren durch Darstellung der Baryumsalze. In dem essigsauren Filtrate bleibt etwas (v-)Säure gelöst (HÜBNER). — Lange Nadeln. Schmilzt bei 125°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 144° (HÜBNER). 1 Thl. wasserfreier Säure löst sich in 770 Thln. Wasser bei 15,5° (SCHIFF, MASINO, *A.* 198, 265). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Chem.* 1, 62. Giebt mit Eisenchlorid dieselbe blutrothe Färbung wie die (a-)Säure. Beim Austausch der Hydroxylgruppe gegen NH_2 (Einwirkung von NH_3 auf den Diäthyläther) entsteht (v-)m-Nitro-o-Amidobenzoësäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalk, in CO_2 und o-Nitrophenol.

Salze: HÜBNER. — $Na.C_7H_4NO_5$. — $K.C_7H_4NO_5$. — $Mg.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. Glänzende gelbe Nadeln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Sr(C_7H_4NO_5)_2$ (bei 150°). — $Ba(C_7H_4NO_5)_2$. Goldgelbe Blättchen, schwer löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem (Unterschied vom Baryumsalze der a-Säure). — $Ba.C_7H_3NO_5 + 1^1/_2H_2O$. Blutrothe Nadeln; kaum löslich in kochendem Wasser. — $Pb.C_7H_3NO_5$. Gelber Niederschlag; fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_7H_4NO_5$. Kurze, farblose Nadeln; leicht löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_9H_9NO_5 = C_7H_4NO_5.C_2H_5$. *Bildung.* Siehe den Aethylester der (a)-m-Nitrosalicylsäure. — Grofse Tafeln, wenig löslich in kaltem Alkohol (HÜBNER). Schmelzp.: 118° (A. SMITH, KNERR, *Am.* 8, 100). Schwer löslich in kaltem Aether. — $C_2H_5.C_7H_3NO_5.Na$. Gelbrothe Nadeln, wenig löslich in Alkohol. — $C_2H_5.C_7H_3NO_5.Ag$. Orangerother Niederschlag.

Nitrosalicyläthyläthersäure-Aethylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_2H_5O.C_6H_3(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Dickflüssiges Oel (H.).

Nitrosalicylsäureamid $C_7H_6N_2O_4 = OH.C_6H_3(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 100°. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 145—146° (HÜBNER). Giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. — $Ca(C_7H_5N_2O_4)_2 + 4H_2O$. Gelber Niederschlag, schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellgelber krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. — $C_7H_5N_2O_4.Pb(OH) + 2H_2O$. Tiefgelber Niederschlag.

Dinitrosalicylsäure $C_7H_4N_2O_7 + H_2O = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H + H_2O(CO_2H : OH : NO_2 : NO_2 : = 1 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Beim Nitriren von (a-) oder (v-)m-Nitrosalicylsäure entsteht nur eine m-Dinitrosalicylsäure (HÜBNER, *A.* 195, 45). — *Darstellung.* Man trägt 10 g Salicylsäure nach und nach in 70 g eiskalte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53) ein, giefst die Lösung in 300 ccm Eiswasser und filtrirt nach 24—30 Stunden ab. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gepresst (nicht gewaschen), gewogen und durch Kochen mit der theoretischen Menge $BaCO_3$ in das Baryumsalz übergeführt. — Aus α- oder β-Nitro-

salicylsäure erhält man die Dinitrosalicylsäure durch Auflösen von 1 Thl. Mononitrosäure in 5 Thln. kaltgehaltener, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung mit dem 3–4fachen Volumen Wasser (HÜBNER). — Dicke, glänzende Tafeln; bei raschem Krystallisiren entstehen feine Nadeln. Schmelzp.: 173°; die geschmolzene und erstarrte Nitrosalicylsäure schmilzt, bei erneutem Erhitzen, bei 157—158° (HÜBNER). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem, ziemlich schwer in wässeriger Salz- oder Schwefelsäure. Ungemein löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen der Säure färben sich mit Eisenchlorid dunkelblutroth. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, in CO_2 und (gewöhnliches) m-Dinitrophenol (HÜBNER, *B.* 12, 1345). Bei partieller Reduktion entsteht Nitroamidosalicylsäure ($CO_2H : OH : NH_2 : NO_2$ = 1 : 2 : 3 : 5).

Salze: CAHOURS *A.* 69, 230; STENHOUSE, *A.* 78, 8; HÜBNER. — Ester: SALKOWSKI, *A.* 173, 43. — $NH_4.C_7H_3N_2O_7$. Gelbe Nadeln (C.). Schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — $Na.C_7H_3N_2O_7$ (ST.). — $K.C_7H_3N_2O_7$. Gelbe Krystalle; schwer löslich in kochendem Wasser (C.; H.). — $K_2.C_7H_2N_2O_7 + H_2O$. Lange, dunkelrothe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und verdünntem Alkohol (C.; H.). — $Ca.C_7H_2N_2O_7 + 1^1/_2H_2O$ (?). Kleine Nadeln (H.). — $Ba(C_7H_3N_2O_7)_2$. Kleine Körner (ST.). — $Ba.C_7H_2N_2O_7 + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von Dinitrosalicylsäure mit (1 Mol.) Baryumcarbonat oder Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $BaCl_2$. — Kleine gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (H.). — $Pb.C_7H_2N_2O_7 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag; sehr wenig löslich in kochendem Wasser (H.). — $Ag.C_7H_3N_2O_7$ (C.).

Methylester $C_8H_6N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Durch Eintröpfeln von Gaultheriaöl in Salpeterschwefelsäure (CAHOURS). — Gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 124—125° (C.); 127—128° (SALKOWSKI). Unlöslich in kochendem Wasser, reichlich löslich in kochendem Alkohol. — $NH_4.C_8H_5N_2O_7$. *Darstellung.* Durch Auflösen des Esters in Ammoniak (CAHOURS). — Gelbe Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Giebt mit $AgNO_3$ einen gelben, pulverigen Niederschlag $Ag.C_8H_5N_2O_7$.

Aethylester $C_9H_8N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Salicylsäureäthylester in Salpeterschwefelsäure oder beim Behandeln von Dinitrosalicylsäure mit Alkohol und Salzsäure (CAHOURS). — Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 99° (SALKOWSKI; HÜBNER). — $NH_4.C_9H_7N_2O_7$. Lange, goldglänzende Nadeln (SALKOWSKI). — $Ag.C_9H_7N_2O_7$. *Darstellung.* Durch Erwärmen des Aethylesters mit der berechneten Menge Ag_2O oder Ag_2CO_3 und Wasser (SALKOWSKI). — Orangefarbene, feine Nadeln oder gelbe Kügelchen.

Methyläthersäuremethylester $C_9H_8N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$ und Methyljodid (SALKOWSKI). — Quadratische Prismen. Schmelzp.: 69°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Ammoniak, in Holzgeist und Dinitro-o-Amidobenzoësäure.

Aethylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalze $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$ und Methyljodid (SALKOWSKI). — Grofse, dünne, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 47°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Ammoniak, in Alkohol und Dinitro-o-Amidobenzoësäure.

Aethyläthersäuremethylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Dinitrosalicylsäuremethylesters mit Aethyljodid (SALKOWSKI). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 80°.

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Salze $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$ und Aethyljodid (SALKOWSKI). — Flache Prismen. Schmelzp.: 49°.

Chlornitrosalicylsäure $C_7H_4ClNO_5 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Chlordinitrophenol (Schmelzp.: 80°), beim Behandeln von (a-)m-Chlorsalicylsäure mit rauchender Salpetersäure. Man bindet das rohe Reaktionsprodukt an Kali und erhält, beim Koncentriren, zunächst eine Krystallisation des Chlordinitrophenolsalzes (SMITH, PEIRCE, *B.* 13, 34). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Leicht löslich in Wasser. — $K.C_7H_3ClNO_5$. Gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_3ClNO_5)_2$. Schwer lösliche, orangerothe Nadeln.

Aethylester $C_9H_8ClNO_5 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).CO_2.C_2H_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 89° (S., P.).

Amid $C_7H_5ClNO_4 = OH.C_6H_2Cl(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen des Aethylesters mit alkoholischem Ammoniak (S., P.). — Krystallwarzen. Schmelzp.: 199°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $K.C_7H_4ClN_2O_4$. Röthlichgelbe Nadeln (SMITH, *B.* 11, 1227). — $Ba(C_7H_4ClN_2O_4)_2$. Kurze, blutrothe Nadeln; sehr wenig löslich in heifsem Wasser (SMITH).

Chlordinitrosalicylsäure $C_7H_3ClN_2O_7 = OH.C_6HCl(NO_2)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Chlorsalicylsäure in rauchender Salpetersäure (HASSE, *B.* 10, 2191). — Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 78°.

Bromnitrosalicylsäuren $C_7H_4BrNO_5 = OH.C_6H_2Br(NO_2).CO_2H$. a. Säure $CO_2H : OH : Br : NO_2 = 1:2:3:5$. *Bildung.* Aus der entsprechenden Nitroamidosalicylsäure durch Austausch von NH_2 gegen Br (LELLMANN, GROTHMANN, B. 17, 2724). Durch Eintragen von Brom in eine heifse, eisessigsaure Lösung von (a-)m-Nitrosalicylsäure (LELLMANN, GROTHMANN). — Warzen oder Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 222°. Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Beim Austausch der Nitrogruppe gegen Wasserstoff entsteht (v-)m-Bromsalicylsäure. — $Ca(C_7H_3BrNO_5)_2 + 6H_2O$. Gelbe Säulen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, gelbe Nadeln.

b. Säure $C_7H_4BrNO_5 + H_2O(CO_2H : OH : NO_2 : Br = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Beim Eintragen der Lösung von 5 g (a-)m-Bromsalicylsäure in 30 g Eisessig in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 25 g rauchender Salpetersäure (1 Vol.) und (1 Vol.) Eisessig (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* 17, 2729). Man lässt 2 Stunden lang stehen, giefst dann in das fünffache Vol. Wasser und reinigt die gefällte Säure durch Kochen mit Wasser, um beigemengte Phenolderivate zu entfernen. — Gelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser langsam über H_2SO_4, rasch bei 100—110° und schmilzt dann bei 175°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 210°, in CO_2 und p-Brom-o-Nitrophenol. — $Ca(C_7H_3BrNO_5)_2 + xH_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_3BrNO_5)_2$. Röthlichgelbe Nadeln. — $Ba.C_7H_2BrNO_5 + 2H_2O$. Wird durch Fällen der Säure mit Barytwasser erhalten. Purpurrothe Krusten. Löslich in heifsem Wasser. Wird von verdünnter Essigsäure in das primäre Salz $Ba(C_7H_3BrNO_5)_2$ umgewandelt. — $Pb(C_7H_3BrNO_5)_2$. Gelbe Nadeln, erhalten durch Auflösen des sekundären Salzes in verdünnter Essigsäure. — $Pb.C_7H_2BrNO_5$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleizucker.

Bromnitrosalicylsäureamid $C_7H_5BrN_2O_4 = OH.C_6H_2Br(NO_2).CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Nitriren von Bromsalicylsäureamid (ROLLWAGE, *B.* 10, 1707). — Starke Säure.

Jodnitrosalicylsäuren $C_7H_4JNO_5 = OH.C_6H_2J(NO_2).CO_2H$. a. Säure aus (a-) m-Nitrosalicylsäure. *Bildung.* Durch abwechselndes Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoholische Lösung von Nitrosalicylsäure (WESELSKY, *A.* 174, 108). — Feine, gelbe Nadeln. — $K.C_7H_3JNO_5 + 2H_2O$. Orangegelbe Warzen. — $K_2.C_7H_2JNO_5 + 3H_2O$. Orangerothe Nadeln; in Wasser etwas leichter löslich als das Monokaliumsalz. — $Ba(C_7H_3JNO_5)_2 + 6H_2O$. Mennigrothe Nadeln.

b. Säure aus (a-)m-Jodsalicylsäure. *Bildung.* Durch Nitriren von Jodsalicylsäure (Schmelzp.: 196°) (HÜBNER, *B.* 12, 1347). — Schmelzp.: 204°.

Amidosalicylsäuren $C_7H_7NO_3 = OH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. a. (a-)m-Amidosalicylsäure ($CO_2H : OH : NH_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von (a-)m-Nitrosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, *A.* 130, 243). — *Darstellung.* Man kocht 30 g Nitrosalicylsäure mit 60 g Zinn und 250 g Eisessig bis zu völliger Lösung. Dann verdünnt man mit Wasser, kühlt stark und filtrirt (von der Acetylamidosalicylsäure, Zinn u. s. w. ab) und fällt das Filtrat mit H_2S. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung wird mit HCl versetzt und, unter fortwährendem Einleiten von H_2S, verdunstet (HÜBNER, *A.* 195, 18; SCHMITT, *J.* 1864, 383). — Atlasglänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser. Die heifse, wässerige Lösung scheidet an der Luft bald ein braunes, amorphes Zersetzungsprodukt ab. Eisenchlorid färbt die Lösung anfangs intensiv kirschroth, dann bildet sich ein schwarzbrauner Niederschlag. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und p-Amidophenol (SCHMITT, *J.* 1864, 423). Die Salze sind im trockenen Zustande beständig, in Lösung aber sehr leicht zersetzbar. Die Verbindungen mit schweren Metalloxyden sind meist schwer löslich.

Salze: SCHMITT; HÜBNER. — $C_7H_7NO_3.HCl$. Nadeln; leicht löslich in kaltem Wasser und in kochendem Alkohol. — $C_7H_7NO_3.HCl.SnCl_2$ (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 362). — $C_7H_7NO_3.HJ$ (S.). — $(C_7H_7NO_3)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Prismen (S.); wenig löslich in kaltem Wasser (H.). — $Mg(C_7H_6NO_3)_2 + 8H_2O$ (H.). — $Ca.\bar{A}_2 + 5^1/_2H_2O$. Nadeln, in kaltem Wasser nicht leicht löslich (H.). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln (H.). — $Zn.\bar{A}_2 + 10H_2O$. Nadeln (H.).

Trimethylamidosalicylsäure $C_{10}H_{13}NO_3 + 4H_2O = OH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_3\\CO\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Amidosalicylsäure mit Methyljodid und Kalilauge (GRIESS, *B.* 12, 2307). — Zolllange Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wandelt sich beim Schmelzen in den isomeren Dimethylamidosalicylsäuremethylester um. Wird von Eisenchlorid stark rothviolett gefärbt. Schmeckt intensiv bitter. — $C_{10}H_{13}NO_3.HCl$. Spiefsige Blättchen. — $(C_{10}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$. Kleine, gelbe, in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen. — $C_{10}H_{13}NO_3.HJ + H_2O$. Kurze, dicke Prismen; leicht löslich in heifsem Wasser.

Dimethylamidosalicylsäuremethylester $C_{10}H_{13}NO_3 = OH.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Schmelzen der isomeren Trimethylamidosalicylsäure (GRIESS). — Gelb-

liche, rhombische Prismen. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Holzgeist und Dimethylamidosalicylsäure, die in kleinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln anschiefst.

Acetamidosalicylsäure $C_9H_9NO_4 + \frac{1}{2}H_2O = OH.C_6H_3(NH.C_2H_3O).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Entsteht bei der Reduktion von Nitrosalicylsäure mit Zinn und Essigsäure (HÜBNER). — Derbe Krystalle. Schmelzp.: 218°. Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure.

Benzoylamidosalicylsäure $C_{14}H_{11}NO_4 = OH.C_6H_3(NH.C_7H_5O).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben zwei anderen Körpern, bei 3stündigem Erhitzen von Amidosalicylsäure mit Benzoylchlorid auf 170—180° (DABNEY, *Am.* 5, 23). Man wäscht das Produkt mit heifsem Wasser, löst es in Eisessig und fällt mit heifsem Wasser. Die nun benzoësäurefreie Masse wird in warmer Aetzbarytlösung aufgenommen und der überschüssige Baryt durch CO_2 gefällt. Die Lösung der Baryumsalze fällt man mit HCl und entzieht dem Niederschlage Beimengungen durch $CHCl_3$. — Fast amorphes Pulver. Schmelzp.: 252°. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Eisessig, unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Liefert beim Behandeln mit HNO_3, in essigsaurer Lösung, Benzoylisopikraminsäure. — $Ca(C_{14}H_{10}NO_4)_2$. Seideglänzende, kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine, warzenförmig gruppirte Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht über H_2SO_4. Sehr leicht löslich in Wasser. Giebt mit Barythydrat einen Niederschlag. — Die Salze der schweren Metalle sind gallertartige Niederschläge.

Uramidosalicylsäure $C_8H_8N_2O_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Amidosalicylsäure in geschmolzenen Harnstoff (GRIESS, *B.* 2, 47). $C_7H_7NO_3 + CH_4N_2O = C_8H_8N_2O_4 + NH_3$. — Kleine Blättchen. Schwer löslich in heifsem Wasser.

Carboxamidosalicylsäure $C_{15}H_{12}N_2O_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Uramidosalicylsäure auf 200° (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 235). $2C_8H_8N_2O_4 = C_{15}H_{12}N_2O_7 + CO(NH_2)_2$. — Mikroskopische Nadeln. Fast unlöslich in kochendem Wasser und Alkohol.

b. (v-)m-Amidosalicylsäure ($CO_2H : OH : NH_2 = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Beim Behandeln von (v-)m-Nitrosalicylsäure mit Zinn und Essigsäure (HÜBNER, *A.* 195, 17). — $C_7H_7NO_3.HCl + H_2O$. Nadeln. Löst sich in Wasser leichter als in Salzsäure. Zerlegt sich bei 150°.

Benzoylamidosalicylsäure. *Bildung.* Aus Amidosalicylsäure und Benzoylchlorid bei 190° (HÜBNER). — Nadeln. Schmelzp.: 189°.

Beide Amidosalicylsäuren verbinden sich mit **Furfurol**. Man erhält kleine rothe Nadeln, die sich mit rother Farbe in Alkohol lösen (SCHIFF, *A.* 201, 367).

Diamidosalicylsäure $C_7H_8N_2O_3 = OH.C_6H_2(NH_2)_2.CO_2H(CO_2H : OH : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Beim Versetzen von Dinitrosalicylsäuremethylester mit Jodphosphor und etwas Wasser (SAYTZEW, *A.* 133, 321). — Kleine Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem; fast unlöslich in Alkohol. Leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Giebt mit Eisenchlorid erst eine braunrothe Färbung und dann einen schwarzen, flockigen Niederschlag. — $C_7H_8N_2O_3.2HCl$. Quadratische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol. Die Lösungen bräunen sich sehr bald beim Stehen. — $C_7H_8N_2O_3.2HJ + 1\frac{1}{2}H_2O$. Rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_7H_8N_2O_3.H_2SO_4 + H_2O$. Quadratische Prismen; schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol.

Bromamidosalicylsäure $C_7H_6BrNO_3 = OH.C_6H_2Br(NH_2).CO_2H(CO_2H : OH : Br : NH_2 = 1 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Beim Behandeln der entsprechenden Bromnitrosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, GROTHMANN, *B.* 17, 2725). — Sehr unbeständig. Beim Austausch von NH_2 gegen H entsteht v-m-Bromsalicylsäure. — $C_7H_6BrNO_3.HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether.

Nitroamidosalicylsäure $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(NH_2).CO_2H(CO_2H : OH : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Bei partieller Reduktion von Dinitrosalicylsäure (BABCOCK, *B.* 12, 1345). — Krystalle. Schmelzp.: 220°. Wird in dieser Säure die Amidogruppe gegen Wasserstoff ausgetauscht, so resultirt (a-)m-Nitrosalicylsäure.

Thiosalicylsäure $C_7H_6O_2S = OH.C_6H_4.CO.SH$. *Bildung.* Aus Salicylsäurechlorid $OH.C_6H_4.COCl$ und KHS (CARIUS, *A.* 129, 11). — Bräunlichgelbe, amorphe, durchscheinende Masse. Unlöslich in Wasser. Die Salze sind amorph. — Das Baryumsalz $Ba(C_7H_5O_2S)_2$ wird durch Fällen einer verdünnten, alkoholischen Lösung der Säure mit Baryumacetat erhalten.

Thiosalicylmethyläthersäureäthylester $C_{10}H_{12}SO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.S.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Zusammenreiben des Salicylphenylesters $CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$ mit $C_2H_5.SNa$ und absolutem Aether (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 475). — Aromatisch und merkaptanartig riechendes Oel. Siedet unter spurenweiser Zersetzung bei 197—198° bei 80 mm.

Salicylschwefelsäure $C_7H_6SO_6 = OH.SO_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* In eine Lösung von 10 Thln. Salicylsäure und 8 Thln. Aetzkali in 25 Thln. Wasser werden, unter schwachem Erwärmen, allmählich 17 Thle. Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ eingetragen. Nach

1 Stunde versetzt man das Gemenge mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 90%) und fällt das Filtrat mit dem gleichen Volumen Aether (BAUMANN, *B.* 11, 1914). — $K_2.C_7H_4SO_6$. Spieſse. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird durch Säuren (sogar verdünnte Essigsäure) äuſserst leicht zersetzt in Salicylsäure und Sulfat. Das trockene Salz zersetzt sich nicht bei 150°, wohl aber bei 180—190° in Kaliumsulfat und Salicylanhydride. $K_2.C_7H_4SO_6 = K_2SO_4 + C_7H_4O_2$.

Sulfosalicylsäure $C_7H_6SO_6 = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen von Salicylsäure mit Schwefelsäureanhydrid (MENDIUS, *A.* 103, 45)) Entsteht auch beim Erwärmen von Salicylsäure mit Vitriolöl (REMSEN, *A.* 179, 107). — Krystallisirt, beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung, in langen, dünnen Nadeln. Schmelzp.: 120°. In jedem Verhältniss löslich in Wasser und Alkohol. Sehr beständig; bleibt beim Erhitzen mit Salpetersäure unverändert. Giebt, beim Kochen mit Königswasser, Chloranil. Zerfällt in höherer Temperatur in Salicylsäure, Phenol u. s. w. Erzeugt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung. Beim Schmelzen mit Aetzkali werden nur Salicylsäure und Phenol erhalten (REMSEN).

Salze: MENDIUS. — $Na.C_7H_5SO_6 + 2H_2O$. Rhombische Blättchen. — $Na_2.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. Irreguläre, sechsseitige Prismen. — $K.C_7H_5SO_6 + 2H_2O$. Sehr feine Nadeln; leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist. — $K_2.C_7H_4SO_6 + 2H_2O$. Aeuſserst löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. — $K_2.C_7H_4SO_6 + K.C_7H_5SO_6 + H_2O$. — $KNa.C_7H_4SO_6 + 4H_2O$. — $Mg.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. — $Ca.C_7H_4SO_6 + H_2O$. Sehr kleine Nadeln, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_7H_5SO_6)_2 + 4H_2O$. Sechsseitige Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. — $Pb.C_7H_4SO_6$. Warzen; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu.C_7H_4SO_6$. Aeuſserst leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_7H_4SO_6 + Cu(OH)_2 + H_2O$. Grünes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_2.C_7H_4SO_6 + H_2O$. Krystallpulver, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heiſsem.

Diäthylester $C_{11}H_{14}SO_6 = C_7H_4SO_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (MENDIUS). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 56°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Isosulfosalicylsäure (?). Durch Erwärmen von Salicylsäure mit Vitriolöl erhielt REMSEN (*A.* 179, 107) eine mit der Säure von MENDIUS identische Sulfosalicylsäure als Hauptprodukt. Die Säure, an Kali gebunden, gab das Salz $K_2.C_7H_4SO_6 + 2H_2O$; aus den Mutterlaugen dieses Salzes krystallisirten aber groſse Prismen $K_2.C_7H_4SO_6 + 1^1/_2H_2O$ vielleicht das Salz einer isomeren Säure. Mit Kali geschmolzen, liefert dieses Salz Salicylsäure und Phenol, ganz wie das Salz der MENDIUS'schen Säure.

Nitrosulfosalicylsäure $C_7H_5NSO_8 = OH.C_6H_2(NO_2)(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (a-)m-Nitrosalicylsäure mit rauchender Schwefelsäure (MANDT, *B.* 10, 1701). — $Ba_3(C_7H_2SO_8)_2 + 12H_2O$. Haarfeine, gelbe Nadeln.

Amidosulfosalicylsäuren. a. Säure $C_7H_7NSO_6 + H_2O = OH.C_6H_2(NH_2)(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrosulfosalicylsäure mit Zinn und Salzsäure (MANDT). — Farblose Nadeln.

b. Säure $C_7H_7NSO_6 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (a-)m-Amidosalicylsäure mit rauchender Schwefelsäure (MANDT). — Farblose Nadeln. — $Ca(C_7H_6SO_6)_2 + 5H_2O$. Kleine Warzen.

2. **m-Oxybenzoësäure.** *Bildung.* Beim Behandeln von m-Amidobenzoësäure mit salpetriger Säure (GERLAND, *A.* 91, 189). Beim Schmelzen von m-Sulfobenzoësäure $SO_3H.C_6H_4.CO_2H$ (BARTH, *A.* 148, 33; vgl. REMSEN, Z. 1871, 81 u. 199), m-Chlorbenzoësäure (DEMBEY, *A.* 148, 222) m-Kresol (BARTH, *A.* 154, 361) oder Benzoësäure (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 802) mit Aetzkali. — *Darstellung.* Man schmilzt 1 Thl. m-sulfobenzoësaures Kalium mit $2^1/_2$ Thln. Aetzkali und etwas Wasser in einer Silberschale, übersättigt die Schmelze mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, zweckmäſsig unter Zusatz von Thierkohle. Spuren beigemengter Benzoësäure entfernt man durch CS_2 (BARTH, *A.* 148, 34). — Krystallisirt aus Wasser in, zu kleinen Warzen vereinigten, Nadeln. Schmelzp.: 200° (FISCHER, *A.* 127, 148). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 345. Destillirt unzersetzt. Schmeckt süſs. 1 Thl. Säure löst sich in 265 Thln. Wasser von 0° (OST, *J. pr.* [2] 17, 232), in 108,2 Thln. Wasser von 18° (FITTICA, *B.* 11, 1208); leicht löslich in heiſsem Wasser. Spec. Gew. = 1,473 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611). Lösungswärme bei 15° = — 6,180 Cal.; Neutralisationswärme durch 1 Mol. NaOH bei 12° = 13,0 Cal., durch ein zweites Mol. NaOH = 8,360 Cal.; durch ein drittes Mol. NaOH = 0,70 Cal., total 21,700 Cal. (BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 148). Bildungswärme: BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 163. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — Wird, in saurer Lösung, von Natriumamalgam in

m-Oxybenzylalkohol $OH.C_6H_4.CH_2.OH$ übergeführt (Unterschied der m-Oxybenzoësäure von der o- und p-Säure). Beim Erhitzen von Oxybenzoësäure mit koncentrirter Schwefelsäure entstehen drei Isomere des Alizarins $C_{14}H_8O_4$ (SCHUNCK, RÖMER, *B.* 11, 1176). Beim Erhitzen eines Gemenges von Oxybenzoësäure und Benzoësäure mit Vitriolöl entstehen Dioxyanthrachinone und aufserdem o- und m-Oxyanthrachinon. Die Alkalisalze der m-Oxybenzoësäure zersetzen sich nur in sehr hoher Temperatur unter Abgabe von sehr wenig Phenol; eine Umwandlung der m-Oxybenzoësäure in eine isomere Säure findet dabei nicht statt. Die zweibasischen Alkalisalze ($C_7H_4O_3.Me_2$) liefern, beim Erhitzen im Kohlensäurestrome, keine mehrbasischen Säuren (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 433). m-Oxybenzoësäure, mit 8—10 Thln. Aetznatron erhitzt, wird erst bei 300° angegriffen, dabei entsteht wenig Phenol (BARTH, *B.* 12, 1257). Das Calciumsalz $Ca(C_7H_5O_3)_2$ liefert bei der trockenen Destillation Phenol und hinterläfst im Rückstande Salicylsäure, α-Oxyisophtalsäure und (a-)Oxyphtalsäure (?) (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* 3, 134). m-Oxybenzoësäure bleibt beim Erhitzen mit ($1^1/_2$ Mol.) Barythydrat auf 350° unverändert, wendet man aber $3^1/_2$ Mol. Baryt an, so erfolgt bei 350° fast glatte Spaltung in CO_2 und Phenol (KLEPL, *J. pr.* [2] 27, 159). Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_7H_4Cl_3PO_3$ (s. u.). Aus Natriumoxybenzoat und $POCl_3$ entsteht eine krystallisirte, bei 225° schmelzende Säure $C_{13}H_8O_4$ (?) (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 304). Das Anilinsalz zerfällt, in der Hitze, in Anilin, Oxybenzoësäure und wenig Oxybenzoësäureanilid. Das Methylaminsalz zerfällt in Methylamin und Oxybenzoësäure; das Teträthyliumsalz in Oxybenzoësäureäthylester und Triäthylamin; das Triäthylphenyliumsalz in Oxybenzoësäureäthylester und Diäthylanilin (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 437).

Salze: BARTH, *A.* 148, 35. — $NH_4.C_7H_5O_3$. — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 3H_2O$. Im Wasser ziemlich leicht löslich (DEMBEY, *A.* 148, 223). — $Ba(C_7H_5O_3)_2$. Gummiartig. — $Cd(C_7H_5O_3)_2$. Warzen oder Nadeln. — $Tl.C_7H_5O_3$. Prismen; leicht löslich in heifsem Wasser, schwerer in kaltem. — $Tl_2.C_7H_4O_3$. Prismen. In Wasser leichter löslich als das einbasische Salz (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 434). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + H_2O$. Grünliche Nadeln.

Oxybenzoëmethyläthersäure (Methoxylbenzoësäure) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von (1 Mol.) Oxybenzoësäure mit (2 Mol.) KOH und (2 Mol.) Methyljodid auf 140° entsteht Oxybenzoëmethyläthersäuremethylester, welcher beim Kochen mit Kalilauge in Holzgeist und Methoxylbenzoësäure zerfällt (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 352). m-Kresolmethyläther $CH_3O.C_6H_4.CH_3$ wird von Chamäleonlösung zu Methoxylbenzoësäure oxydirt (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 887). Aus Bromphenolmethyläther $Br.C_6H_4.OCH_3$ mit Kohlensäure und Natrium (KÖRNER, *J.* 1867, 414). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95° (GR., SCH.); 106—107° (O., PF.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Sublimirt unzersetzt. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + H_2O$ (GR., SCH.); hält $4H_2O$ (O., PF.).

Oxybenzoësäureäthylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln von Oxybenzoësäure mit Alkohol und Salzsäure (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 351). Aus dem Monokaliumsalz und Aethyljodid bei 130° (K. HEINTZ, *A.* 153, 337). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 72°; Siedep.: 282° (H.). Gesteht beim Uebergiefsen mit koncentrirter Natronlauge zu einem Krystallbrei des in Wasser und Alkohol leicht löslichen Salzes $NaO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$.

Oxybenzoëäthyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure mit (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) Aethyljodid auf 140° (HEINTZ, *A.* 153, 331). Beim Behandeln von m-Diazobenzoësulfat $(SO_4H)N_2.C_6H_4.CO_2H$ mit Alkohol (FITTICA, *B.* 11, 1209). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 137°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in Alkohol und Aether, schwerer in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kugelige Krystallaggregate. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_7H_4O_3(C_2H_5)_2$. Siedep.: 263°; spec. Gew. = 1,0875 bei 0°; 1,0725 bei 20° (H.).

Oxybenzoëallyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3 = C_3H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Oxybenzoësäureäthylester mit Allyljodid und Kali (SCICHILONE, *G.* 12, 453). — Blättchen. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser.

Acetoxybenzoësäure $C_9H_8O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Oxybenzoësäure mit Acetylchlorid auf 100—110° (K. HEINTZ, *A.* 153, 340). — Krystallinisch. Schmelzp.: 127°. Löslich in heifsem Wasser und leichter in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Oxybenzoësäure und Essigsäure. Die Salze der Alkalien und Erden sind amorph und äufserst leicht löslich. Durch Erwärmen der Säure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) entsteht Nitroacetoxybenzoësäure.

Phenoxyessigsäure-m-Carbonsäure $C_9H_8O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von m-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ mit $KMnO_4$ (ELKAN, *B.* 19, 3044). — Nadeln. Schmelzp.: 206°. — $Ag_2.A$.

Oxybenzursäure $C_9H_9NO_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Tritt im Harn auf, wenn m-Oxybenzoësäure einem Hunde eingegeben wird (BAUMANN, HERTER, *H.* 1, 260). — Nadeln.

m-Chlorcarbonylphenyl-o-Phosphorsäurechlorid $C_7H_4Cl_3PO_3 = COCl.C_6H_4.O.POCl_2$. *Bildung.* Aus m-Oxybenzoësäure und ($1^1/_3$ Mol.) PCl_5 (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* 239, 334). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 168—170° bei 11—12 mm; spec. Gew. = 1,54844 bei 20°/4°. Siedet, bei langsamer Destillation an der Luft, bei 315—322°, dabei theilweise sich zersetzend unter Abspaltung von $POCl_3$. Wird von Wasser in HCl und die Säure $C_7H_7PO_6$ zerlegt. Liefert mit PCl_5 bei 150° das Chlorid $C_7H_4Cl_5PO_2$.

Chlorid $C_7H_4Cl_5PO_2 = COCl.C_6H_4.O.PCl_4$. *Bildung.* Bei 30stündigem Erhitzen, im Rohr auf 150°, von 1 Mol. $C_7H_4Cl_3PO_3$ mit etwas mehr als 1 Mol. PCl_5 (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* 239, 339). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 178° bei 11 mm. Wird von Wasser in HCl und die Säure $C_7H_7PO_6$ zerlegt. Liefert mit PCl_5 bei 180° m-Chlorbenzotrichlorid $C_6H_4Cl.CCl_3$.

m-Carboxylphenyl-o-Phosphorsäure $C_7H_7PO_6 = CO_2H.C_6H_4.O.PO(OH)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen der Chloride $C_7H_4Cl_3PO_3$ oder $C_7H_4Cl_5PO_2$ mit Wasser (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* 239, 336). — Feine Schuppen. Schmelzp.: 200—201°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt erst beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Phosphorsäure und m-Oxybenzoësäure.

Anhydride der m-Oxybenzoësäure (SCHIFF, *B.* 15, 2588). a. **Di-m-Oxybenzoïd** $C_{14}H_{10}O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Anhydrid $C_{56}H_{34}O_{17}$, beim Behandeln von m-Oxybenzoësäure mit $POCl_3$ bei 40—50°. — Mikroskopische Krystalle. Erweicht oberhalb 100° und ist bei 130—135° flüssig. Löslich in kochendem Weingeist. Reagirt neutral. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Liefert mit alkoholischem Ammoniak oder Anilin das Amid, resp. Anilid der m-Oxybenzoësäure. Giebt mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat.

Ortho-m-Oxybenzoïd $C_{56}H_{34}O_{17}$. *Bildung.* Siehe Di-m-Oxybenzoïd. — Amorphes Pulver. Schmelzp.: 160—165°. Fast unlöslich in kochendem Weingeist (Trennung vom Di-m-Oxybenzoïd). Sehr löslich in $CHCl_3$. Verhält sich im Uebrigen wie Di-m-Oxybenzoïd.

Oxybenzoësäureamid $C_7H_7NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von salpetersaurem m-Diazobenzamid $NO_3.N_2.C_6H_4.CO.NH_2$ mit Wasser (GRIESS, *Z.* 1866, 1). Aus Oxybenzoësäureäthylester und koncentrirtem Ammoniak (SCHULERUD, *J. pr.* [2] 22, 290). — Dünne Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 167° (SCH.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol oder Aether, unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Schmeckt bitter.

Oxybenzoësäureanilid $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *Darstellung.* Man schmilzt 50 Thle. Oxybenzoësäure mit 34 Thln. Anilin zusammen und giefst auf das erkaltete Gemisch allmählich 20 g PCl_3. Das Produkt wird mit Wasser gewaschen, in Natronlauge gelöst und die Lösung mit HCl gefällt. Den Niederschlag krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 442). — Nadeln. Schmelzp.: 154 bis 155°. Schwer löslich in Aether, CS_2, Benzol; unlöslich in Chloroform und Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Basen. Sehr beständig; zerfällt nicht beim Kochen mit Alkalien, sondern erst beim Schmelzen damit.

Oxyhippursäure $OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$ s. S. 760.

Oxybenzonitril $C_7H_5NO = OH.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Beim Kochen von schwefelsaurem m-Diazobenzonitril $HSO_4.N_2.C_6H_4.CN$ mit Wasser (GRIESS, *B.* 8, 859). Beim Erhitzen von m-Oxybenzoësäure im Ammoniakstrome auf 220—230° (aus o- und p-Oxybenzoësäure entsteht auf diese Weise kein Nitril); eine sehr kleine Menge des Nitrils entsteht auch beim Destilliren von Oxybenzoësäure mit Rhodankalium (SMITH, *J. pr.* [2] 16, 221). — Kleine, rhombische Prismen (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 82°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Wasser. Schmeckt intensiv süfs und zugleich stark beifsend. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in NH_3 und Oxybenzoësäure.

Tribromoxybenzoësäure $C_7H_3Br_3O_3 = OH.C_6HBr_3.CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Oxybenzoësäure und (3 Mol.) Bromwasser (WERNER, *Bl.* 46, 276). Man schüttelt die erhaltene Lösung mit Aether aus. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 146—147°. Löslich in Alkohol und Aether.

Jodoxybenzoësäure $C_7H_5JO_3 = OH.C_6H_3J.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Oxybenzoësäure mit Jod und Quecksilberoxyd (WESELSKY, *A.* 174, 105). — Feine Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser.

Nitrooxybenzoësäuren $C_7H_5NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. (a-)o-Nitrooxybenzoësäure $C_7H_5NO_5 + H_2O$ ($CO_2H : OH : NO_2 = 1:3:6$). *Bildung.* Beim Kochen von (a-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* 11, 1733). — Honiggelbe Nadeln oder dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 169°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach rothbraun gefärbt. Schmeckt schwach sauer. — $Ba.C_7H_3NO_5 + 6H_2O$. Gelbrothe Prismen, leicht löslich in Wasser.

b. (v-)o-Nitrooxybenzoësäure $C_7H_5NO_5 + H_2O$ ($CO_2H : NO_2 : OH = 1:2:3$). *Bildung.* Beim Kochen von (v-)o-Nitro-m-Amidobenzoësäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* 11, 1734). Entsteht, neben s- und p-Nitrooxybenzoësäure, bei $^1/_4$stündigem Sieden einer Lösung von 10 g m-Oxybenzoësäure in möglichst wenig kochendem Wasser mit 100 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,045) (GRIESS, *B.* 20, 405). Beim Erkalten krystallisirt p-Nitrooxybenzoësäure aus. Das Filtrat wird eingedampft der Rückstand mit kaltem Wasser übergossen und die von etwas p-Nitrosäure abfiltrirte Lösung mit $BaCO_3$ gekocht. Aus der durch Eindampfen ziemlich stark koncentrirten Lösung wird durch Alkohol, p-Nitrosalz gefällt, das Filtrat verdunstet und der Rückstand in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst. Beim Stehen scheidet sich zunächst das Salz der s-Säure aus, während das der (v-)o-Säure gelöst bleibt. — Krystallisirt, beim langsamen Verdunsten, in Tafeln und Prismen, sonst in gelblichweißen, länglich vierseitigen Blättchen. Schmelzp.: 178°. Schmeckt intensiv süß. In Wasser etwas schwerer löslich als (a-)o-Nitrooxybenzoësäure. — $Ba.C_7H_3NO_5 + 1^1/_2 H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser.

c. (s-)m-Nitrooxybenzoësäure $C_7H_5NO_5 + H_2O$ ($CO_2H : OH : NO_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Beim Nitriren von Oxybenzoësäure (s. v-o-Nitrooxybenzoësäure) (GRIESS, *B.* 20, 407). — Warzen oder Krusten. Schmelzp.: 167°. Schmeckt sauer und zusammenziehend. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba(C_7H_4NO_5)_2 + 6H_2O$. Hellgelbe, schiefe Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

d. p-Nitrooxybenzoësäure ($CO_2H : OH : NO_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Durch Kochen von p-Nitro-m-Amidobenzoësäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* 5, 856). Beim Nitriren von Oxybenzoësäure (s. v-o-Nitrooxybenzoësäure) (GRIESS, *B.* 20, 406; vgl. *A.* 117, 31). — Lange, gelbe Blättchen. Schmelzp.: 230°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — $Ba.C_7H_3NO_5 + H_2O$. Gelbrothe, in Wasser fast unlösliche Blättchen oder rothe Nadeln.

Nitril $C_7H_4N_2O_3 = OH.C_6H_3(NO_2).CN$. *Bildung.* Durch Auflösen von Oxybenzonitril in rauchender Salpetersäure (SMITH, *J. pr.* [2] 16, 227). — Krystalle. Schmelzp.: 182–183°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, löslich in Alkohol und Aether. Färbt sich mit Eisenchlorid intensiv dunkelroth. Verbindet sich mit Basen zu leicht löslichen Salzen.

Es ist nicht bekannt, zu welcher Nitrooxybenzoësäure dieses Nitril gehört.

Trinitrooxybenzoësäure $C_7H_3N_3O_9 = OH.C_6H(NO_2)_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von m-Diazoamidobenzoësäure $C_{14}H_{11}N_3O_4$ mit gewöhnlicher, starker Salpetersäure (GRIESS, *A.* 117, 28). Beim Eintragen von m-Amidobenzoësäure in rauchende Salpetersäure (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 11). — Große, glasglänzende Krystalle (aus koncentrirter Salpetersäure). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmeckt intensiv bitter. Schmilzt beim Erhitzen und verpufft dann heftig. — $NH_4.C_7H_2N_3O_9$. Gelbe Säulen (GRIESS). — $Ba.C_7HN_3O_9 + 3H_2O$. Hochgelbe, dicke Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem und heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Sehr explosiv (G.). — $Ag_2.C_7HN_3O_9$. Gelbe, kugelige Krystalle.

Eine Trinitrooxybenzoësäure $C_7H_3(NO_2)_3O_3 + H_2O$ entsteht, neben Tetranitroanthraflavon, durch halbstündiges Kochen von roher Anthraflavinsäure (Einwirkungsprodukt von verdünnter Schwefelsäure auf m-Oxybenzoësäure) mit 30—40 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Durch Zusatz von Wasser wird fast alles Tetranitroanthraflavon ausgefällt, während die Trinitrooxybenzoësäure in Lösung bleibt (SCHARDINGER, *B.* 8, 1490). Zur Reinigung neutralisirt man die Säure mit $CuCO_3$ und wäscht das, aus der filtrirten und eingedampften Lösung auskrystallisirte, Kupfersalz mit absolutem Alkohol. — Tafeln und Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt bei 105°, hierbei zum Theil schon sublimirend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Verpufft bei raschem Erhitzen. — $Ba.C_7HN_3O_9 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. Explodirt bei 299°. — $Cu.C_7HN_3O_9 + 5H_2O$. Lange, grüne Nadeln. Explodirt, bei raschem Erhitzen, bei 237°.

Jodnitrooxybenzoësäure $C_7H_4NJO_5 = OH.C_6H_2J(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitrooxybenzoësäure mit Jod und Quecksilberoxyd (WESELSKY, *A.* 174, 109). — Citronengelbe, kleine Krystalle. Schwer löslich in

Wasser, leicht in heifsem Weingeist. — $Ba(C_7H_3NJO_5)_2 + 6H_2O$. Dunkelmorgenrothe, mikroskopische Nadeln.

m-Oxybenzenylazoximbenzenyl $C_{14}H_{10}N_2O_2 = OH.C_6H_4.C\langle{N.O \atop N}\rangle C.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von $NaNO_2$ in eine salzsaure Lösung (gleiche Volume Wasser und Salzsäure vom spec. Gew. = 1,1) von m-Amidobenzenylazoximbenzenyl (SCHÖPFF, *B.* 18, 2475). Man erhitzt und reinigt das ausfallende Produkt durch wiederholtes Lösen in Alkali und Fällen mit HCl. — Hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 163°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirbar.

Aethyläther $C_{16}H_{14}N_2O_2 = C_{14}H_9N_2O_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Oxybenzenylazoximbenzenyl, Natriumäthylat und C_2H_5J (SCHÖPFF). — Krystallmasse. Schmelzp.: 71°. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Alkalien.

Thiooxybenzoësäure $C_7H_6O_2S = SH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Sulfobenzoësäurechlorid $SO_2Cl.C_6H_4.COCl$ in ein Gemisch von Zinn und Salzsäure (FRERICHS, *B.* 7, 793). — Farblose Blättchen. Schmelzp.: 146—147°. Die trockene Säure ist unzersetzt flüchtig. Geht im feuchten Zustande, an der Luft, sehr leicht in Dithiooxybenzoësäure über. Ziemlich leicht löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol. — $Ba(C_7H_5O_2S)_2 + 2^1/_2H_2O$. Fast weifser, krystallinischer Niederschlag. — $Hg(C_7H_5O_2S)_2$. Haarfeine, farblose Nadeln. — $Pb.C_7H_4O_2S + 3H_2O$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag. — $C_7H_5O_2S.Cu.OH$. Grüner Niederschlag. — $Ag.C_7H_5O_2S$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag.

Dithiooxybenzoësäure $C_{14}H_{10}S_2O_4 = S_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von feuchter Thiooxybenzoësäure an der Luft oder schneller durch Versetzen einer wässerigen Thiooxybenzoësäurelösung mit Bromwasser (FRERICHS, *B.* 7, 794; HÜBNER, UPMANN, *Z.* 1870, 294). Beim Zerlegen des Golddoppelsalzes von m-Diazobenzoësäure mit H_2S (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 102). $3C_7H_5(N_2.Cl)O_2 + 2H_2S = C_{14}H_{10}S_2O_4 + C_7H_6O_2$ (Benzoësäure) + 3HCl + 6N. Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von sulfobenzoësaurem Natrium mit Natriumformiat (ADOR, *B.* 4, 622; V. MEYER, *B.* 6, 1150). — Nadeln. Schmelzp.: 242—244° (FR.). Kaum löslich in kochendem Wasser; schwer löslich in Alkohol. — $(NH_4)_2.C_{14}H_8S_2O_4 + 2H_2O$ (H., U.). — $Ca.C_{14}H_8S_2O_4 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag (H., U.). — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Farbloser, krystallinischer Niederschlag. — $Pb.\bar{A} + H_2O$. Unlöslicher Niederschlag (F.). — $(Cu.OH)_2.C_{14}H_8S_2O_4 + 5H_2O$. Hellblauer Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Gelblichweifser Niederschlag.

Bromthiooxybenzoësäure $C_7H_5BrSO_2 = SH.C_6H_3Br.CO_2H$. a. m-Bromthiooxybenzoësäure ($CO_2H : Br : SH = 1 : 3 : 5$) (?). *Bildung.* Beim Behandeln des Chlorids der Bromsulfobenzoësäure (dargestellt aus m-Brombenzoësäure und SO_3) mit Zinn und Salzsäure (FRERICHS, *B.* 7, 795). — Blätter. Schmelzp.: 192—194°. Unzersetzt flüchtig. Ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_7H_3BrSO_2 + 3H_2O$. Citronengelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

b. p-Bromthiooxybenzoësäure ($CO_2H : SH : Br = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Entsteht, neben m-Brombenzoësulfinsäure $SO_2H.C_6H_3Br.CO_2H$, Bromthiooxybenzaldehyd $SH.C_6H_3Br.COH$ und anderen Körpern, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von p-Bromsulfobenzoëchlorid mit Zinkstaub (BÖTTINGER, *B.* 9, 1787). — Schmelzp.: 229—230°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, schwerer in siedendem Eisessig. — $Ba(C_7H_4BrSO_2)_2$ (getrocknet). Leicht löslich.

m-Dibromdithiooxybenzoësäure $C_{14}H_8Br_2S_2O_4$ (?). *Bildung.* Durch Behandeln des Chlorids der m-Bromsulfobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure stellte ROETERS (*Z.*, 1871, 69; vgl. HÜBNER, UPMANN, *Z.* 1870, 295) eine Bromthiooxybenzoësäure dar, deren hoher Schmelzpunkt es wahrscheinlich macht, dass sie eine Dibromdithiooxybenzoësäure war. — Krystalle. Schmelzp.: 242—243°. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Durch anhaltendes Behandeln mit Natriumamalgam geht sie in eine Thiooxybenzoësäure über, die bei 206° schmilzt und sich sehr schwer in kochendem Wasser löst. — $Ba.C_{14}H_6Br_2S_2O_4$. Weifser Niederschlag, etwas löslich in kochendem Wasser. — $Zn.\bar{A}$. Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}$. In Wasser unlöslicher Niederschlag.

o-Amidothiooxybenzoësäure $C_7H_7NSO_2 = SH.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ ($CO_2H : SH : NH_2 = 1 : 3 : 6$). *Bildung.* Beim Behandeln von (a-)m-Brom-o-Nitrobenzoësäure mit alkoholischem Schwefelammonium (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, *A.* 143, 241). — Gelblichgrünes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in CS_2, leichter in heifsem Alkohol. — $Ba(C_7H_6NSO_2)_2 + 3H_2O$.

Oxybenzoëschwefelsäure $C_7H_6SO_6 = OH.SO_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von oxybenzoësaurem Kalium mit Kaliumpyrosulfat (BAUMANN, *B.* 11, 1915). Findet sich im Harn von Hunden und Menschen nach dem Einnehmen von Oxybenzoësäure (BAUMANN, HEITER, *H.* 1, 244). — *Darstellung.* Wie Salicylschwefelsäure

(S. 968). — $K_2.C_7H_4SO_6$. Zerfliefsliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 220—225° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder mit alkoholischem Kali, in Oxybenzoësäure und Schwefelsäure.

Sulfooxybenzoësäuren $C_7H_6SO_6 = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. a. Säure aus Oxybenzoësäure. $C_7H_6SO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen von Oxybenzoësäure mit Schwefelsäureanhydrid (BARTH, *A.* 148, 38). — *Darstellung*: SENHOFER, *A.* 152, 102. — Zeisiggrüne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 208°. Zerfliefslich. Sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung. Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ (BARTH) und eine andere Säure, die Krystallwasser enthält, bei 189° schmilzt und mit Eisenchlorid keine Färbung erzeugt (REMSEN, *Z.* 1871, 295). — $Ba.C_7H_4SO_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Cd(C_7H_5SO_6)_2 + 2H_2O$. Zerfliefsliche Krystallwarzen (S.). — $Pb_3(C_7H_3SO_6)_2$. Amorpher Niederschlag, den Bleiessig in einer Lösung der Säure hervorbringt (S.).

b. Isosulfooxybenzoësäure. *Bildung.* Beim Auflösen von schwefelsaurer m-Diazobenzoësäure in warmem Vitriolöl (GRIESS, *J.* 1864, 351). $SO_4H.N_2.C_6H_4.CO_2H = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H + N_2$. — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch starke Salpetersäure in Schwefelsäure und Trinitrooxybenzoësäure zersetzt. — $Ba.C_7H_4SO_6$. Schwerlösliche Prismen.

Säure $C_{14}H_{10}SO_8$. Schwefelsaure m-Diazobenzoësäure zersetzt sich, beim Erhitzen für sich auf etwas über 100°, unter heftiger Gasentwickelung, in Schwefelsäure, Isosulfooxybenzoësäure und die in Wasser unlösliche, sehr beständige Säure $C_{14}H_{10}SO_8$ (GRIESS, *J.* 1864, 351).

Disulfooxybenzoësäure $C_7H_6S_2O_9 = OH.C_6H_2(SO_3H)_2.CO_2H$. *Bildung.* Trisulfooxybenzoësäure zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Baryumcarbonat, in Schwefelsäure und Disulfooxybenzoësäure (KRETSCHY, *B.* 11, 862). $OH.C_6H(SO_3H)_3.CO_2H + H_2O = H_2SO_4 + (OH).C_6H_2(SO_3H)_2.CO_2H$. Beim Erwärmen von Oxybenzonitril $OH.C_6H_4.CN$ mit rauchender Schwefelsäure auf 110° entsteht wahrscheinlich Disulfooxybenzoësäure, neben Monosulfonsäure (SMITH, *J. pr.* [2] 16, 229). — $Ba_3(C_7H_3S_2O_9)_2 + 8H_2O$. Schuppen (K.).

Trisulfooxybenzoësäure $C_7H_6S_3O_{12} + 4H_2O = OH.C_6H(SO_3H)_3.CO_2H + 4H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang auf 250° ein Gemenge von 10 g Oxybenzoësäure, 20 g Vitriolöl, 15 g P_2O_5 und 20 g SO_3. Den Röhreninhalt neutralisirt man mit Kalk, reinigt das Calciumsalz durch Umkrystallisiren aus Wasser und fällt die Lösung desselben durch Bleiessig. Der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt (KRETSCHY, *B.* 11, 858). — Honiggelber Syrup. Hält bei 100° noch $4H_2O$. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv karminrothe Färbung. Wird beim Schmelzen mit Aetzkali total verbrannt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Baryumcarbonat, in $BaSO_4$ und das Baryumsalz der Disulfooxybenzoësäure. — $K_4.C_7H_2S_3O_{12} + 2H_2O$. — $K_5.C_7HS_3O_{12} + 2H_2O$. — $Ba_2.C_7H_2S_3O_{12}$ (bei 200°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, krystallinisch gefällt. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in $BaSO_4$ und Disulfooxybenzoësäuresalz. — $Cd_2.C_7H_2S_3O_{12} + 3H_2O$. — $Pb_5(C_7HS_3O_{12})_2 + 6H_2O$. Nadeln; löslich in kochendem Wasser. — $Pb_2.C_7H_2S_3O_{12} + 8H_2O$. Nadeln. — $Cu_2.C_7H_2S_3O_{12}$ (bei 225°).

3. **p-Oxybenzoësäure** $C_7H_6O_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Amidobenzoësäure mit salpetriger Säure (G. FISCHER, *A.* 127, 145). Beim Schmelzen mit Kali von Harzen [Benzoë, Aloë, Drachenblut: BARTH, HLASIWETZ, *A.* 134, 274. — Acaroïdharz: BARTH, HLASIWETZ, *A.* 139, 78], Carthamin (MALIN, *A*, 136, 117), Tyrosin (BARTH, *A.* 136, 112), Phloretinsäure (BARTH, *A.* 152, 96), p-Kresol (BARTH, *A.* 154, 359), p-Sulfobenzoësäure (REMSEN, *A.* 178, 281), Benzoësäure (BARTH, *A.* 164, 141; BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 802). Aus Anissäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (SAYTZEW, *A.* 127, 129) oder durch Schmelzen mit Kali (BARTH, *Z.* 1866, 650). Bittermandelöl giebt, beim Behandeln mit P_2O_5, ein Harz, aus welchem durch Schmelzen mit Aetzkali Benzoësäure und p-Oxybenzoësäure erhalten werden (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 139, 88). Beim Erhitzen von Phenolkalium im Kohlensäurestrome auf 170—210° (KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 100) und ebenso beim Behandeln von Phenol mit Kalium und CO_2 bei 180°; behandelt man, auf 130—150° erhitztes, Phenol mit Kalium und Kohlensäure, so bekommt man Salicylsäure und keine p-Oxybenzoësäure (K.). Aus Phenolnatrium und CO_2 entstehen, namentlich bei niederer Temperatur, neben Salicylsäure, kleine Mengen p-Oxybenzoësäure (OST, *J. pr.* [2] 20, 208). Monokaliumsalicylat zerfällt bei 220° in CO_2, Phenol und p-Oxybenzoësäuresalz (KOLBE, *J. pr.* [2] 11, 24). $2C_7H_5O_3K = KO.C_6H_4.CO_2K + CO_2 + C_6H_5(OH)$. Beim Erhitzen von Chlorkohlenstoff mit alkoholischem Natron und Phenol auf 100° entstehen Salicylsäure und p-Oxybenzoësäure (REIMER, TIEMANN, *B.* 9, 1285); es wird hierbei mehr p-Oxybenzoësäure als Salicylsäure gebildet (HASSE, *B.* 10, 2186). Beim Erwärmen von p-Kresolschwefel-

säure mit alkalischer Chamäleonlösung (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 705). — *Darstellung.* Man mischt äquivalente Mengen Phenol und festes Aetzkali, erhitzt das Gemisch erst auf freiem Feuer und dann im Wasserstoffstrome bei 180° und zuletzt im Kohlensäurestrome (bei 180°), so lange noch Phenol übergeht. Den Rückstand zerlegt man mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus Wasser um (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 36). — Kleine, monokline Prismen (aus Wasser); aus wässerigem Alkohol werden gröfsere Krystalle erhalten. Spec. Gew. = 1,468 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612); 1,495 (COLSON, *Bl.* 46, 3). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 345. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 210°. Lösungswärme der wasserfreien Säure = — 5,580 Cal.; Neutralisationswärme durch 1 Mol. NaOH = 12,97 Cal., durch ein 2. Mol. NaOH = 9,33 Cal., total = 22,30 Cal. (BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 150). Bildungswärme: BERTHELOT, WERNER, *A. ch.* [6] 7, 161; WERNER, *Ж.* 18, 221. Löst sich in 580 Thln. Wasser bei 0° (OST, *J. pr.* [2] 17, 232), in 126 Thln. Wasser bei 15° (SAYTZEW, *A.* 127, 131). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, sehr wenig in Chloroform (Trennung von der Salicylsäure — KOLBE, *J. pr.* [2] 10, 102) und in CS_2 (Trennung von Benzoësäure — BARTH, HLASIWETZ, *A.* 134, 270). Zerfällt bei raschem Erhitzen fast vollständig in CO_2 und Phenol. Erhitzt man p-Oxybenzoësäure auf 300—350°, so destilliren erst Phenol, Wasser, das Anhydrid $C_{14}H_{10}O_5$, p-Oxybenzoësäure und wenig p-Oxybenzoësäurephenylester über, während im Rückstande die Anhydride $C_{14}H_{10}O_5$ und $C_{21}H_{14}O_7$ bleiben. Bei weiterem Erhitzen entsteht in dem Rückstande p-Oxybenzid ($C_7H_4O_2$) (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 194). Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_7H_4Cl_3PO_3$ (s. S. 978). Aus Natriumoxybenzoat und $POCl_3$ entsteht eine in Blättchen krystallisirende, bei 105° schmelzende Säure $C_{25}H_{16}Cl_2O_4$ (?) (R. RICHTER, *J. pr.* [2] 28, 304). Beim Erhitzen von 1 Thl. p-Oxybenzoësäure mit 8—10 Thln. Natron tritt erst oberhalb 355° Reaktion ein, und nur ein Theil der Säure zerfällt in CO_2 und Phenol (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). Giebt mit Eisenchlorid einen gelben, amorphen Niederschlag. Das Mononatriumsalz zerfällt bei 240—250° glatt in CO_2, Phenol und Dinatriumsalz; beim Erhitzen des Salzes, im Kohlensäurestrome auf 280—295°, wird Salicylsäure gebildet und oberhalb 340° Di- und Tricarbonsäuren ($C_8H_6O_5$, $C_9H_6O_7$) (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 425). Das Salz des Teträthylammoniums zerfällt, bei der trockenen Destillation, theilweise in p-Oxybenzoësäureäthylester und Triäthylamin, theilweise in Triäthylamin, Phenetol und CO_2. I. $C_7H_5O_3.N(C_2H_5)_4 = C_7H_5O_3.C_2H_5 + N(C_2H_5)_3$; II. $C_7H_5O_3.N(C_2H_5)_4 = N(C_2H_5)_3 + C_6H_5.OC_2H_5 + CO_2$. Das Salz des Triäthylphenyliums $C_7H_5O_3.N(C_6H_5)(C_2H_5)_3$ zerfällt in der Hitze glatt in p-Oxybenzoësäureäthylester und Diäthylanilin; das Methylaminsalz zerfällt in Phenol, CO_2, Methylamin; das Anilinsalz ebenso in Phenol, CO_2 und Anilin (KUPFERBERG). Bei der trockenen Destillation von Calciumoxybenzoat werden Phenol, CO_2, Salicylsäure, α-Oxyisophtalsäure (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* 3, 132), Diphenylenoxyd $C_{12}H_8O$ und Carbonyldiphenyloxyd $C_{13}H_8O_2$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 4, 127) erhalten. Von überschüssigem Bromwasser wird p-Oxybenzoësäure, ganz wie die Salicylsäure, in CO_2 und Tribromphenol zerlegt. Hierbei beträgt aber die Wärmetönung bei Salicylsäure = 72,085 Cal. und bei p-Oxybenzoësäure = 70,101 Cal. Daher ist die Umwandlungswärme von Salicylsäure in p-Oxybenzoësäure = + 1,984 Cal. (WERNER, *Ж.* 18, 220).

Salze: HARTMANN. — $NH_4.C_7H_5O_3 + H_2O$. — $C_7H_5O_3.Na + 5H_2O$. Tafeln. — $K.C_7H_5O_3 + 3H_2O$. — $Ca(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H.; SAYTZEW; BARTH, HLASIWETZ, *A.* 134, 272). — $Ba(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Rhomboëder (H.). Krystallisirt auch mit $1H_2O$ in Nadeln (BARTH, HLASIWETZ). — $Ba.C_7H_4O_3$. *Darstellung.* Durch Fällen des einbasischen Salzes mit Barytwasser (BARTH, *Z.* 1866, 646). — Sandiges Krystallpulver, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Zn(C_7H_5O_3)_2 + 8H_2O$. Körnige Krystalle. — $Cd(C_7H_5O_3)_2 + 4H_2O$ und $6H_2O$. Krystallisirt aus heifsen Lösungen in Nadeln mit $4H_2O$ (H.; SAYTZEW), und beim langsamen Verdunsten mit $6H_2O$ (H.; BARTH, HLASIWETZ). Leicht löslich in Wasser. — $Pb(C_7H_5O_3)_2 + 2H_2O$. Glänzende Blättchen (charakteristisches Salz) (BARTH, HLASIWETZ). — $Cu(C_7H_5O_3)_2 + 6H_2O$. Kleine, hellbläulichgrüne Nadeln (BARTH, HLASIWETZ). — $Ag.C_7H_5O_3 + 2^1/_2H_2O$. Lange Nadeln; ziemlich löslich in kochendem Wasser (SAYTZEW). Krystallisirt mit $2H_2O$ in Blättchen (BARTH, HLASIWETZ).

Methylester $C_8H_8O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Durch Erhitzen äquivalenter Mengen p-Oxybenzoësäure, Aetzkali und Methyljodid (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 250). — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 17°; Siedep.: 283°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in heifsem Wasser.

Aethylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von p-Oxybenzoësäure mit Alkohol und Salzsäure (GRAEBE, *A.* 139, 146). — Krystalle. Schmelzp.: 112,5°; Siedep.: 297—298° (G.). Schmelzp.: 116° (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 50). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in CS_2. — $NaO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Fest. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Phenylester $C_{13}H_{10}O_3 = OH.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von p-Oxybenzoësäure (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 214). Das Destillat wird mit Wasser destillirt, wobei Phenol übergeht. Den nicht flüchtigen Rückstand zieht man mit $CHCl_3$ aus, verdunstet die Lösung und krystallisirt den Rückstand erst aus Alkohol von 30° und dann aus $CHCl_3$ um. — Derbe, rhombische Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 176°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkalien. Wird durch Alkalien, schon in der Kälte, rasch verseift. Liefert, beim Behandeln mit Alkohol und HCl, Phenol und p-Oxybenzoësäureester.

Oxybenzoëmethyläthersäure (Anissäure) $C_8H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Anethol mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch (CAHOURS, *A.* 41, 65), daher auch bei der Oxydation von Anisöl, Fenchelöl (CAHOURS; HEMPEL, *A.* 59, 104), Esdragonöl (von Artemisia Dracunculus) (LAURENT, *A.* 44, 313). Bei der Oxydation von Chicaroth mit Salpetersäure wird ebenfalls Anissäure gebildet (ERDMANN, *J.* 1857, 488). Der Methylester entsteht beim Erhitzen von p-Oxybenzoësäure mit 2 Mol. Aetzkali und 2 Mol. Methyljodid auf 120° (LADENBURG, *A.* 141, 245) und bei der Oxydation von p-Kresolmethyläther $CH_3.C_6H_4.OCH_3$ mit Chromsäuregemisch (KÖRNER, *Z.* 1868, 326). Beim Erhitzen von p-Anisidinsenföl $CH_3O.C_6H_4.N.CS$ mit Kupferpulver wird Anissäurenitril gebildet (H. SALKOWSKI, *B.* 7, 1012). Anissäureamid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Anisol $C_6H_5O.CH_3 + NH_2.COCl$ (GATTERMANN, SCHMIDT, *B.* 20, 861). — *Darstellung.* Man giefst 1 Thl. Anisöl in eine 50° warme Lösung von 5 Thln. $K_2Cr_2O_7$ in 20 Thln. Wasser und 10 Thln. Schwefelsäure. Die gefällte Anissäure wird mit Ammoniak ausgezogen und dann mit Salzsäure gefällt (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 248). Man verdampft basisch p-oxybenzoësaures Kalium zur Trockne mit überschüssigem $CH_3.KSO_4$ und trägt den Rückstand in heifse verdünnte Salzsäure ein. Die gefällte Säure wird mit Chloroform behandelt, welches beigemengte p-Oxybenzoësäure ungelöst lässt (E. MEYER, *J. pr.* [2] 32, 429). — Lange, monokline (MÜGGE, *J.* 1879, 683; *J.* 1880, 375) Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 184,2° (kor.) (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 893). Siedep.: 275—280° (PERSOZ, *A.* 44, 311). Spec. Gew. = 1,364—1,385 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Lösungs- und Neutralisationswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 180. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 355. Löslich in 2500 Thln. Wasser von 18° (ROSSEL, *A.* 151, 44); 1 l H_2O löst bei 19° 0,27 g Säure (B., *A. ch.* [6] 7, 180); ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Ausdehnung der wässerigen und alkoholischen Lösung; FOLGHERAITER, *P. Beibl.* 5, 345. Zerfällt, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, in Methyljodid und p-Oxybenzoësäure, ebenso mit koncentrirter Salzsäure (auf 120—130°) in Methylchlorid und p-Oxybenzoësäure (GRAEBE, *A.* 139, 148). Wird, beim Glühen mit Baryumoxyd, in CO_2 und Anisol $C_6H_5.OCH_3$ gespalten (CAHOURS). Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in p-Oxybenzoësäure über. Anissaures Calcium liefert bei der trockenen Destillation viel Anisol und daneben Phenol und Anissäuremethylester und hinterlässt im Rückstande $CaCO_3$, sowie die Calciumsalze der Salicyl- und α-Oxyisophtalsäure (GOLDSCHMIEDT, HERZIG, *M.* 3, 127). Verhält sich gegen rauchende Schwefelsäure, PCl_5, Salpetersäure u. s. w. ganz wie eine einbasische Säure (z. B. Benzoësäure).

Salze: ENGELHARDT, *A.* 108, 240; BORRELLA, *G.* 15, 303. — $NH_4.C_8H_7O_3$. Rhombische Tafeln (LAURENT, *Berz. Jahrb.* 23, 415). — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Krystallisirt aus Alkohol mit $^1/_2H_2O$ in Blättchen. — $K.\bar{A}$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen. — $Sr.\bar{A}_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2$. Rhombische Tafeln. Wenig löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Tafeln (BORRELLA). — $Cd.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hexagonale Tafeln (B.). — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Pulveriger Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in dünnen Blättchen. — $Pb.\bar{A}_2 + Pb(OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag. — $Cr.\bar{A}_3 + Cr(OH)_3$. Chromgrünes Krystallpulver (BORRELLA, *G.* 15, 303). — $Mn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hexagonale Tafeln (B.). — $Co.\bar{A}_2 + 3H_2O$. — Rothbraune Prismen (B.). — $Ni.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hellgrüne Krystallkrusten (B.). — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Himmelblaue Tafeln. Unlöslich in kaltem Wasser (BORRELLA, *G.* 15, 303). — $OH.Cu.C_8H_7O_3$. Wird durch Kochen des neutralen Kupfersalzes mit Wasser erhalten (BORRELLA). — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, der aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisirt (LADENBURG, *A.* 141, 246).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Durch Destillation von Anissäure mit Holzgeist und koncentrirter Schwefelsäure (CAHOURS, *A.* 56, 311). Aus p-Oxybenzoësäure, Aetzkali und Methyljodid (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 252). — Schuppen. Schmelzp.: 45—46°; Siedep.: 255° (L., F.).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Anissäure mit Alkohol und Salzsäure (CAHOURS, *A.* 56, 310). — Flüssig. Siedep.: 250—255°. Schwerer als Wasser.

p-Oxybenzoëäthyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Kochen von Diäthyl-p-Oxybenzoat mit Kalilauge (LADENBURG, FITZ, *A.* 141, 254). Bei der Oxydation von p-Kresoläthyläther mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ (FUCHS, *B.* 2, 624). — Nadeln. Schmelzp.: 195°. Löst sich nur spurenweise in kochendem Wasser. — $Ca(C_9H_9O_3)_2$ (bei 150°). Krystallinischer Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in platten Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln; fast unlöslich in kochendem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzoësäure, (2 Mol.) Aetzkali und (2 Mol.) Aethyljodid bei 120° (LADENBURG, FITZ). — Flüssig. Siedep.: 275°. Schwerer als Wasser und darin so gut wie unlöslich.

Allyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3 = C_3H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von Oxybenzoësäureäthylester mit Kali und Allyljodid auf 120—130° (SCICHILONE, *G.* 12, 451). — Täfelchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 123°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, wenig in Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_3H_5O.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 109°; Siedep.: 260° (Sc.).

Phenyläthersäure $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Phenylester entsteht bei der Destillation von p-Oxybenzid $C_7H_4O_2$ (S. 978) im Kohlensäurestrome (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 199). Durch Kochen mit alkoholischem Kali oder einstündiges Erhitzen mit konc. HCl auf 200° wird der Ester verseift. — Sargähnliche Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 159,5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Aetzbaryt, in CO_2 und Phenyläther $(C_6H_5)_2O$. Liefert bei anhaltendem Kochen mit Essigsäureanhydrid ein bei 88° schmelzendes gemischtes Anhydrid, das aus Weingeist in Nadeln krystallisirt.

Phenylester $C_{19}H_{14}O_3 = C_6H_5O.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. *Darstellung.* Siehe die Phenyläthersäure. Das erhaltene Destillat wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, dann in kaltem Eisessig gelöst, die Lösung durch viel Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol (von 30%) umkrystallisirt (KLEPL). — Fettglänzende Schüppchen. Schmelzp.: 73—78°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

p-Oxybenzoëphenyläthylenäthersäure (Aethylenphenoloxybenzoësäure) $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5O.C_2H_4.O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen des Aethylesters dieser Säure mit alkoholischem Kali (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 227). — Atlasglänzende, flache, Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Etwas löslich in kaltem Alkohol und Aether, wenig in Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser. — $Na.\bar{A}$ (bei 110°). Perlglänzende Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{17}H_{18}O_4 = C_{15}H_{13}O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von p-Oxybenzoësäureäthylester mit Kali, Alkohol und Bromäthylphenyläther $BrCH_2.CH_2.OC_6H_5$ (WAGNER). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°.

Nitrophenyläthylenäthersäuren (Aethylennitrophenoloxybenzoësäure) $C_{15}H_{13}NO_6 = C_6H_4(NO_2)O.C_2H_4.OC_6H_4.CO_2H$. a. o-Nitrosäure. *Bildung.* Durch Erhitzen des zugehörigen Aethylesters mit konc. HCl auf 140° (E. WAGNER, *J. pr.* [2] 27, 222). — Lebhaft glänzende, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—207°.

Aethylester $C_{17}H_{17}NO_6 = C_{15}H_{12}NO_6.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von p-Oxybenzoësäureäthylester mit Kali, Alkohol und Bromäthyl-o-Nitrophenyläther $BrCH_2.CH_2O.C_6H_4(NO_2)$ (WAGNER). — Weingelbe, glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit wässerigem Ammoniak bei 140° o-Nitranilin.

b. p-Nitrosäure. *Darstellung.* Wie bei der o-Nitrosäure (WAGNER). — Gelbliche, glänzende Flitter (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und $CHCl_3$, unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Eisessig. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{17}H_{17}NO_6 = C_{15}H_{12}NO_6.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus p-Oxybenzoësäureäthylester, KOH, Alkohol und Bromäthyl-p-Nitrophenyläther (WAGNER). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 131°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Aether und kaltem Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 130°, p-Nitranilin.

p-Oxybenzoë-o-Amidophenyläthylenäthersäure $C_{15}H_{15}NO_4 = NH_2.C_6H_4.O.C_2H_4.OC_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von Oxybenzoë-o-Nitrophenyläthylenäthersäure mit Sn und HCl (WAGNER). — Breite, atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185°.

Acetoxylbenzoësäure $C_9H_8O_4 = C_2H_3O.OC_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Man erwärmt p-Oxybenzoësäure gelinde mit Essigsäureanhydrid (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 211). — Grofse, silberglänzende Blätter (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 185°. Kaum löslich in kaltem Wasser. Bildet mit Alkalien und Erden gut krystallisirende Salze.

Phenylester $C_{15}H_{12}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. *Bildung*. Aus p-Oxybenzoësäurephenylester und Essigsäureanhydrid (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 215). — Lange Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Löslich in Aether und $CHCl_3$. Unlöslich in kalter Natronlauge.

Phenoxyessigsäure-p-Carbonsäure $C_9H_8O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung*. Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von p-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ mit $KMnO_4$ (ELKAN, *B.* 19, 3044). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 278°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. — $Ag_2.A$. Schwer löslicher Niederschlag.

p-Oxybenzoësäurechlorid $OH.C_6H_4.COCl$ **ist nicht bekannt.**

p-Oxybenzoëmethyläthersäurechlorid (Anisylchlorid) $C_8H_7O_2Cl = CH_3O.C_6H_4.COCl$. *Darstellung*. Aus Anissäure und PCl_5 (CAHOURS, *A.* 70, 47). — Lange Nadeln; nicht unzersetzt flüchtig (LOSSEN, *A.* 175, 284).

p-Chlorcarbonylphenylphosphorsäurechlorid $C_7H_4Cl_3PO_3 = COCl.C_6H_4.O.POCl_2$. *Bildung*. Aus 1 Mol. entwässerter p-Oxybenzoësäure mit $1^1/_3$ Mol. PCl_5 (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* 239, 343). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep.: 176° bei 13—14 mm; spec. Gew. = 1,54219 bei 20°/4°. Siedet, bei langsamer Destillation an der Luft, bei 325—330°, dabei theilweise in $POCl_3$ und p-Chlorbenzoylchlorid zerfallend. Wird von Wasser in HCl und die Säure $C_7H_7PO_6$ (s. u.) zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 180°, p-Chlorbenzoylchlorid und p-Chlorbenzotrichlorid.

p-Carboxylphenyl-o-Phosphorsäure $C_7H_7PO_6 = CO_2H.C_6H_4.O.PO(OH)_2$. *Bildung*. Beim Eintragen des Chlorids $C_7H_4Cl_3PO_3$ in Wasser (ANSCHÜTZ, MOORE, *A.* 239, 345). — Blättchen. Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge. Wird von Wasser erst bei 150—160° zerlegt in Phosphorsäure und p-Oxybenzoësäure.

p-Oxybenzoësäureanhydride. a. **Anhydrid** $(OH.C_6H_4.CO)_2.O$. **Methyläther** (Anissäureanhydrid) $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3O.C_6H_4.CO)_2.O$. Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 99° (PISANI, *A.* 102, 284). Destillirbar. Unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. **p-Oxybenzid** $\left(C_7H_4O_2 = C_6H_4 \langle {O \atop CO} \right)_x$. *Bildung*. Beim Erhitzen von p-Oxybenzoësäure auf 300—350° (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 194). — *Darstellung*. Man destillirt je 100—200 g p-Oxybenzoësäure in Kochflaschen (mit seitlich gebogenem, weitem Halse) über einem Gasofen, so dass der Boden des Kolbens mindestens drei Finger breit über der Flamme steht, bis der Kolbeninhalt fest wird. Dieser Inhalt wird dann zerrieben und so lange mit absolutem Alkohol ausgekocht, als dieser durch viel Wasser noch reichlich getrübt wird. — Amorphes Pulver. Verkohlt, ohne zu schmelzen, oberhalb 350°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Wird von NH_3 und Soda kaum angegriffen. Wandelt sich, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in p-Oxybenzoësäure um. Wird von Alkohol und HCl nicht verändert; auch nicht beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 200°, in CO_2 und Phenol. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird p-Sulfooxybenzoësäure gebildet. Liefert bei der Destillation im Kohlensäurestrome Diphenyl-p-Oxybenzoat $C_6H_5O.C_6H_4.CO_2.C_6H_5$. Bei der Destillation im Chlorstrome entsteht Perchlorbenzol C_6Cl_6. Liefert, beim Erhitzen mit PCl_5 auf 290—300°, p-Chlorbenzoylchlorid und p-Chlorbenzotrichlorid $C_6H_4Cl.CCl_3$. Beim Erhitzen im Wasserdampfstrome auf 250° entsteht p-Oxybenzoësäure, resp. CO_2 und Phenol. Beim Erhitzen im Ammoniakstrome auf 250° wird p-Oxybenzonitril $OH.C_6H_4.CN$ gebildet.

c. **p-Oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure** $C_{14}H_{10}O_5 = CO_2H.C_6H_4.O.CO.C_6H_4.OH$. *Bildung*. Beim Erhitzen von p-Oxybenzoësäure (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 208). $2C_7H_6O_3 = C_{14}H_{10}O_5 + H_2O$. — *Darstellung*. Man destillirt p-Oxybenzoësäure bis dieselbe 15% an Gewicht verloren hat, kocht dann das Produkt erst mit $CHCl_3$ aus und dann mit Wasser (um p-Oxybenzoësäure zu entfernen). Der Rückstand wird mit Alkohol von 50% ausgekocht, wobei p-Oxybenzid und Zweifach-p-Oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure ungelöst bleiben. Die alkoholische Lösung wird abdestillirt und die ausgeschiedene Oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure aus Alkohol von 30° umkrystallisirt, unter Entfernung des darin schwer Löslichen. — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 261°. Kaum löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in Alkalien, geht dabei aber bald in p-Oxybenzoësäure über. Das Natriumsalz zerfällt, beim Kochen mit wenig Wasser, in p-Oxybenzoësäuresalz und freies Natron unter Abscheidung eines Krystallpulvers $Na.C_{56}H_{33}O_{17}$ (bei 130°), das sich, durch Kochen mit Natron, nur schwer in p-Oxybenzoësäuresalz überführen lässt. — $Na.C_{14}H_9O_5$ (bei 130°). Wird durch Sättigen der Säure mit Soda in leicht löslichen Blättchen erhalten. — Beim Versetzen des Natriumsalzes mit

$BaCl_2$ fällt das Salz $Ba(C_{14}H_9O_5)_2$ sofort aus, als undeutlich krystallinische Masse. Aus den Mutterlaugen krystallisirt das Salz $Ba(C_{14}H_9O_5)_2 + xH_2O$ in langen Blättchen.

Acetat $C_{16}H_{12}O_6 = C_{14}H_9O_5.C_2H_3O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen der Säure mit Essigsäureanhydrid (KLEPL). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 216,5°. Etwas löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leicht in Alkalien.

d. **Zweifach-p-Oxybenzoyl-p-Oxybenzoësäure** $C_{21}H_{14}O_7 = CO_2H.C_6H_4.O.CO.C_6H_4.O.CO.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Bei der Destillation von p-Oxybenzoësäure (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 206). — *Darstellung.* Siehe p-Oxybenzid. Die durch Auskochen des Rohproduktes mit absolutem Alkohol erhaltene Lösung wird abdestillirt, der Rückstand mit $CHCl_3$ ausgekocht und das Ungelöste wiederholt aus 75 Thln. absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Kaum krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 280°. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$; löslich in 75 Thln. kochendem und 220 Thln. kaltem, absolutem Alkohol. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert, wandelt sich aber beim Stehen der alkalischen Lösung in p-Oxybenzoësäure um. Liefert, beim Behandeln mit Alkohol und HCl, p-Oxybenzoësäureester. Versetzt man eine Lösung in kochendem, absolutem Alkohol mit dem gleichen Volumen Wasser und neutralisirt mit Soda, so scheidet sich das Salz $Na.C_{28}H_{17}O_9$ (bei 130°) ab, während in der Lösung p-oxybenzoyl-p-oxybenzoësaures Salz $Na.C_{14}H_9O_5$ enthalten ist. — $Na.C_{21}H_{13}O_7$. Scheidet sich in Nadeln ab, wenn man zu der mit Wasser angerührten Säure Natronlauge, bis zur Lösung, hinzufügt.

Acetat $C_{23}H_{16}O_8 = CO_2H.C_6H_4.C_8H_4O_4.C_6H_4.OC_2H_3O$. *Darstellung.* Aus der Säure $C_{21}H_{14}O_7$ und Essigsäureanhydrid (K.). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 230°. Unlöslich in $CHCl_3$; leicht löslich in Alkalien.

e. **Tetra-p-Oxybenzoïd** $C_{28}H_{18}O_9$. *Bildung.* Aus p-Oxybenzoësäure und $POCl_3$ bei 50° (SCHIFF, *B.* 15, 2588). — Unlösliches Pulver. Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. Liefert mit Kali p-Oxybenzoësäure. Verhält sich wie das Di-m-Oxybenzoïd (s. S. 971).

p-Oxybenzursäure $C_9H_9NO_4 = OH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* p-Oxybenzoësäure, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als p-Oxybenzursäure über (BAUMANN, HERTER, *H.* 1, 260). Tritt auch im Harne auf, nach dem Genuss von hydro-p-cumarsaurem Natrium (SCHOTTEN, *H.* 7, 26). — Kurze Prismen. Schmilzt gegen 228° unter Zersetzung (SCH.). Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in reinem Aether. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter (nicht mit verdünnter) Salzsäure, in Glycin und p-Oxybenzoësäure. Bromwasser erzeugt erst nach einiger Zeit einen Niederschlag.

Anisursäure $C_{10}H_{11}NO_4 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Glycinsilber und Anisylchlorid (CAHOURS, *A.* 109, 32). Anissäure, innerlich eingenommen, geht in den Harn als Anisursäure über (GRAEBE, SCHULTZEN, *A.* 142, 348). — Blätterige Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heiſsem. — $Ca(C_{10}H_{10}NO_4)_2 + 3H_2O$. Tafeln, sehr löslich in heiſsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Farbloser Niederschlag. Löst sich leicht in heiſsem Wasser und krystallisirt daraus in kugelförmig gruppirten Täfelchen.

p-Oxybenzamid $C_7H_7NO_2 + H_2O = OH.C_6H_4.CO.NH_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt 10 g p-Oxybenzoësäureäthylester mit 35 g wässerigem Ammoniak (von 33 %) 10 Stunden lang auf 130° (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 50). — Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 162°. Fast unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol, schwer löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und heiſsem Wasser. — $Na.C_7H_6NO_2$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Amids durch Natronlauge krystallinisch gefällt. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch CO_2 zerlegt. — $C_7H_7NO_2.2HCl$. *Bildung.* Durch Ueberleiten von Salzsäuregas über das Amid. — Schmelzp.: 205—206°. Löst sich in Wasser, wird aber durch Erwärmen mit Wasser zersetzt.

Anisamid $C_8H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus Anisylchlorid und Ammoniak (CAHOURS, *A.* 70, 47). — Prismen. Schmelzp.: 137—138°; Siedep.: 295° (HENRY, *B.* 2, 666).

p-Oxybenzanilid $C_{13}H_{11}NO_2 = OH.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Darstellung.* Aus p-Oxybenzoësäure, Anilin und PCl_3 (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 444). — Gelbliche Blättchen. Schmelzp.: 196—197°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, sehr schwer in Wasser, unlöslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol.

Anisanilid $C_{14}H_{13}NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Benzanishydroxamsäure (LOSSEN, *A.* 175, 292). Aus Anisol, Phenylcarbimid und $AlCl_3$ (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* 18, 2339). $C_6H_5.OCH_3 + C_6H_5.N.CO = C_{14}H_{13}NO_2$. — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 168—169°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

p-Oxybenzäthylätheranilid $C_{15}H_{15}NO_2 = C_2H_5O.C_6H_4.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Aethylphenyläther, Phenylcarbimid und $AlCl_3$ (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* 18, 2339). — Nadeln. Schmelzp.: 170°.

p-Oxybenzonitril $C_7H_5NO = OH.C_6H_4.CN$. *Darstellung.* Man destillirt, in einem Strome von Wasserstoff oder Kohlensäure, ein Gemenge von 5 Thln. p-oxybenzoësaurem Ammoniak mit 2 Thln. P_2O_5 (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 54). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 113°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. — $Na.C_7H_4NO + 3H_2O$ (?). Krystalle, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Anissäurenitril $C_8H_7NO = CH_3O.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus Anisamid und PCl_5 (HENRY, *B.* 2, 667). — Kleine Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 56—57°; Siedep.: 253—254°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

p-Essigsäureoxybenzonitril $C_9H_7NO_2 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf p-Oxybenzaldoxim $OH.C_6H_4.CH:N.OH$ (LACH, *B.* 17, 1572). — Nadeln. Schmelzp.: 57°; Siedep.: 265—266°.

Anisylderivate des Hydroxylamins. In eine wässerige Lösung (1:10) von salzsaurem Hydroxylamin trägt man portionenweise Anisylchlorid ein und so viel Soda, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt. Es scheiden sich Anissäure, Anishydroxamsäure und Dianishydroxamsäure aus, während nur wenig Anishydroxamsäure gelöst bleibt. Den Niederschlag kocht man mehrere Male mit Wasser aus und erhält dadurch alle Anishydroxamsäure, mit etwas Anissäure, in Lösung. Man trennt diese Säuren durch Darstellung der Baryumsalze. Das Salz der Anishydroxamsäure ist unlöslich. Oder man behandelt das trockene Gemisch der Säuren mit absolutem Aether, wobei nur Anissäure in Lösung geht. Die (in wässerigen Flüssigkeiten) gelöst bleibenden Antheile der Anishydroxamsäure gewinnt man durch Fällen mit Barytwasser. Das von kochendem Wasser nicht gelöste Gemisch von Dianishydroxamsäure und Anissäure trennt man durch kalte Sodalösung, welche alle Anissäure und nur sehr wenig Dianishydroxamsäure aufnimmt. Die abfiltrirte Lösung wird mit so viel Salzsäure versetzt, dass sie noch alkalisch reagirt, und dann CO_2 eingeleitet. Dadurch fällt alle gelöste Dianishydroxamsäure aus (LOSSEN, *A.* 175, 284).

a. **Anishydroxamsäure** $C_8H_9NO_3 = N(CH_3O.C_6H_4.CO)H_2O$. Blättchen. Schmelzp.: 156—157°. Leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser, kaum in Aether, nicht in Benzol. Die Lösungen färben sich mit Eisenchlorid tief violett. — $K.C_8H_8NO_3 + C_8H_9NO_3$. Lange, flache Nadeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Essiganishydroxamsaures Blei $C_{10}H_{11}NO_5Pb = C_2H_3O_2.Pb(C_8H_8NO_3)$. *Darstellung.* Durch Eingießen des Kaliumsalzes der Anishydroxamsäure in überschüssiges Bleiacetat. — Pulveriger Niederschlag (HODGES, *A.* 182, 218).

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_3 = N(C_8H_7O_2)(C_2H_5)HO$. *Darstellung.* Man trägt Anisylchlorid in eine wässerige Lösung von Aethylhydroxylamin ein (PIEPER, *A.* 217, 16). — Monokline (WICKEL, *J.* 1884, 463; 1885, 869) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 84°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol. Löst sich in Kalilauge und wird aus der Lösung durch CO_2 gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter HCl, in Anissäure und Aethylhydroxylamin.

b. **Aethylanishydroxamsäure** $C_{10}H_{13}NO_3 = N(C_8H_7O_2)H(C_2H_5)O$. *Darstellung.* Anisbenzhydroxamsäureäthylester wird mit koncentrirter Kalilauge behandelt und aus der Lösung, durch Einleiten von CO_2, Aethylanishydroxamsäure gefällt (LOSSEN, *A.* 175, 338). — Krystallinisch. Schmelzp.: 32°. Geruchlos. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Salzsäure in Anissäureäthylester und Hydroxylamin zerlegt.

c. **Dianishydroxamsäure** $C_{16}H_{15}NO_5 = N(C_8H_7O_2)_2HO$. Nadeln. Schmelzp.: 142—143°. Sehr schwer löslich in Aether, nicht in Benzol. Löst sich in Alkohol schwerer als Anishydroxamsäure. Wird durch überschüssigen Baryt in Anissäure und Anishydroxamsäure gespalten.

d. **Benzanishydroxamsäure** $C_{15}H_{13}NO_4 = N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Benzhydroxamsäure mit (1 Mol.) Anisylchlorid auf 100° (LOSSEN, *A.* 175, 288). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 131—132°. Zerfällt, bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser, in Anissäure und Benzhydroxamsäure; das Kaliumsalz spaltet sich, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Anissäure und Diphenylharnstoff. Die freie Benzanishydroxamsäure wird beim Erhitzen in CO_2, Anisanilid $C_8H_7O_2.NH(C_6H_5)$, Anissäure und Phenylcarbimid gespalten. I. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO = CO_2 + C_8H_7O_2.NH(C_6H_5)$. — II. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)HO = CO.NC_6H_5 + C_8H_8O_3$.

Aethylester $C_{17}H_{17}NO_4 = N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_2H_5)O = C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\diagup N.O.C_8H_7O_2 \\ \diagdown OC_2H_5\end{smallmatrix}$ (?). *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen — einer krystallisirten und einer öligen

— beim Vermischen von benzanishydroxamsaurem Silber mit Aethyljodid (LOSSEN, *A.* 175, 336). Der krystallisirte α-Ester scheidet sich, aus einem Gemisch von Benzol und Aether, in dicken, monoklinen Tafeln aus. Schmelzp.: 74° (PIEPER, *A.* 217, 3). Wird von HCl in Aethylbenzoat, Anissäure und Hydroxylamin zerlegt. Zerfällt, beim Behandeln mit koncentrirter Kalilauge, in anissaures und α-äthylbenzhydroxamsaures Salz $N(C_7H_5O)(C_2H_5)KO$.

β-Ester. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Aethylbenzhydroxamsäure in wässeriger Alkalilauge mit Anisylchlorid (PIEPER, *A.* 217, 4). — Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 89°. Zerfällt bei der Destillation in Aldehyd, Anissäure und Benzonitril. Wird von höchst koncentrirter Kalilauge in Anissäure und β-Aethylbenzhydroxamsäure gespalten.

Benzäthylanishydroxylamin $C_{17}H_{17}NO_4 = N(C_7H_5O)(C_2H_5)(C_8H_7O_2)O = C_6H_5.C\langle^{N.OC_2H_5}_{O.C_8H_7O_2}$ (?). *Bildung.* Beim Versetzen von (in Ligroïn vertheiltem) Benzhydroxamsäureäthylester mit Anisylchlorid (PIEPER, *A.* 217, 10). Man behandelt das Produkt mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung, wäscht den Rückstand mit Soda und krystallisirt ihn aus Aether um. — Trikline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 64°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, siemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit höchst koncentrirter Kalilauge, in Anissäure und Benzhydroxamsäureäthylester. Dieselbe Zerlegung erfolgt durch verdünnte Salzsäure, während mit koncentrirter Salzsäure Spaltung in Anissäure, Benzoësäure und Aethylhydroxylamin erfolgt. Zerfällt bei der Destillation in Anissäurester und Phenylcarbimid.

Anisäthylbenzhydroxylamin $C_{17}H_{17}NO_4 = N(C_8H_7O_2)(C_2H_5)(C_7H_5O)O = CH_3O.C_6H_4.C\langle^{N.OC_2H_5}_{O.C_7H_5O}$ (?). *Bildung.* Beim Eintragen von Benzoylchlorid in eine Lösung von Anishydroxamsäureäthylester in (1 Mol.) Kalilauge (PIEPER, *A.* 217, 18). — Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 93—94°. Unlöslich in Ligroïn. In Alkohol und Aether schwerer löslich als Benzäthylanishydroxylamin. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Kalilauge, in Benzoësäure und Anishydroxamsäureäthylester. Dieselbe Zerlegung erfolgt auch durch HCl, doch findet hierbei weitere Zersetzung in Anissäure, Benzoësäure und Aethylhydroxylamin statt.

Anisbenzhydroxamsäure $C_{15}H_{13}NO_4 = N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)HO$. *Bildung.* Aus Anishydroxamsäure und Benzoylchlorid (LOSSEN, *A.* 175, 294). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 147—148°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Benzoësäure, Benzoylanisidin $CH_3O.C_6H_4.NH(C_7H_5O)$ und $CO.N.C_6H_4.OCH_3$. Wird von Barytwasser in Benzoësäure und Anishydroxamsäure zerlegt. Das Kaliumsalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Benzoësäure und Anisidinharnstoff $(CH_3O.C_6H_4.NH)_2.CO$.

Aethylester $C_{17}H_{17}NO_4 = N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_2H_5)O = CH_3O.C_6H_4.C\langle^{N.O.C_7H_5O}_{OC_2H_5}$ (?). *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid entstehen ein öliger und ein fester Aethylester (LOSSEN, *A.* 175, 337). — Die feste Modifikation bildet vierseitige, schief abgestumpfte Prismen. Schmelzp.: 79°. Wird durch Kalilauge in benzoësaures und äthylanishydroxamsaures Salz zerlegt.

Die Triderivate des Hydroxylamins erhält man durch Einwirkung von Säurechloriden auf die (mit dem dreifachen Gewicht Benzol übergossenen) Silbersalze der Diderivate. Sie werden durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. Die Triderivate sind unlöslich in Wasser und Soda (Unterschied von den Diderivaten); in kaltem Wasser sind sie sehr schwer löslich. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird aus ihnen stets das zuletzt eingetragene Säureradikal eliminirt. Alkoholisches Kali scheidet aber verschiedene Radikale aus (LOSSEN, *A.* 186, 4).

e. **Benzanisbenzhydroxylamin** $C_{22}H_{17}NO_5 = N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O = C_6H_5.C\langle^{N.O.C_8H_7O_2}_{O.C_7H_5O}$ (?). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzanishydroxamsäure entstehen drei Modifikationen (in größter Menge die α-Modifikation) des Benzanisbenzhydroxylamins.

α-Modifikation. Kurze, trikline Säulen. Schmelzp.: 113—114°. Zerfällt, beim Erwärmen mit wässeriger Salzsäure, in Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure; überschüssige koncentrirte Salzsäure bewirkt Spaltung in Benzoësäure, Anissäure und Hydroxylamin. Alkoholische Kalilauge bewirt hauptsächlich Spaltung in Benzoësäure (resp. Benzoësäureäthylester) und Benzanishydroxamsäure; aber daneben treten auch Anissäure und Dibenzhydroxamsäure auf. Bei der trockenen Destillation tritt Zerlegung in Phenylcarbimid und Benzoëanissäureanhydrid ein; zugleich werden kleine Mengen Anisidinisocyanat und Benzoëanhydrid gebildet. I. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O = CO.N.C_6H_5 + C_7H_5O_2.C_8H_7O_2$. — II. $N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O = CO.N.C_6H_4.OCH_3 + (C_7H_5O)_2O$.

β-Modifikation. Langgestreckte, rhombische Prismen. Schmelzp.: 124—125°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) nicht angegriffen; rauchende Salzsäure bewirkt gröfstentheils totale Spaltung in Anissäure, Benzoësäure und Hydroxylamin; doch wird gleichzeitig etwas Benzanishydroxamsäure gebildet. Mit alkoholischem Kali tritt wesentlich Spaltung in Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure ein.

γ-Modifikation. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 110° (?). Zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,05), zum Theil in Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure, während ein anderer Theil in die *β*-Modifikation übergeht.

Dibenzanishydroxylamin $C_{22}H_{17}NO_5 = N(C_7H_5O)(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)O = C_6H_5.C{<}^{N.O.C_7H_5O}_{O.C_8H_7O_2}$ (?). *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen bei der Einwirkung von Anisylchlorid und Dibenzhydroxamsäure (L., *A.* 186, 21).

α-Modifikation. Lange, monokline Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 110—110,5°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht zerlegt in Anissäure und Dibenzhydroxamsäure. Mit alkoholischem Kali entstehen Benzoësäure und Benzanishydroxamsäure. Zerfällt bei der trockenen Destillation ganz wie das isomere Benzanishydroxylamin.

β-Modifikation. Sehr kleine Krystalle. Schmelzp.: 109—110° Wird von schwacher Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) kaum angegriffen; mit stärkerer Säure (spec. Gew. = 1,14) tritt allmählich totale Spaltung ein in Anissäure, Benzoësäure und Hydroxylamin; doch wird daneben etwas Dibenzhydroxamsäure gebildet. Mit alkoholischem Kali entsteht Benzanishydroxamsäure.

Anisdibenzhydroxylamin $C_{22}H_{17}NO_5 = N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_7H_5O)O = CH_3O.C_6H_4.C{<}^{N.O.C_7H_5O}_{O.C_7H_5O}$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Behandeln von anisbenzhydroxamsaurem Silber mit Benzoylchlorid (L., *A.* 186, 25).

α-Modifikation. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 137—137,5°. Wird durch Salzsäure vom spec. Gew. = 1,05 langsam, durch Salzsäure vom spec. Gew. = 1,14 leicht zerlegt in Benzoësäure und Anisbenzhydroxamsäure. Ebenso wirkt alkoholische Kalilauge. Zerfällt bei der trockenen Destillation wesentlich in Anisidinisocyanat und Benzoësäureanhydrid, daneben aber auch zum Theil in Phenylcarbimid und Benzoëanisanhydrid.

β-Modifikation. Sehr kleine Krystalle. Schmelzp.: 109,5—110,5°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,14) nur allmählich angegriffen. Liefert mit alkoholischem Kali Anisbenzhydroxamsäure.

f. **Anisbenzanishydroxylamin** $C_{23}H_{19}NO_6 = N(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)O$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen bei der Einwirkung von Anisylchlorid auf anisbenzhydroxamsaurem Silber (L., *A.* 186, 28).

α-Modifikation. Sehr kleine, monokline Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 152 bis 153°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht gespalten in Anissäure und Anisbenzhydroxamsäure. Mit alkoholischer Kalilauge entstehen Benzoësäure und Dianishydroxamsäure.

β-Modifikation. Wird nur in sehr kleiner Menge erhalten. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 148—149°.

Dianisbenzhydroxylamin $C_{23}H_{19}NO_6 = N(C_8H_7O_2)(C_8H_7O_2)(C_7H_5O)O$. *Bildung.* Aus Benzoylchlorid und dianishydroxamsaurem Silber (L., *A.* 186, 29). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 147,5°. Zerfällt durch starke Salzsäure in Benzoësäure und Dianishydroxamsäure. Alkoholisches Kali bewirkt hauptsächlich Spaltung in Benzoësäure und Dianishydroxamsäure, aber daneben werden Anissäure und Anisbenzhydroxamsäure gebildet.

Benzdianishydroxylamin $C_{23}H_{19}NO_6 = N(C_7H_5O)(C_8H_7O_2)(C_8H_7O_2)O$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Behandeln von benzanishydroxamsaurem Silber mit Anisylchlorid (L., *A.* 186, 30).

α-Modifikation. Kurze, trikline Säulen. Schmelzp.: 137,5—138,5°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht zersetzt in Anissäure und Benzanishydroxamsäure; ebenso durch alkoholische Kalilauge.

β-Modifikation. Trikline Tafeln. Schmelzp.: 137,5—138,5°. Wird von Salzsäure (spec. Gew. = 1,05) leicht zerlegt in Anissäure und Benzanishydroxamsäure.

Substitutionsprodukte der p-Oxybenzoësäure. m-**Fluoranissäure** $C_8H_7FlO_3 = CH_3O.C_6H_3Fl.CO_2H$ ($CO_2H : Fl : CH_3O$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Aus m-Nitranissäure durch Austausch der Nitrogruppe gegen Fluor (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 12, 93). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 204°.

m-**Chlor-p-Oxybenzoësäure** $C_7H_5ClO_3 = OH.C_6H_3Cl.CO_2H$ ($CO_2H : Cl : OH$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlorgas auf p-oxybenzoësaures Silber (PELTZER, *A.* 146, 286); beim Erwärmen von p-Oxybenzoësäure mit $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 432). Beim Erhitzen o-Chlorphenol mit CCl_4 und alkoholischem Kali auf 130° (HASSE, *B.* 10, 2192). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 169—170° (L.), 187,5—188° (P.); 164—165°

(H.). Löslich in 272,5 Thln. kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt. Giebt in koncentrirter Lösung mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag. Beim Behandeln mit PCl_5 entsteht das Chlorid der o-Dichlorbenzoësäure (L.). — $Ba(C_7H_4ClO_3)_2 + 6H_2O$ (HASSE).

m-Chloranissäure $C_8H_5ClO_3 = CH_3O.C_6H_3Cl.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von m-Chlor-p-Kresolmethyläther mit CrO_3 und Eisessig (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2529). — Atlasglänzende Schüppchen (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 214—215°. — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Dünne, rektanguläre Täfelchen (aus heifsem Wasser). Schwer löslich in heifsem Wasser.

Chloranissäure $C_8H_7ClO_3 = CH_3O.C_6H_3Cl.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlorgas in geschmolzene Anissäure (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 23, 421; CAHOURS, *A.* 56, 312). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 176° (C.), 180° (L.). Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Identisch mit m-Chloranissäure?

Aethylester $C_{10}H_{11}ClO_3 = C_8H_6ClO_3.C_2H_5$. Nadeln (CAHOURS).

Dichlor-p-Oxybenzoësäuren $C_7H_4Cl_2O_3 = OH.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. a. *α*-Säure. *Darstellung.* Man erwärmt (1 Mol.) p-Oxybenzoësäure mit (2 Mol.) $SbCl_5$ (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 13, 434). — Kleine, feine Nadeln. Schmelzp.: 255—256°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt. Giebt in koncentrirter Lösung, mit Eisenchlorid, einen braunen Niederschlag.

b. *β*-Säure. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dichlor-p-Kresol mit CrO_3 und Eisessig (CLAUS, RIEMANN, *B.* 16, 1600). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 156°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$.

Dichloranissäure $C_8H_6Cl_2O_3 = CH_3O.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Chloranil, beim Kochen von Anissäure mit $KClO_3$ und Salzsäure (REINECKE, *Z.* 1866, 366). — Grofse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 196°. Unlöslich in Wasser.

Brom-p-Oxybenzoësäure kann nicht durch direktes Bromiren von p-Oxybenzoësäure dargestellt werden. Versetzt man eine verdünnte, wässerige Lösung dieser Säure, in der Kälte, mit Bromwasser, so wird Tribromphenol gefällt (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 276).

m-Bromanissäure $C_8H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_3Br.CO_2H$ ($CO_2H : Br : OCH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Anissäure mit Brom (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 23, 422; CAHOURS, *A.* 56, 311), am besten unter heifsem Wasser (H. SALKOWSKI, *B.* 7, 1013). Beim Behandeln von m-Brom-p-Kresolmethyläther mit CrO_3 und Essigsäure (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2531). — Nadeln. Schmelzp.: 213—214° (S.); 218—218,5° (kor.) (BALBIANO, *G.* 11, 406). Destillirt unzersetzt. Sublimirt in Blättchen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von o-Brom-m-Dinitrophenolmethyläther, neben Bromnitroanissäure und wenig o-Brom-p-Nitrophenolmethyläther (BALBIANO, *G.* 14, 235).

Salze: CRESPI, *G.* 11, 420. — $Na.C_8H_6BrO_3 + 2H_2O$. Lange, feine, prismatische Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in absolutem Alkohol. — $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Warzenförmig gruppirte Nadeln. Verliert im Vakuum $4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser. Hält $3^1/_2H_2O$ (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2531). — $Zn.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Bleibt bei 180—190° unverändert (BALBIANO, *G.* 11, 413). — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende Blättchen, sehr schwer löslich in kochendem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Dünne Tafeln. Unlöslich in heifsem Wasser (SCHALL, DRALLE). — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus kochendem Wasser in zarten Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Der **Methylester** $CH_3.C_8H_6BrO_3$ krystallisirt in kleinen Prismen (aus Alkohol) (CAHOURS).

Aethylester $C_{10}H_{11}BrO_3 = C_8H_6BrO_3.C_2H_5$. Lange Nadeln (CAHOURS). Schmelzp.: 73,5—74° (kor.) (BALBIANO). Liefert, beim Erhitzen mit 1 Mol. trockenem Natriumäthylat auf 160—180° Bromanissäure und den Aethylester einer isomeren Bromanissäure. Dieser Ester krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Tafeln; Schmelzp.: 60—60,5° (kor.). Die aus dem Ester abgeschiedene Bromanissäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 211,5—212° (kor.). Sie löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol oder Aether. Von Natriumamalgam wird sie in gewöhnliche Anissäure übergeführt. Ihr Zinksalz $Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$ krystallisirt in feinen Nadeln, löst sich wenig in kochem Wasser und schmilzt bei 145° (BALBIANO). Erhitzt man Bromanissäureäthylester (Schmelzp.: 74°) mit zwei Molekülen trockenen Natriumäthylates auf 170°, so entstehen gewöhnliche Bromanissäure und eine Säure

$C_{40}H_{47}Br_4O_{23}$ (?), die aus Wasser in mikroskopischen Nadeln krystallisirt und bei 149 bis 150° schmilzt. Sie löst sich wenig in kaltem Wasser. Ihr Baryumsalz $Ba_3.C_{40}H_{41}Br_4O_{23}$ + $21H_2O$ krystallisirt in Schüppchen (BALBIANO).

Amid $C_8H_8BrNO_2 = C_8H_6BrO_2.NH_2$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 185,5° (kor.) (CRESPI). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, weniger in Benzol.

Dibromoxybenzoësäure $C_7H_4Br_2O_3 = OH.C_6H_2Br_2.CO_2H$ (CO_2H : Br : OH : Br = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Bei der Destillation von 1 Thl. dibromanissaurem Natrium mit 1 Thl. CaO (BALBIANO, *G.* 13, 69). Aus Dibromanissäure und HJ (ALESSI, *G.* 15, 243).

Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 266—268°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid einen röthlichgelben Niederschlag. Wird von Natriumamalgam in p-Oxybenzoësäure umgewandelt. — $Ca.C_7H_2Br_2O_3 + 3H_2O$. Kleine Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Dibromanissäure $C_8H_6Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CO_2H$ (CO_2H : Br : OCH_3 : Br = 1 : 3 : 4 : 5). *Darstellung.* Man erhitzt Anissäure mit Brom und Wasser auf 120° (REINECKE, *Z.* 1866, 366). Man übergiefst, ohne abzukühlen, 86 g Anissäure tropfenweise mit 190 g Brom, lässt 1 Tag stehen und erwärmt dann, bis die Entwickelung von HBr aufhört. Das Rohprodukt wird mit Wasser gewaschen und in Soda gelöst. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst das Salz der Dibromanissäure (CRESPI, *G.* 11, 425). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 207° (R.); 213,5—214,5° (kor.) (CR.). Sublimirbar. Geht bei weiterem Erhitzen mit Brom und Wasser in Tribromanisol und dann in Bromanil über. Das Natriumsalz liefert beim Glühen mit CaO: Dibromanissäuremethylester und Dibrom-p-Oxybenzoësäure (BALBIANO, *G.* 13, 66). $2CH_3O.C_6H_2Br_2.CO_2Na = CH_3O.C_6H_2Br_2.CO_2.CH_3 + NaO.C_6H_2Br_2.CO_2Na$. Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von oo-Dibrom-p-Nitranisol $CH_3O.C_6H_2Br_2(NO_2)$ (Schmelzp.: 122°) (BALBIANO, *G.* 14, 10).

Salze: CRESPI. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln, sehr wenig löslich in kochendem Wasser.

Methylester $C_9H_8Br_2O_3 = C_8H_5Br_2O_3.CH_3$. *Bildung.* Bei der Destillation eines Gemenges aus gleichen Theilen dibromanissaurem Natrium und CaO (BALBIANO, *G.* 13, 66). — Kleine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 91,5—92° (kor.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Dibromanissäure.

Aethylester $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = C_8H_5Br_2O_3.C_2H_5$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 88° (kor.) (CRESPI).

m-Jod-p-Oxybenzoësäure $C_7H_5JO_3 + \frac{1}{2}H_2O = OH.C_6H_3J.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$ (CO_2H : J : OH = 1 : 3 : 4). *Darstellung.* Man kocht p-Oxybenzoësäure mit Wasser, Jod und Jodsäure (PELTZER, *A.* 146, 288). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 192°. Löslich in 576 Thln. kalten Wassers, viel leichter in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Giebt mit Eisenchlorid einen schmutzigbraunen Niederschlag. — $Na.C_7H_4JO_3 + 6H_2O$. Lange, monokline Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $Na_2.C_7H_3JO_3 + 5H_2O$. Nadeln. — $Ba(C_7H_4JO_3)_2 + 7H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Ag.C_7H_4JO_3$. Pulveriger Niederschlag, kaum löslich in Wasser.

m-Jodanissäure $C_8H_7JO_3 = CH_3O.C_6H_3J.CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Diazoamidoanissäure und HJ (GRIESS, *A.* 117, 54). Beim Erhitzen von Anissäure mit Jod und Jodsäure auf 145—150° (PELTZER, *A.* 146, 302). Beim Oxydiren von m-Jod-p-Kresol mit CrO_3 und Essigsäure (SCHALL, DRALLE, *B.* 17, 2533). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234,5° (P.). Kaum löslich in heifsem Wasser, löslich in 165 Thln. kalten Aethers. Sublimirt in Blättchen. — $Na.C_8H_6JO_3 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Prismen. — $Pb.\bar{A}_2$ (bei 100°). Käsiger Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in mikroskopischen Blättchen.

Aus der Amidoanissäure stellte GRIESS (*A.* 117, 54) eine Jodanissäure dar, die in sehr kleinen Nadeln krystallisirte und sich leicht in Alkohol und Aether löste. Vielleicht ist sie mit der obigen Säure identisch.

Dijod-p-Oxybenzoësäure $C_7H_4J_2O_3 = OH.C_6H_2J_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Oxybenzoësäure mit Wasser, Jod und Jodsäure (PELTZER, *A.* 146, 294). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Fast unlöslich in siedendem Wasser (Unterschied und Trennung der Dijod-p-Oxybenzoësäure von der Monojodoxybenzoësäure). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na.C_7H_3J_2O_3 + 7H_2O$. Nadeln. — $Na_2.C_7H_2J_2O_3 + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen der Säure mit überschüssiger Soda. — Rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ca.C_7H_2J_2O_3$ +

$2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_7H_2J_2O_3$. Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_7H_2J_2O_3$. Niederschlag; bläht sich beim Verkohlen stark auf. — $Ag.C_7H_3J_2O_3$. Flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Bläht sich beim Erhitzen auf und verpufft dann heftig. — $Ag_2.C_7H_2J_2O_3$. Gelber Niederschlag.

m-Nitro-p-Oxybenzoësäure $C_7H_5NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ ($CO_2H : NO_2 : OH$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Auflösen von p-Oxybenzoësäure in einem Gemisch aus 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) und 6 Vol. Wasser (BARTH, *Z.* 1866, 647; GRIESS, *B.* 20, 408). Beim Kochen von m-Nitro-p-Amidobenzoësäure mit Kalilauge (GRIESS, *B.* 5, 856). $C_6H_3(NO_2)(NH_2).CO_2H + H_2O = NH_3 + C_6H_3(NO_2)(OH).CO_2H$. Entsteht in kleiner Menge, neben (v-)m-Nitrosalicylsäure, beim Erhitzen von o-Nitrophenol mit CCl_4 und alkoholischem Kali (HASSE, *B.* 10, 2188). — Weifsgelbe Nadeln. Schmelzp.: 185°. Schwer löslich in heifsem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Hält Krystallwasser (HASSE). — $Ba.C_7H_3NO_5 + H_2O$. Tiefrothe Wärzchen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser (G., *B.* 20, 409).

Mit dieser Säure ist wahrscheinlich die Nitrooxybenzoësäure identisch, welche, neben Dinitrophenol und mehreren anderen Körpern, beim Einleiten von salpetriger Säure in ätherische Lösung von Protokatechusäure entsteht (GRUBER, *B.* 12, 520). Dieselbe krystallirt aus Wasser in Nadeln, schmilzt bei 178° und löst sich leicht in heifsem Wasser, sowie in kaltem Alkohol oder Aether. — $Ba.C_7H_3NO_5 + H_2O$. Tiefroth, in Wasser sehr schwer löslich.

m-Nitranissäure $C_8H_7NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Anissäure oder Anisöl mit Salpetersäure (LAURENT, *Berz. Jahresb.* 23, 416; CAHOURS, *A.* 41, 71). — *Darstellung.* Man tröpfelt 1 Thl. Anisöl in 10 Thle. warme Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), erhitzt kurze Zeit bis zum Sieden und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird mit Ammoniak ausgezogen und das umkrystallisirte Ammoniaksalz durch HCl zerlegt (SALKOWSKI, *A.* 163, 6). — Kleine Nadeln (aus Wasser), grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 186—187° (SALKOWSKI). Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 220°, in o-Nitrophenol, CO_2 und Holzgeist (SALKOWSKI, RUDOLPH, *B.* 10, 1254). Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 140—170° entsteht m-Nitro-p-Amidobenzoësäure (SALKOWSKI, *A.* 173, 53).

Salze: ENGELHARDT, *A.* 108, 243. — $Na.C_8H_6NO_5 + H_2O$. Gelbe, platte Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Sr.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2$. Flockiger Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Nadeln. Explodirt heftig beim Glühen. — $Ag.\bar{A}$. Unlöslicher Niederschlag (CAHOURS).

Methylester $C_9H_9NO_5 = C_8H_6NO_5.CH_3$. Grofse, gelbliche Blätter (CAHOURS, *A.* 56, 315). Schmelzp.: 108° (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* 20, 2411).

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_5 = C_8H_6NO_5.C_2H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 98—100° (CAHOURS).

Nitril $C_8H_6N_2O_3 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).CN$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Anisylnitril in sehr koncentrirter Salpetersäure (HENRY, *B.* 2, 668). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149—150°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

(v-)m-**Dinitro-p-Oxybenzoësäure** $C_7H_4N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$ ($CO_2H : NO_2 : OH : NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kochende wässerige Lösung von Chrysanissäure (Dinitro-p-Amidobenzoësäure) oder beim Kochen derselben mit Kalilauge (SALKOWSKI, *A.* 163, 36). — Grofse, dünne, hellgelbe oder hellbronzefarbene, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 235—237°. Wenig löslich in kaltem, besonders säurehaltigem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. — $K.C_7H_3N_2O_7$. Schmale, gelbe Blättchen. Löst sich in 135 Thln. Wasser von 16,5°. — $K_2.C_7H_2N_2O_7 + 2H_2O$. Orangerothe, trikline Krystalle. Löslich in 3,1 Thln. Wasser von 16,5°. — $Ba(C_7H_3N_2O_7)_2 + 5H_2O$. Feine, lange, gelbe Nadeln. — $Ba.C_7H_2N_2O_7 + 3\frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Durch Sättigen der Säure mit $BaCO_3$. — Tiefgelbe Nadeln. — $Ag.C_7H_3N_2O_7$. Orangefarbene Nadeln. — $Ag_2.C_7H_2N_2O_7$. Braune Nadeln.

Aethylester $C_9H_8N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas (SALKOWSKI). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 87°. Zerlegt kohlensaure Salze. Verbindet sich direkt mit Ammoniak. — $K.C_9H_7N_2O_7$. Gelbe Nadeln; löslich in 113 Thln. kalten Wassers und in 327 Thln. Alkohol (von 92%). — $Ag.C_9H_7N_2O_7$. Gelbrothe Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem.

Die durch direcktes Nitriren der p-Oxybenzoësäure erhaltene Dinitro-p-Oxybenzoësäure soll von der obigen Säure verschieden (?) sein (BARTH, *Z.* 1866, 647; SALKOWSKI, *A.* 163, 50).

Dinitranissäure $C_8H_6N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man trägt 40 Thle. reine Mononitranissäure in ein kalt gehaltenes Gemisch von 140 g Salpetersäure

(spec. Gew. = 1,5) und 160 g Vitriolöl ein, lässt 48 Stunden stehen, fällt dann mit Wasser und zieht den Niederschlag mit Soda aus (SALKOWSKI, RUDOLPH, *B.* 10, 1255). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 181—182°. Kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, oder durch Kochen mit Natronlauge in Holzgeist und Dinitro-p-Oxybenzoësäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 170° wird (v-)m-Dinitrophenol gebildet. Geht, beim Kochen mit starkem Ammoniak, sofort in Dinitro-p-Amidobenzoësäure über (SALKOWSKI, *A.* 163, 57).

Salze: SALKOWSKI. — $K.C_8H_5N_2O_7 + H_2O$. Gelbe Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.Ā. Feine Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = C_8H_5N_2O_7.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid. (Beim Behandeln von Dinitranissäure mit Alkohol und Salzsäure resultirt Dinitro-p-Oxybenzoësäureäthylester). — Gelbliche Nadeln oder monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 79° (S.).

Dinitroäthoxylbenzoësäure $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz des Aethylesters $Ag.C_9H_7N_2O_7$ und Aethyljodid (SALKOWSKI, *A.* 163, 48). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100°, in Alkohol und Dinitro-p-Amidobenzoësäure.

Bromnitranissäure $C_8H_6BrNO_5 = CH_3O.C_6H_2Br(NO_2)CO_2H$ ($CO_2H:Br:OCH_3:NO_2$ = 1 : 3 : 4 : 5) (?). *Bildung.* Entsteht neben Bromnitroanisol und Bromdinitroanisol, beim Auflösen von 1 Thl. m-Bromanissäure in 6 Thln. rauchender Salpetersäure (BALBIANO, *G.* 14, 241). Man fällt die Lösung mit viel Wasser, behandelt den Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak und bindet die in Lösung gegangene Säure an Baryt. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 182—183°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. — $Na.Ā + 3H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. — $K.Ā + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. — $Ca.Ā_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe, kleine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.Ā_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — Ag.Ā. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{10}BrNO_5 = C_8H_5BrNO_5.C_2H_5$. Glasglänzende, kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 85—86° (BALBIANO, *G.* 14, 245).

Jodnitro-p-Oxybenzoësäure $C_7H_4JNO_5 = OH.C_6H_2J(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Jodiren (mit Jod und Quecksilberoxyd) von Nitro-p-Oxybenzoësäure (WESELSKY, *A.* 174, 110). Citronengelbe Nadeln. $Ba(C_7H_3JNO_5)_2 + 4H_2O$. Morgenrothe, flache Nadeln und Tafeln. — $Ba.C_7H_2JNO_5 + 2H_2O$. Kurze, zinnoberrothe Nadeln.

Amido-p-Oxybenzoësäure $C_7H_7NO_3 + \frac{1}{2}H_2O = OH.C_6H_3(NH_2).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Durch Behandeln der Nitro-p-Oxybenzoësäure (dargestellt durch Nitriren von p-Oxybenzoësäure) mit Zinn und Salzsäure (BARTH, *Z.* 1866, 648). — Nadeln. Das Sulfat krystallisirt in Nadeln; beim Uebergiefsen mit konzentrirter Salpetersäure giebt es eine dunkelkirschrothe Färbung.

Aethylester. Die salzsaure Verbindung $C_9H_{11}NO_3.HCl = C_7H_6NO_3.C_2H_5.HCl$ wird aus Nitro-p-Oxybenzoësäureäthylester mit Zinn und Salzsäure erhalten. Sie krystallisirt in Blättchen (BARTH).

m-Amidoanissäure $C_8H_9NO_3 = CH_3O.C_6H_3(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitranissäure mit alkoholischem Schwefelammonium (ZININ, *A.* 92, 327; CAHOURS, *A.* 109, 21). — Lange, dünne, vierseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 180—181° (PATERNÒ, OLIVERI, *G.* 12, 93). Löslich in 800 Thln. siedenden Wassers, leicht in Alkohol, schwer in Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Baryumoxyd, in CO_2 und Anisidin $C_6H_4(NH_2).OCH_3$ (CAHOURS).

Salze: CAHOURS. — $Ag.C_8H_8NO_3$. Käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser (ZININ). — $C_8H_9NO_3.HCl$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. — $(C_8H_9NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dünne, goldgelbe Nadeln; leicht löslich in heifsem Wasser oder Alkohol. — $C_8H_9NO_3.HJ$. Blättchen oder Nadeln (GRIESS, *A.* 117, 54). — $C_8H_9NO_3.HNO_3$. Prismen. — $(C_8H_9NO_3)_2.H_2SO_4$. Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Eine isomere Amidoanissäure (?) entsteht nach BALBIANO (*G.* 14, 247) beim Behandeln von Bromamidoanissäure mit Zn + HCl. Dieselbe krystallisirt in Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 204—205° und löst sich sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. — Ca.Ā (bei 80°). Krystallisirt schwer. Sehr leicht löslich in Wasser. Das Silbersalz zersetzt sich bei längerem Kochen unter Silberabscheidung. Das Platindoppelsalz bildet kleine, gelbe Prismen, die sich beim Kochen mit Wasser zersetzen.

Methylester $C_9H_{11}NO_3 = C_8H_8NO_3.CH_3$. Prismen, leicht löslich in Alkohol und Aether (C.). — $(C_9H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Röthliche Prismen; leicht löslich in warmem Alkohol.

Aethylester $C_{10}H_{13}NO_3 = C_8H_8NO_3.C_2H_5$. Prismen, leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether (CAHOURS). — $C_{10}H_{13}NO_3.HCl$. — $(C_{10}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Bräunlichrothe Prismen.

Methylamidoanissäure $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_3(NH.CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Methyljodid auf amidoanissaures Kalium (GRIESS, *B.* 5, 1042). — Feine Nadeln. Schmilzt oberhalb 200°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol oder Aether. — $C_9H_{11}NO_3.HCl + H_2O$. Sehr kleine Blättchen.

Dimethylamidoanissäuremethylester $C_{11}H_{15}NO_3 = CH_3O.C_6H_3[N(CH_3)_2].CO_2.CH_3$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Trimethylamidoanissäure (GRIESS, *B.* 6, 588). — Gelbliche Flüssigkeit. Siedep.: 288°. Unlöslich in Wasser.

Trimethylamidoanissäure (Trimethylanisbetaïn) $C_{11}H_{15}NO_3 + 5H_2O = CH_3O.C_6H_3\langle{N(CH_3)_3.OH \atop CO_2H} + 4H_2O$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von Amidoanissäure mit (3 Mol.) Methyljodid und Kalilauge (GRIESS, *B.* 6, 587). — Grofse Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, schwerer in Alkohol. Schmeckt bitter. Geht bei der Destillation in den isomeren Dimethylamidoanissäuremethylester über. — $(C_{11}H_{16}NO_3.Cl)_2.PtCl_4$. Schmale, gelbe Blättchen, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_{16}NO_3.J + H_2O$. Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem.

Anisuraminsäure $C_9H_{10}N_2O_4 = CH_3O.C_6H_3\langle{NH.CO.NH_2 \atop CO_2H}$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurer Amidoanissäure mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 99). — Wird aus den Salzen amorph gefällt; krystallisirt aus kochendem Wasser in Nadeln. Löslich in 2000 Thln. siedenden Wassers. — $Ca(C_9H_9N_2O_4)_2 + 7H_2O$. Nadeln.

Bromamidoanissäure $C_8H_8BrNO_3 = CH_3O.C_6H_2Br(NH_2).CO_2H(CO_2H : Br : OCH_3 : NH_2 = 1:3:4:5)$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Bromnitranissäure mit Schwefelammonium (BALBIANO, *G.* 14, 245). — Nadeln (aus Alkohol von 50%)) Schmilzt unter Bräunung bei 185—187°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Kleine, glänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

$C_8H_8BrNO_3.HCl$. Flache Nadeln. Erweicht, unter Zersetzung, bei 190°. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Verliert beim Kochen mit Wasser die Salzsäure.

p-Oxybenzoëschwefelsäure $C_7H_6SO_6 = OH.SO_2.O.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Kaliumsalz wird durch Erwärmen von p-oxybenzoësaurem Kalium mit $K_2S_2O_7$ erhalten; in den Thierkörper eingeführte p-Oxybenzoësäure erscheint im Harn zum Theil als Alkalisalz der p-Oxybenzoëschwefelsäure (BAUMANN, *B.* 11, 1916). — $K_2.C_7H_4SO_6$. Blättchen und Tafeln. Zersetzt sich erst bei 250°.

Sulfo-p-Oxybenzoësäure $C_7H_6SO_6 + xH_2O = OH.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Zusammenbringen von p-Oxybenzoësäure mit Schwefelsäureanhydrid (KÖLLE, *A.* 164, 150). — Zerfliefsliche Nadeln. Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure $C_7H_6O_4$. Wird von Eisenchlorid blutroth gefärbt. — $K_2.C_7H_4SO_6 + H_2O$. Strohgelbe Nadeln. — $K_3.C_7H_3SO_6 + 2H_2O$. Strohgelbe Tafeln. — $Ba.C_7H_4SO_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen, leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_7H_3SO_6)_2$. Amorphes Pulver. — $Cd.C_7H_4SO_6 + 3H_2O$. Mikroskopische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu.C_7H_4SO_6$ (bei 100°). Dunkelgrünes, amorphes Pulver — $Ag_2.C_7H_4SO_6$. Mikroskopische Krystalle.

Dieselbe (?) Sulfonsäure entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. entwässerter p-Oxybenzoësäure oder p-Oxybenzid mit 5 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (KLEPL, *J. pr.* [2] 28, 196). Beim Verdünnen mit Wasser und Erkaltenlassen krystallisirt die gebildete Sulfonsäure aus. Man bindet sie an Baryt. — Rhombische Tafeln. Wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. — $K.C_7H_5SO_6 + H_2O$. Quadratische Prismen und Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser. Wird daher direkt ausgefällt beim Versetzen der Lösung von p-Oxybenzoësäure in H_2SO_4 mit nicht überschüssiger Kalilauge. — $Ba.C_7H_4SO_6 + 4H_2O$. Stark glänzende, schräg abgeschnittene Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 120—130° $3\frac{1}{2}H_2O$, den Rest noch nicht bei 190°. — $Ag_2.C_7H_4SO_6$. Undeutliche Prismen.

Sulfoanissäure $C_8H_8SO_6 + H_2O = CH_3O.C_6H_3(SO_3H).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Anissäure mit rauchender Schwefelsäure auf 160° (ZERVAS, 103, 338). — Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Spaltet sich, beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 140°, in CO_2 und Anisoldisulfonsäure $CH_3O.C_6H_3(SO_3H)_2$. — $Ba.C_8H_6SO_6 + H_2O$. Leicht lösliche Krystalle. — $Pb.C_8H_6SO_6 + H_2O$. Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, fast unlöslich in Alkohol.

Sulfaminäthoxylbenzoësäure $C_2H_5O.C_6H_3(SO_2.NH_2).CO_2H$. **Anhydrid** $C_9H_9NSO_4 = C_2H_5O.C_6H_3(SO_2.NH).CO$. *Bildung.* Bei 6stündigem Digeriren auf dem Wasserbade von 10 g p-Kresoläthyläther-o-Sulfamid $NH_2.SO_2.C_6H_3(CH_3).OC_2H_5$ mit 2 l Wasser und 20 g $KMnO_4$ (REMSEN, PALMER, *Am.* 8, 227). Man zerstört das überschüssige $KMnO_4$ durch etwas Alkohol, verdunstet die filtrirte Lösung auf 300 ccm und säuert mit HCl an. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht unzersetzt bei 257—258°. — $K.C_9H_8NSO_4$. Lange, seidenglänzende Nadeln. — $Ag.C_9H_8NSO_4$. Feine, glänzende Nadeln.

2. Säuren $C_8H_8O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. **o-Oxy-o-Toluylsäure** (β-m-Homosalicylsäure) $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H(CO_2H:CH_3:OH = 1:2:6)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von o-Brom-o-Toluylsäure mit Kali (JACOBSEN, *B.* 16, 1963). Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 168°. Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löst sich bei 25° in 700 Thln. Wasser. Leicht löslich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°, in CO_2 und m-Kresol. — Das amorphe **Calciumsalz ist in Wasser äufserst leicht löslich.**

2. (v-)m-**Oxy-o-Toluylsäure** (β-o-Homo-m-Oxybenzoësäure) $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ $(CO_2H:CH_3:OH = 1:2:3)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von m-Sulfo-o-Toluylsäure mit Kali (JACOBSEN, *B.* 16, 1963). Beim Behandeln von (v-)m-Amido-o-Toluylsäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 17, 163). — Lange, glasglänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 183°. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, wenig in $CHCl_3$. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In der wässerigen Lösung erzeugt Eisenchlorid einen starken, hellbraunen Niederschlag. Bleibt beim Erhitzen mit koncentrirter HCl auf 200° unverändert. Liefert bei der Destillation mit Kalk o-Kresol (?). — Das in Wasser sehr leicht lösliche Calciumsalz krystallisirt in Krusten.

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester entsteht aus (v-)m-Oxy-o-Toluylsäure, 2 Mol. NaOH und 2 Mol. Methyljodid bei 140° (JACOBSEN). — Sehr lange, feine Nadeln (aus verdünnter, wässeriger Lösung). Schmelzp.: 146°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Liefert mit $KMnO_4$ o-Oxyphtalmethyläthersäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen. Mäfsig leicht löslich in Wasser.

3. (a-)m-**Oxy-o-Toluylsäure** (p-Homo-m-Oxybenzoësäure) $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. $(CO_2H:CH_3:OH = 1:2:5)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von (a-)m-Sulfamin-o-Toluylsäure mit Kali (JACOBSEN, *B.* 14, 41). Beim Behandeln von (a-)m-Amido-o-Toluylsäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 17, 163). — Ziemlich grofse, durchsichtige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 172°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, sehr wenig in $CHCl_3$. Sublimirt unzersetzt. Mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 210—220° unverändert. Giebt mit Eisenchlorid einen hellbraunen Niederschlag. — Das Kupfersalz — hellblaugrüne, rhombische Blättchen — und das Silbersalz sind ziemlich leicht löslich in Wasser.

4. p-**Oxy-o-Toluylsäure** (m-Homo-p-Oxybenzoësäure) $C_8H_8O_3 + \frac{1}{2}H_2O = OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O(CO_2H:CH_3:OH = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Schmelzen des zugehörigen Aldehyds $C_8H_8O_2$ (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 778) oder von p-Sulfamin-o-Toluylsäure (JACOBSEN, *B.* 14, 40) mit Kali. Entsteht, neben wenig o-Oxy-p-Toluylsäure, bei mehrtägigem Erhitzen von m-Kresol mit CCl_4, Aetznatron und etwas Alkohol auf 100° (SCHALL, *B.* 12, 819). Beim Behandeln von p-Amido-o-Toluylsäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 17, 164). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 177—178°. Unlöslich in kaltem Chloroform (Trennung von o-Oxy-p-Toluylsäure). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, in CO_2 und m-Kresol. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle; leicht löslich in Wasser (J.).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Man stellt aus p-Oxytoluylsäure, durch Behandeln mit Natron und Methyljodid, das Dimethylat dar und zerlegt dieses durch Aetzkali (SCHALL, *B.* 12, 825). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 176°.

5. (v-)o-**Oxy-m-Toluylsäure** (β-Kresotinsäure, o-Homosalicylsäure) $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H(CO_2H:OH:CH_3 = 1:2:3)$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Kresol mit

Kohlensäure und Natrium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 623; KEKULÉ, *B.* 7, 1006; IHLE, *J. pr.* [2] 14, 456). Beim Schmelzen der (v-)Sulfamin-m-Toluylsäure $C_6H_3(CO_2H)(SO_2.NH_2)(CH_3)$ mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 11, 902). Entsteht, neben p-Oxy-m-Toluylsäure, beim Erhitzen von o-Kresol mit CCl_4 und Natron (SCHALL, *B.* 12, 818). Beim Behandeln von (v-)o-Amido-m-Toluylsäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 14, 2354). — Lange, flache Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 163—164° (KEKULÉ; SCHALL). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in kaltem Chloroform. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Kohlensäurestrome auf 250° tritt Bildung einer Säure $C_8H_6O_5$ ein. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 210° in CO_2 und o-Kresol gespalten.

6. (a-)o-**Oxy-m-Toluylsäure** (α-Kresotinsäure, p-Homosalicylsäure) $OH.C_6H_3(CH_3)CO_2H(CO_2H : OH : CH_3 = 1 : 2 : 5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Kresol mit Natrium und Kohlensäure (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 622; KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 203; IHLE, *J. pr.* [2] 14, 454); aus p-Kresol mit CCl_4 und Natron (SCHALL, *B.* 12, 821). Beim Schmelzen der Sulfonsäure des gechlorten m-Xylols $C_6H_2Cl(CH_3)_2(SO_3H)$ (VOGT, *B.* 2, 284), der Sulfonsäure des m-Xylols (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 712), des m-Xylenols ($OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$) (JACOBSEN, *B.* 11, 375), der β-Sulfonsäure des m-Xylenols (JACOBSEN, *A.* 195, 283), von (a-)o-Brom-m-Toluylsäure (JACOBSEN, *B.* 14, 2352) oder von (a-)m-Toluyl-o-Sulfonsäure $CH_3.C_6H_3(SO_3H).CO_2H$ (JACOBSEN, *A.* 14, 2356) mit Kali. Beim Behandeln von (a-)o-Amido-m-Toluylsäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 14, 2354; PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 64). — Sehr lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 151°. Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr viel reichlicher in heifsem, leicht löslich in Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 180—185°, in CO_2 und p-Kresol; beim Glühen der Säure mit Kalk wird aber, auffallenderweise, o-Kresol erhalten (JACOBSEN, *B.* 11, 376). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes im Kohlensäurestrome auf 250° entsteht nur etwas p-Kresol, es findet aber weder Addition von CO_2, noch Umlagerung der Oxytoluylsäure statt (IHLE). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Blättchen; leicht löslich in Wasser (JACOBSEN, *B.* 11, 375).

Methylester $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.CH_3$. Flüssig; riecht wie Gaultheriaöl (IHLE).

Aethylester $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit (IHLE).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 67° (SCHALL).

Nitroxytoluylsäure $C_8H_7NO_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von α-Kresotinsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5 (KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 18, 254). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 172°.

7. (s-)m-**Oxy-m-Toluylsäure** ($CO_2H : CH_3 : OH = 1 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Schmelzen von (s-)m-Sulfo-m-Toluylsäure $CH_3.C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)$ mit Kali (JACOBSEN, *B.* 14, 2357). — *Darstellung.* Die rohe m-Sulfotoluylsäure wird an Natron gebunden und das Natriumsalz kurze Zeit mit 3—4 Thln. KOH geschmolzen. Die mit HCl übersättigte, wässerige Lösung der Schmelze destillirt man so lange mit Wasser, bis die meiste gleichzeitig entstandene (a-)o-Oxy-m-Toluylsäure übergegangen ist. Die im Rückstande befindliche m-Oxy-m-Toluylsäure erhitzt man 1 Stunde lang mit koncentrirter Salzsäure auf 210°, um beigemengte o-Oxytoluylsäure und α-Oxyisophtalsäure zu zerstören und bindet sie dann an Kalk. — Ziemlich lange Tafeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 208°. Sublimirt unzersetzt; mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 230° nicht angegriffen. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Dimethylanthrarufin $C_{16}H_{12}O_4$. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und m-Kresol. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Grofse, durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Sr(C_8H_7O_3)_2$. Glänzende Prismen. — Das Baryumsalz ist nicht krystallisirbar. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag; sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = C_8H_7O_3.CH_3$. Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 92—93° (JACOBSEN). Mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig.

Trinitrooxytoluylsäure (Trinitrokresotinsäure, Nitrococcussäure) $C_8H_5N_3O_9 + H_2O = C_6(CO_2H)(NO_2)(CH_3)(NO_2)(OH)(NO_2) + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Cochenille (käuflicher Cochenillecarmin) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (W. DE LA RUE, *A.* 64, 23; LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 100). Beim Erwärmen von s-m-Oxytoluylsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) (KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 18, 253). — Farblose Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 170—180°; verpufft in höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen

mit Wasser auf 180°, in CO_2 und Trinitro-m-Kresol (Schmelzp.: 105—106°). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd, in CO_2 und Trinitrokresolsilber.

Salze: W. DE LA RUE. — $(NH_4)_2.C_8H_3N_3O_9 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. $K_2.\bar{A}$ (bei 100°). Kleine, gelbe Krystalle. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine, gelbe Krystalle. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ag_2.\bar{A}$. Lange, gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

8. **p-Oxy-m-Toluylsäure** (o-Homo-p-Oxybenzoësäure) $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$ ($CO_2H : CH_3 : OH = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Schmelzen des korrespondirenden Aldehydes (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* 11, 777), der Sulfamintoluylsäure ($CO_2H : CH_3 : SO_2.NH_2 = 1:3:4$) (JACOBSEN, *B.* 11, 897; REMSEN, ILES, *Am.* 1, 48, 114), der p-Brom-m-Toluylsäure (JACOBSEN, *B.* 14, 2351) mit Aetzkali. Entsteht, neben (v-)o-Oxy-m-Toluylsäure, aus CCl_4, o-Kresol und Natron (SCHALL, *B.* 12, 819). Beim Behandeln von p-Amido-m-Toluylsäure mit salpetriger Säure (REMSEN, KUHARA, *Am.* 3, 428). — Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 172—173°. Sehr wenig löslich in kaltem Chloroform, leicht in siedendem Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in CS_2 und in kaltem Chloroform. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180—185°, in CO_2 und o-Kresol (ILES, REMSEN). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln, leicht löslich in Wasser (R., J.). — $Ba(C_8H_7O_3)_2 + 3H_2O$ (ILES, REMSEN). — $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (R., J.). — $Cu.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blauer, flockiger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser; krystallisirt aus der heifsen, wässerigen Lösung in dunkelgrünen Prismen (charakteristisches Salz) (R., J.).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 192—193° (SCHALL). Schwer löslich in siedendem Wasser.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_8H_6O_2.CH_3$. Blättchen. Schmelzp.: 67° (SCHALL).

Aethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen des Diazoderivates der p-Amido-m-Toluylsäure mit absolutem Alkohol (BROUN, *Am.* 4, 375). — Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Nitrooxytoluylsäure $C_8H_7NO_5 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(OH).CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : OH : NO_2 = 1:3:4:5$) (?). *Darstellung.* Man kocht je 1 g p-Oxy-m-Toluylsäure mit gewöhnlicher koncentrirter Salpetersäure, bis völlige Lösung eintritt, und fällt dann gleich mit viel Wasser (MAHON, *Am.* 4, 186). — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 86—87° (kor.). Nicht sehr löslich in Wasser, sehr leicht in Aether, äufserst leicht in Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — $Ca(C_8H_6NO_5)_2 + 4H_2O$. Feine, goldgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Wird beim Entwässern orangeroth. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine, orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

9. **o-Oxy-p-Toluylsäure** (γ-Kresotinsäure, m-Homosalicylsäure) $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ ($CO_2H : OH : CH_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Kresol mit CO_2 und Natrium (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 623; BIEDERMANN, PIKE, *B.* 6, 324). Entsteht, neben einer gröfseren Menge (a-)p-Oxy-p-Toluylsäure, beim Behandeln von m-Kresol mit CCl_4 und Natronlauge (SCHALL, *B.* 12, 820). Beim Schmelzen von p-Xylenol ($CH_3 : OH : CH_3 = 1:2:4$) mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 11, 570). — Nadeln (aus Wasser), monokline Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 177° (kor.) (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 889). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170°, in CO_2 und m-Kresol. Das Kaliumsalz bleibt beim Erhitzen im Kohlensäurestrome auf 250° unverändert (IHLE, *J. pr.* [2] 14, 461). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln; leicht löslich in Wasser (ILES, REMSEN, *B.* 11, 462). — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. In Wasser weniger löslich als das Calciumsalz.

Methylester $C_9H_{10}O_3 = OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 236—237° (BIEDERMANN, PIKE). Riecht wie Gaultherialöl.

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Blätter (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 103—104° (SCHALL). Leicht löslich in siedendem Wasser.

Dibromoxytoluylmethyläthersäure $C_9H_8Br_2O_3 = CH_3O.C_6HBr_2(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dibromthymolmethyläther (durch Bromiren von Thymolmethyläther bereitet) (PATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1880, 664). — Schmelzp.: 193—194°.

Nitrooxytoluylmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_2(CH_3)(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Thymolmethyläther (aus natürlichem Thymol bereitet) mit verdünnter Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1879, 519). Bei der Oxydation von p-Xylenolmethyläther (CANZONERI, PATERNÒ, *J.* 1880, 663) oder von Nitrothymolmethyläther (CANZONERI, PATERNÒ, *J.* 1880, 664) mit verdünnter Salpetersäure. — Schmelzp.: 173

bis 175°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. — Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$.

Oxytoluyläthyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ (Schmelzp.: 108 bis 110°) und **Nitrooxytoluyläthyläthersäure** $C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2H$ (Schmelzp.: 161—162°) entstehen bei der Oxydation des Aethyläthers des natürlichen Thymols mit verdünnter Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI).

10. m-**Oxy-p-Toluylsäure** $OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ ($CO_2H : OH : CH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Schmelzen mit Kali von: Sulfo-p-Toluylsäure ($CO_2H : SO_3H : CH_3 = 1:3:4$) (FLESCH, *B.* 6, 481), p-Sulfotoluylsäure (aus p-Toluylsäure und Vitriolöl bei 150° bereitet) (WEINREICH, *B.* 20, 981), m-Chlor- oder m-Brom-p-Toluylsäure (GERICHTEN, *B.* 11, 368), der Sulfamintoluylsäure ($CO_2H : SO_2.NH_2 : CH_3 = 1:3:4$) (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1433). Aus m-Nitro-p-Toluylsäure durch Austausch der Nitrogruppe gegen OH (FITTICA, *B.* 7, 927; GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 705). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 206—207° (kor.) (GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 1587). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol und Ligroïn, unlöslich in Chloroform. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bleibt beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 270° unverändert. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und o-Kresol (GERICHTEN, RÖSSLER). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 4H_2O$ (GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 1587). — Pb.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$ (G., R.). Diamantglänzende Naderdrusen (charakteristisches Salz). Hält nur $1^1/_2H_2O$ (HALL, REMSEN).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = OH.C_6H_3(CH_3).CO_2.C_2H_5$. Wavellitartige Drusen. Schmelzp.: 74—75° (GERICHTEN, RÖSSLER, *B.* 11, 1587).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Bei der Oxydation von p-Xylenolmethyläther mit verdünnter Salpetersäure (CANZONERI, *J.* 1880, 663). — Nadeln. Schmelzp.: 156°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (GERICHTEN, RÖSSLER). — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. Nadeln (G., R.).

Nitrooxytoluylsäure $C_8H_7NO_5 = OH.C_6H_2(NO_2)(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln der m-Amido-p-Toluylsäure mit salpetriger Säure (AHRENS, *Z.* 1869, 105). — Sehr lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 187—188°. Löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_6NO_5)_2 + 7H_2O$ (über H_2SO_4). Fast zinnoberroth. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

11. o-**Oxyphenylessigsäure** $OH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Oxymandelsäure $OH.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$ mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (BAEYER, FRITSCH, *B.* 17, 974). Man verdünnt die erhaltene und vom Jod befreite Lösung mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird in das Anhydrid umgewandelt. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 137°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Geht bei der Destillation in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_8H_6O_2$. Rautenförmige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 49°; Siedep.: 236—238° (BAEYER, FRITSCH). Wird durch Wasser langsam in die Säure umgewandelt.

12. m-**Oxyphenylessigsäure** $OH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer sauren Lösung von m-Amido-α-Toluylsäure $NH_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ mit (1 Mol.) Natriumnitrit; durch Erhitzen des entsprechenden Nitrils mit konc. HCl (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 507). Die freie Säure wird der Lösung durch Aether entzogen. — Feine Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 129°. Aeufserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. In der wässerigen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine violette, bald verblassende Farbe.

Nitril $C_8H_7NO = OH.C_6H_4.CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von m-Amidobenzylcyanid in verdünnter HCl mit (1 Mol.) $NaNO_2$ (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 506). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 52—53°. Leicht löslich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

13. p-**Oxyphenylessigsäure** $OH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Menschenharn (aus 25 l Harn wurde $^1/_2$ g Säure erhalten) (BAUMANN, *B.* 13, 280). In einem jauchigen, pleuritischen Exsudat (BRIEGER, *H.* 5, 367). Im Harn von Kaninchen, die mit Tyrosin gefüttert wurden (BLENDERMANN, *H.* 6, 258). — *Bildung.* Bei der Fäulniss von Wolle, in Gegenwart von etwas Soda und von faulender Fleischflüssigkeit (E. u. H. SALKOWSKI, *B.* 12, 650). Beim Behandeln von p-Amidophenylessigsäure $NH_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ mit salpetriger Säure (H. SALKOWSKI, *B.* 12, 1438). — Prismatische, flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148° (H. SALKOWSKI). Unzersetzt flüchtig. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine schwach violette Färbung, die sich sofort in ein schmutziges Graugrün umwandelt.

Zerfällt, beim Glühen mit Kalk und ebenso bei der Fäulniss, in CO_2 und p-Kresol. Oxyphenylessigsäure, einem Hunde innerlich eingegeben, geht zuweilen als Oxyphenacetursäure in den Harn über (E. u. H. SALKOWSKI, *H.* 7, 171). Diese Säure krystallisirt, schmilzt bei 153°, löst sich in heifsem Wasser und Aether, zerfällt beim Kochen mit HCl in Glycin und p-Oxyphenylessigsäure. — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 4H_2O$. Tafeln (S.). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 130°). Feine Nadeln (BAUMANN). — $Pb.\bar{A}_2$. Scheidet sich aus kochenden Lösungen in Körnern ab; krystallisirt bei längerem Stehen mit $3H_2O$ (S.). — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Nadeln (H. u. E. S.).

Der **Aethylester** ist flüssig (H. SALKOWSKI).

Nitril $C_8H_7NO = OH.C_6H_4.CH_2.CN$. *Bildung.* Beim Behandeln einer sauren Lösung von p-Amidobenzylcyanid (durch Reduktion von p-Nitrobenzylcyanid bereitet) mit (1 Mol.) Natriumnitrit (H. SALKOWSKI, *B.* 17, 506). — Grofse, glänzende Tafeln (aus kalter, wässeriger Lösung). Schmelzp.: 69—70°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Methoxylphenylessigsäure $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Behandeln von Anisylchlorid $CH_3O.C_6H_4.CH_2Cl$ mit KCN (CANNIZZARO, *A.* 117, 243). — Die freie Säure krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzp.: 85—86°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und Aether. — $Ag.C_9H_9O_3$. Niederschlag, etwas löslich in siedendem Wasser.

Aethoxylphenylessigsäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. Dünne Blättchen. Schmelzp.: 88° (H. SALKOWSKI). Unlöslich in kaltem Wasser.

Methoxylphenylamidoessigsäure $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Wird durch Zerlegen des Nitrils mit Alkohol und verdünnter Salzsäure erhalten (TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1979). Die Zerlegung wird ganz wie bei der Darstellung der p-Methoxylmandelsäure $CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$ vorgenommen. — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Sublimirt bei 225°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem; fast unlöslich in Alkohol und Aether — Bildet mit HCl eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. — $Cu(C_9H_{10}NO_3)_2$. Hellblauer, amorpher Niederschlag.

Nitril $C_9H_{10}N_2O = CH_3O.C_6H_4.CH(NH_2).CN$. *Bildung.* Bei 8stündigem Digeriren von p-Methoxylmandelsäurenitril (Anisaldehydhydrocyanid) mit (1 Mol.) alkoholischem Ammoniak bei 60—80° (T., K.). — Oel.

14. **Säure $C_8H_8O_3$ aus weifsem Senfsamen** (o-Oxyphenylessigsäure?). Das im weifsen Senfsamen vorkommende Sinalbin giebt mit Silberlösung einen Niederschlag, bei dessen Zersetzung durch Schwefelwasserstoff Schwefel, saures schwefelsaures Sinapin und das Nitril der Säure $C_8H_8O_3$ resultiren. Aether entzieht dem Reaktionsprodukte das Nitril. Durch Kochen mit Kalilauge zerfällt das Nitril in NH_3 und die Säure $C_8H_8O_3$ (WILL, LAUBENHEIMER, *A.* 199, 155). — Lange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 144,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid erst gelblich, dann gelbbraun und zuletzt schwarz gefärbt. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und o-Kresol (?). — $Ca(C_8H_7O_3)_2 + 4H_2O$. Lange Prismen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Trikline Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Sehr schwer löslicher Niederschlag.

Nitril $C_8H_7NO = C_7H_7O.CN$. Tafeln oder Blättchen (aus Wasser), monokline Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 69° (WILL, LAUBENHEIMER). Schwer löslich in kaltem Wasser oder Benzol, leicht in heifsem Wasser und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung.

B. Alkoholsäuren. 1. **o-Oxymethylbenzoësäure** (Benzol-o-Alkoholsäure) $OH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen des Anhydrides (Phtalid) in kochender Natronlauge (HESSERT, *B.* 10, 1446). — Pulver. Schmilzt bei 118°, dabei in Anhydrid übergehend. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Wasser in Anhydrid über. Die Salze sind alle in Wasser löslich; das Bleisalz wird von Wasser zersetzt. — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. — $Ag.C_8H_7O_3$. Kleine Oktaëder.

Anhydrid (Phtalid) $C_8H_6O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phtalylchlorid $C_6H_4(COCl)_2$ mit Zink und Salzsäure (KOLBE, WISCHIN, *Z.* 1866, 315). Beim Kochen von ω_2-Dichlor-o-Xylol $o\text{-}C_6H_4(CH_2Cl)_2$ mit Bleinitratlösung (RAYMANN, *B.* 10, 1180. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Behandeln von Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Essigsäure (WISLICENUS, *B.* 17, 2181). Beim Erwärmen von Nitro-

sophtalimidin S. 994) mit verdünnter Natronlauge (GRAEBE, *B.* 17, 2599). (Darstellung von Phtalid.) Beim Erhitzen von Phtalidcarbonsäure oberhalb 180° (SCHERKS, *B.* 18, 382). Beim Ueberleiten von Bromdampf bei 140° über o-Toluylsäure (HJELT, *B.* 19, 412). $C_8H_8O_2 + Br_2 = C_8H_6O_2 + 2HBr$. — *Darstellung.* Man löst je 8—10 g Phtalylchlorid in 400 ccm Aether, giebt viel Zink und dann, unter Abkühlen, allmählich Salzsäure (1 Thl. konc. Säure, 3 Thle. H_2O) hinzu. Nach 12 Stunden destillirt man die abgehobene Aetherschicht ab, lässt den Rückstand einige Zeit mit Wasser stehen, fügt dann Ammoniumcarbonat hinzu, bis der Niederschlag von $ZnCO_3$ sich gelöst hat, und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt (HESSERT, *B.* 10, 1445). — Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 73° (H.). Siedep.: 281,5° bei 750 mm (WISLICENUS); 290° (i. D.) (GRAEBE). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird durch alkalische Chamäleonlösung sehr leicht zu Phtalsäure oxydirt (BAEYER, *B.* 10, 124). Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit (HESSERT, *B.* 11, 238). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht o-Toluylsäure $C_8H_8O_2$ (HESSERT, *B.* 11, 238). Mit Natriumamalgam entstehen Hydrophtalid und Phtalylpinakon. Liefert, beim Erhitzen mit NH_3 Phtalimidin C_8H_7NO (s. S. 994). Mit Anilin verbindet sich Phtalid zu Phtalidanil. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid oder mit Thiophtalsäureanhydrid entsteht Diphtalyl $C_{16}H_8O_4$ (s. Phtalsäure). Ebenso erhält man aus a-Oxyphtalsäure und Phtalid Oxydiphtalyl. Aus Tetrachlorphtalid und Phtalsäureanhydrid entsteht in gleicher Weise Tetrachlordiphtalyl. Aus Phtalid und Phtalimid (oder Phtalimidin) resultirt Diphtalylimid. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin, liefert aber mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_8H_6O.N_2H.C_6H_5$. Verbindet sich mit Cyankalium zu benzylcyanid-α-carbonsaurem Kalium $CN.CH_2.C_6H_4.CO_2K$. Alkoholisches Schwefelammonium wirkt erst bei 240° ein und erzeugt einen schwer löslichen, krystallisirten Körper, der bei 260° nicht schmilzt. Chlor wirkt sehr schwer ein; sehr lebhaft reagirt aber PCl_5 und erzeugt das Chlorid $C_8H_4Cl_4O$. Mit Brom entsteht bei 140° Bromphtalid $C_6H_4.C_2HBrO_2$. Beim Vermischen einer Lösung von Phtalid in absolutem Aether mit der Lösung von Oxaläther und alkoholfreiem Natriumäthylat in absolutem Aether scheidet sich das Natriumsalz einer Säure $C_{12}H_{10}O_5$ aus, die aus Alkohol in Nadeln krystallisirt und bei 121 bis 122° schmilzt (W. WISLICENUS, *B.* 20, 2062).

Dichlorphtalid $C_8H_4Cl_2O_2$. a. m-Derivat $C_6H_2Cl_2\left\langle{CH_2 \atop CO}\right\rangle O$ (CO:Cl:Cl = 1:2:4). *Bildung.* Entsteht, neben Dichlornaphtochinon, beim Behandeln von p-Dichlornaphtalin (Schmelzp.: 68°) mit CrO_3 und Essigsäure (GUARESCHI, *B.* 19, 1155). Das wässerige Filtrat von der Darstellung des Dichlornaphtochinons wird abgedampft und der Rückstand wiederholt in Wasser gelöst und zur Trockne verdampft. Die beim jedesmaligen Lösen in Wasser zurückbleibende Substanz kocht man mit Natronlauge und fällt die Lösung durch HCl. — Kurze Säulen oder flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°. Sublimirbar. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in NH_3 und Soda, löslich in Kali. Sehr beständig. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin.

b. Derivat $C_6H_2Cl_2\left\langle{CH_2 \atop CO}\right\rangle O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlorphtalsäurechlorid $C_6H_2Cl_2\left\langle{CCl_2 \atop CO}\right\rangle O$ mit Sn und HCl (ROYER, *A.* 238, 355). Lässt sich leichter darstellen durch Behandeln von Nitrosodichlorphtalimidin mit Alkalien (ROYER). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

Tetrachlorphtalid $C_8H_2Cl_4O_2 = C_6Cl_4\left\langle{CH_2 \atop CO}\right\rangle O$. *Bildung.* Bein Eintragen von 1½ Thln. Zinkstaub in eine siedende Lösung von 1 Thl. Tetrachlorphtalsäureanhydrid in 10 Thln. Eisessig (GRAEBE, *A.* 238, 330). Entsteht auch beim Erhitzen von Tetrachlorphtalsäure mit HJ und Phosphor auf 230° (GRAEBE). — Krystalle. Schmelzp.: 208,5°. Kaum löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, ziemlich reichlich in heifsem Toluol. Unlöslich in NH_3 und Soda. Löst sich langsam in kochender Natronlauge.

Bromphtalid $C_8H_5BrO_2$. a. Derivat $C_6H_3Br.C_2H_2O_2$ (CO : CH_2 : Br = 1 : 2 : 6). *Bildung.* Entsteht, neben zwei Bromtoluylsäuren, beim Erhitzen von o-Toluylsäure mit Brom und Wasser auf 140° (RACINE, *A.* 239, 76). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 98—100°. Sublimirt leicht. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von verdünntem HNO_3 zu v-Bromphtalsäure oxydirt.

b. ω-Derivat $C_6H_4\left\langle{CHBr \atop CO}\right\rangle O$. *Bildung.* Beim Ueberleiten (in einem Strom von trockener Kohlensäure) von (2 At.) Bromdämpfen bei 140° über Phtalid (RACINE, *A.* 239, 79). — Kleine Würfel oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 85—86°. Destillirt

unzersetzt. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Wird durch $KMnO_4$ in Phtalsäure verwandelt. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol entsteht der Aether $C_6H_4<\frac{CH.OC_2H_5}{CO.O}$ und beim Erhitzen mit Wasser Phtalaldehydsäure $CHO.C_6H_4.CO_2H$ neben deren Anhydrid $C_{16}H_{10}O_5$.

Dibromphtalid (?) $C_8H_4Br_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Dibrom-a-Naphtochinon, beim Behandeln von (1,4) Dibromnaphtalin mit CrO_3 und Eisessig (GUARESCHI, *A.* 222, 282). — *Darstellung.* Siehe p-Dibrom-α-Naphtochinon. Das Filtrat vom gefällten Dibromnaphtochinon wird verdunstet, der Rückstand mit wenig Wasser behandelt und das Ungelöste mit Natronlauge gekocht. Man fällt die alkalische Lösung mit HCl und krystallisirt aus Alkohol um. Entsteht auch bei der Oxydation von α-Tetrabromnaphtalin (Schmelzp.: 175°) mit CrO_3 und Essigsäure (GUARESCHI, *G.* 16, 151). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser und in Soda, leicht in kochendem Alkohol. 1 Thl. löst sich bei 15° in 360—380 Thln. Alkohol (von 94%). Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit Phenol und H_2SO_4 keinen Farbstoff, wie das Anhydrid $C_8H_2Br_2O_3$ der Dibromphtalsäure.

Chlorbromphtalid $C_8H_4ClBrO_2 = C_6H_2ClBr<\frac{CH_2}{CO}>O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Chlorbromnaphtalin (Schmelzp.: 66—67°) mit CrO_3 und Essigsäure (BIGINELLI, *B.* 19, 1154). — Schmelzp.: 179°.

Nitrophtalid s. Nitroxymethylbenzoësäure (s. S. 995).

Oxyphtalid $C_8H_6O_3 = OH.C_6H_3<\frac{CH_2}{CO}>O$. *Bildung.* Man bereitet a-Oxyphtalimid durch Einleiten von NH_3 in geschmolzene a-Oxyphtalsäure, reducirt dasselbe mit Sn und HCl, fällt das gelöste Zinn durch Zink und giebt dann $NaNO_2$ hinzu. Die hierbei ausfallende Nitrosoverbindung erwärmt man mit Natronlauge und fällt dann mit HCl (RÉE, *A.* 233, 235). — Kleine Nadeln. Erweicht bei 210° und schmilzt bei 222°. Sublimirt unzersetzt. Löslich in viel heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Reduktionsprodukte des Phtalids. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine (durch Essigsäure oder H_2SO_4) sauer gehaltene Lösung von Phtalid in wässrigem Alkohol entstehen Phtalylpinakon und Hydrophtalid, die sich durch ihre sehr ungleiche Löslichkeit in Alkohol trennen lassen (HESSERT, *B.* 10, 1448).

a. **Hydrophtalid** $C_8H_8O_2 = C_6H_4<\frac{CH_2}{CH(OH)}>O$. Syrup; sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln aufser Wasser. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phtalsäure.

b. **Phtalylpinakon** $C_{16}H_{18}O_4 = \frac{OH.CH_2.C_6H_4.CH(OH)}{OH.CH_2.C_6H_4.CH(OH)}$ (?). Nadeln. Schmelzp.: 197°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phtalsäure und Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$.

Phtalimidin $C_8H_7NO = C_6H_4<\frac{CH_2}{CO}>NH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phtalimid mit Sn + HCl; beim Erhitzen von Phtalid im Ammoniakstrome (GRAEBE, *B.* 17, 2598). — Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 150°; Siedep.: 337° (i. D.) bei 730 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Wasser. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub o-Xylol.

Nitrosophtalimidin $C_8H_6N_2O_2 = C_8H_6NO(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Phtalimidin mit $NaNO_2$ (GRAEBE, *B.* 17, 2599). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 156°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem Alkohol. Wird durch Erwärmen mit Salzsäure oder durch Reduktion in Phtalimidin zurück verwandelt. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entsteht Phtalid, resp. Oxymethylbenzoësäure.

Pseudophtalimidin C_8H_7NO. *Bildung.* Das Amid der ω-Chlor-o-Toluylsäure wandelt sich, bei ½ stündigem Erhitzen auf 150—160°, in salzsaures Pseudophtalimidin um (GABRIEL, *B.* 20, 2234). $CH_2Cl.C_6H_4.CO.NH_2 = C_8H_7NO.HCl$. — Flüssig. Nicht flüchtig. Beim Behandeln mit $PCl_5 + POCl_3$ entsteht o-Chlorbenzylcyanid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird Phtalid gebildet. — $(C_8H_7NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe, flache, spitze Nadeln. — Pikrat $C_8H_7NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt gegen 220°.

Dichlorphtalimidin $C_8H_5Cl_2NO = C_6H_2Cl_2<\frac{CH_2}{CO}>NH$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Dichlorphtalimid $C_6H_2Cl_2(CO)_2.NH$ mit Sn und HCl (ROYER, *A.* 238, 356).

— Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 210°. Liefert ein Nitrosoderivat, aus welchem HCl Dichlorphtalimidin regenerirt. — Schwache Base.

Phtalidanil (Phenylphtalidin, Phenylphtalimidin) $C_{14}H_{11}NO = C_6H_4\langle{CH_2 \atop CO}\rangle N.C_6H_5$. *Bildung.* Man erhitzt Phtalid mit Anilin auf 200—220° (HESSERT, *B.* 10, 1450). Das Phenylhydrazinderivat $C_{14}H_{10}N_2O$ der Phtalaldehydsäure $C_8H_6O_3$ zerfällt, beim Erwärmen mit Sn und HCl, in NH_3 und Phtalidanil (RACINE, *A.* 239, 87). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol), Schmelzp.: 160°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Aether, leicht in $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Kochen mit koncentrirten Alkalien oder Säuren nicht zerlegt. Wird von CrO_3 und Essigsäure zu Phtalanil $C_6H_4.C_2O_2.NC_6H_5$ und von $KMnO_4$ langsam zu Phtalanilsäure oxydirt (HESSERT, *B.* 11, 239).

Chloride $C_8H_4Cl_4O$. a. α-Chlorid. *Bildung.* Beim Behandeln von Phtalid mit (3 Mol.) PCl_5 (GERICHTEN, *B.* 13, 417). — Monokline Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 88°; siedet unter schwacher Zersetzung bei 275°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit wässeriger Kalilauge, leichter durch alkoholische, sehr leicht beim Erwärmen mit Vitriolöl, hierbei Phtalsäure bildend. $C_8H_4Cl_4O + 3H_2O = C_8H_6O_4 + 4HCl$. Phenol erzeugt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Phtalsäurephenylester. Liefert mit Anilin das Anilid $C_8H_4O(N.C_6H_5)_2$.

b. β-Chlorid. *Bildung.* Entsteht, neben dem α-Chlorid, beim Erhitzen gleicher Moleküle Phtalsäurechlorid und PCl_5 auf 210—220° (GERICHTEN, *B.* 13, 419). Wird leichter erhalten durch 15stündiges Erhitzen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. PCl_5 auf 245° (CLAUS, HOCH, *B.* 19, 1188). Hierbei entsteht nur β-Chlorid (CL., H.). Nach dem Abdestilliren des $POCl_3$ im Kohlensäurestrome und Lösen des Rückstandes in Ligroïn, krystallisirt zunächst α- und dann β-Chlorid. — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 47°. Siedet unter schwacher Zersetzung bei 262°. Verhält sich gegen wässerige Kalilauge, Vitriolöl, Phenol und Anilin wie das α-Chlorid.

Anilid $C_{20}H_{14}N_2O = C_6H_4\langle{C(N.C_6H_5) \atop CO}\rangle N(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von α- oder β-Chlorid $C_8H_4Cl_4O$ mit Anilin (GERICHTEN). — Gelbe, glänzende Schüppchen (aus heißem Alkohol). Schmelzp.: 152—153°. Löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$ und Aether, schwerer in Ligroïn, unlöslich in Wasser. Löslich in koncentrirter Salzsäure und Eisessig und daraus durch Wasser fällbar. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 200° in Anilin und Phtalsäure.

Nitrooxymethylbenzoësäuren $C_8H_7NO_5 = OH.CH_2.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. v-Nitrosäure ($CO_2H:CH_2:NO_2 = 1:2:3$ oder 6). **Anhydrid** $C_8H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitrophtalsäure, beim Behandeln von α-Nitronaphtalin mit CrO_3 und Essigsäure (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 219). — Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 135°. Wenig löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem, leicht in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig. Unlöslich in Soda, löslich in Alkalien. Wird von CrO_3 (und Essigsäure) sehr langsam in v-Nitrophtalsäure übergeführt. Ebenso durch Erhitzen mit verdünntem HNO_3, im Rohr (HÖNIG, *B.* 18, 345).

b. p-Nitrosäure ($CO_2H:CH:NO_2 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Auflösen des Anhydrids dieser Säure (s. u.) in Kalilauge (HÖNIG, *B.* 18, 3451). Man fällt mit H_2SO_4, löst die Säure in Aether und fällt mit $CHCl_3$. — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, zerfließlich in Aether. Beim Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes entsteht das Anhydrid. Auch beim Behandeln des Silbersalzes mit C_2H_5J entsteht das Anhydrid und kein Ester. — AgA. Nadeln (aus Wasser).

Anhydrid (p-Nitrophtalid) $C_8H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)\langle{CH_2 \atop CO}\rangle O$. *Bildung.* Man gießt, allmählich und unter Abkühlen, in die Lösung von 20 g Phtalimidin in 200 g Vitriolöl die Lösung von (etwas mehr als 1 Mol.) Salpeter in 80 g Vitriolöl (HÖNIG, *B.* 18, 3447). Man lässt einige Stunden stehen und fällt dann mit Wasser. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Unlöslich in kaltem Wasser, Soda und NH_3; ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in heißem $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. Wird von verdünntem HNO_3 bei 140° zu a-Nitrophtalsäure oxydirt. Mit Sn und HCl entsteht Amidophtalid. HJ erzeugt bei 200° p-Amido-oToluylsäure.

p-Amidooxymethylbenzoësäure $C_8H_9NO_3 = OH.CH_2.C_6H_3(NH_2).CO_2H$ ($CO_2H : CH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Auflösen des Anhydrids dieser Säure (s. S. 996) in heißer Kalilauge (HÖNIG, *B.* 18, 3452). — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 120°). Schwarzgrüner Niederschlag.

Anhydrid (p-Amidophtalid) $C_8H_7NO_2 = C_6H_3(NH_2)\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Man giefst allmählich 3 ccm rauchender Salzsäure in ein warmes Gemisch aus 10 g p-Nitrophtalid, 10 g Sn und 30 ccm Alkohol (Hönig, *B.* 18, 3448). — Kurze Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 178°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas leichter in $CHCl_3$. — $(C_8H_7NO_2.HCl)_2$. $PtCl_4$ (bei 110°). Niederschlag, aus mikroskopischen Rhomboëdern bestehend.

Amidophtalid $C_8H_7NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CH(NH_2)}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Bromphtalid $C_6H_4\langle{}^{CHBr}_{CO}\rangle O$ in Aether oder Benzol (Racine, *A.* 239, 91). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 167° unter Zersetzung. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Alkalien.

Phtalidsulfonsäure $C_8H_6SO_5 = SO_3H.C_6H_3\langle{}^{CO}_{CH_2}\rangle O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phtalid mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Hönig, *B*, 18, 3453). — Zerfliefsliche, lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und $CHCl_3$. Liefert, beim Schmelzen mit Natron, Phtalsäure. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 180°). Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Grofse, lichtblaue, glänzende Prismen.

2. **p-Oxymethylbenzoësäure** $OH.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von ω-Brom-p-Toluylsäure $CH_2Br.C_6H_4.CO_2H$ mit Barytwasser (Kekulé, Dittmar, *A.* 162, 342). Beim Behandeln von Terephtalaldehyd $C_6H_4(CHO)_2$ mit koncentrirter Natronlauge (Löw, *A.* 231, 373). — Kleine Blättchen oder platte Nadeln. Schmelzp.: 181° (L.). Sublimirt in Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether und in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$.

3. **Phenylglykolsäuren** (Mandelsäuren) $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$. a. Paramandelsäure. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzaldehyd und Blausäure (rohes Bittermandelöl) mit Salzsäure (Winckler, *A.* 18, 310). $C_7H_6O + CNH + 2H_2O + HCl = C_8H_8O_3 + NH_4Cl$. Beim Kochen von Phenylchloressigsäure $C_6H_5.CHCl.CO_2H$ mit Alkalien (Spiegel, *B.* 14, 239). Beim Erwärmen von Dibromacetophenon mit verdünnter (1:20) Kalilauge (Engler, Wöhrle, *B.* 20, 2202). $C_6H_5.CO.CHBr_2 + 3KHO = C_8H_7O_3.K + 2KBr + H_2O$. — *Darstellung.* Man mischt (in einem Kolben) 100 g Benzaldehyd mit $3^1/_2$ l Wasser, 200 g rauchender Salzsäure und 3—4 mal mehr Blausäure, als die theoretische Menge beträgt. Das Gemenge wird 35—40 Stunden lang zum Kochen erhitzt und dann eingedampft, zunächst auf freiem Feuer und dann auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird nöthigenfalls noch einmal mit starker Salzsäure zur Trockne verdunstet, dann mit Aether ausgezogen und die in den Aether übergegangene Mandelsäure aus Wasser umkrystallisirt (Wallach, *A.* 193, 38; vgl. Luginin, Naquet, *A.* 139, 299; Müller, *B.* 4, 980). — Grofse rhombische Krystalle. Schmelzp.: 118° (Claisen, *B.* 10, 847). Spec. Gew. = 1,361 bei 4° (Schröder, *B.* 12, 1612). Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *J. pr.* [2] 32, 356. Leicht löslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 15,97 Thle. Säure (Lewkowitsch, B. 16, 1566). Lösungswärme in Wasser = — 3,1 Cal.; Neutralisationswärme durch Natron = 13,86 Cal. (Berthelot, *A. ch.* [6] 7, 185). Liefert bei der trockenen Destillation und durch Behandeln mit Oxydationsmitteln (Salpetersäure, Kochen mit Braunstein und Wasser) Bittermandelöl (Liebig, *A.* 18, 321). Geht, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ über. Durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120—130° wird Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ gebildet. Ebenso entsteht mit rauchender Salzsäure, bei 140°, Phenylchloressigsäure. Mandelsäure, einem Hunde eingegeben, geht gröfstentheils unverändert in den Harn über (Schotten, *H.* 8, 68). — Das Baryumsalz bildet kleine Säulen (Winckler). Löslich in 6,17 Thln. kochendem Wasser und in 12,3 Thln. Wasser von 24° (Zinin, *Z.* 1868, 710). — $Cu(C_8H_7O_3)_2$ (bei 100°) (Liebig, *A.* 18, 320). — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag; löst sich in viel kochendem Wasser und krystallisirt daraus in langen, rhombischen Tafeln (Zinin).

Paramandelsäure ist eine Verbindung von Rechts- und Linksmandelsäure (Lewkowitsch, *B.* 16, 1565, 2722). Aus einer Lösung von paramandelsaurem Cinchonin krystallisirt erst das Salz der Rechts- und dann das (in Wasser viel löslichere) Salz der Linksmandelsäure. Aus einer Lösung von paramandelsaurem Ammoniak wird durch Penicillium glaucum Rechtsmandelsäure abgeschieden und Linksmandelsäure verbrannt, während Saccharomyces ellipsoïdeus daraus Linksmandelsäure abscheidet und Rechtsmandelsäure verbraucht. Durch Vermischen von Rechts- und Linksmandelsäure resultirt Paramandelsäure. Durch 30stündiges Erhitzen im Rohr auf 160° wandeln sich Links- und Rechtsmandelsäure in Paramandelsäure um (Lewkowitsch, *B.* 16, 2721).

Methylester $C_9H_{10}O_3 = C_8H_7O_3.CH_3$. Kleine Blättchen (aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn) Schmelzp.: 47—48° (ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 636).

Aethylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_8H_7O_3.C_2H_5$. Krystallinisch. Schmelzp.: 75° (NAQUET, LUGININ, *A.* 139, 301). Nach Jasmin riechendes Oel, das im Kältegemisch erstarrt und bei 253—255° siedet (C. BEYER, *J. pr.* [2] 31, 389).

Methyläthersäure $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5.CH(OCH_3).CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Phenylchloressigsäuremethylester $C_6H_5.CHCl.CO_2.CH_3$ mit Natriummethylat (R. MEYER, BONER, *A.* 220, 44). — Scheidet sich aus den Salzen als allmählich erstarrendes Oel aus. Dicke Tafeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71—72°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, viel schwerer in Wasser und Ligroïn. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ kleine Mengen von Benzoylameisensäure. Die löslichen Salze werden durch $HgCl_2$ und $FeSO_4$ nicht gefällt; mit $Hg_2(NO_3)_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$ und $FeCl_3$ geben sie aber Niederschläge, die in kochendem Wasser schmelzen. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Feine Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — $Ca.\bar{A}_2$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellblauer Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. Schwach riechendes Oel. Siedep.: 246° (kor.) (M., B.).

Aethyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(OC_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit alkoholischem Kali (KÖRNER, RADZISZEWSKI, *Z.* 1868, 143). — Zähe, durchsichtige Masse. Die Salze sind fast alle amorph. — Das Baryumsalz trocknet im Vakuum in ein Gummi aus; leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein sehr schwer löslicher Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$. Pulveriger Niederschlag.

Phenyläthersäure $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH(OC_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Phenylchloressigsäuremethylester mit Phenolkalium (R. MEYER, BONER, *A.* 219, 51). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 108°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine sehr kleine Menge Benzoylameisensäure. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Benzaldehyd und Pikrinsäure. — Die löslichen Salze geben mit $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $FeCl_3$ und $FeSO_4$ Niederschläge, die in heifsem Wasser schmelzen. Der Niederschlag durch $FeSO_4$ ist weifs. $Na.C_{14}H_{11}O_3 + 3H_2O$. Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellgrüner Niederschlag. Zersetzt sich bei 105°. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Acetmandelsäureäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_6H_5.CH(C_2H_3O_2).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Zusammenbringen von Mandelsäure mit Acetylchlorid und dann mit Alkohol (NAQUET, LUGININ, *A.* 139, 302). — Feine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 73,5—74°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Mandelsäureamid $C_8H_9NO_2 = C_6H_5.CH(OH).CO.NH_2$. *Bildung.* Durch mehrstündiges Zusammenstehen von Mandelsäurenitril mit rauchender Salzsäure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1967). Die Verbindung $C_{15}H_{13}NO_2$ (s. Bittermandelöl), gebildet durch Behandeln von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure, zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Bittermandelöl und Mandelsäureamid (ZININ, *Z.* 1868, 710). $C_{15}H_{13}NO_2 + H_2O = C_7H_6O + C_8H_9NO_2$. Salzsaurer Phenyloxyacetimidoäther (S. 998) zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Mandelsäureamid (C. BEYER, *J. pr.* [2] 31, 385) $C_6H_5.CH(OH).C(NH).OC_2H_5.HCl = C_8H_9NO_2 + C_2H_5Cl$. — Tafeln. Schmelzp.: 131°. (Z.) 132° (BEYER); Nicht ganz unzersetzt flüchtig. 1 Thl. löst sich in 33,7 Thln. Wasser von 24°; löslich in 1 Thl. kochendem Alkohol (von 93%) (Z.). Wenig löslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser, in NH_3 und Mandelsäure; ebenso sehr leicht durch Salzsäure.

Mandelsäurenitril $C_8H_7NO = C_7H_6O.CNH = C_6H_5.CH(OH).CN$. *Bildung.* Beim Verdampfen einer Mischung von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit Salzsäure unter 100° (VÖLKEL, *A.* 52, 361). — *Darstellung.* Man übergiefst etwas mehr als 1 Mol. mit Wasser angefeuchtetes, reines Cyankalium mit Bittermandelöl und giebt allmählich (1 Mol.) rauchende Salzsäure hinzu (SPIEGEL, *B.* 14, 239). — Gelbes Oel. Spec. Gew. = 1,124. Erstarrt bei — 10° (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1967). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 170° in Blausäure und Bittermandelöl und beim Abdampfen mit Salzsäure in Salmiak und Mandelsäure. Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, Phenylchloressigsäure $C_8H_7ClO_2$. Verbindet sich mit (1 Mol.) NH_3, in der Kälte, zu Phenylamidoessigsäurenitril $C_6H_5.CH(NH_2).CN$. Verbindet sich mit Methylamin zum Nitril der Phenylmethylamidoessigsäure. Liefert mit Alkohol und HCl Phenyloxyacetimidoäther $C_6H_5.CH(OH).C(NH).OC_2H_5.HCl$ (s. S. 998).

Phenyloxyacetimidoäthyläther $C_{10}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH(OH).C(NH).OC_2H_5$. *Bildung.* Man übergiefst mit Wasser befeuchtetes KCN (1 Mol.) mit der ätherischen Lösung von (1 Mol.) Benzaldehyd, tröpfelt (1 Mol.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,15), unter Abkühlen, hinzu, schüttelt einige Zeit, hebt dann die ätherische Schicht ab, versetzt sie mit (1 Mol.) absoluten Alkohols und leitet, unter Abkühlen, trockenes Salzsäuregas ein (C. BEYER, *J. pr.* [2] 31, 384). Das gefällte salzsaure Salz trägt man in ein gut gekühltes Gemisch von koncentrirter Kalilauge und Aether allmählich ein, schüttelt jedesmal gut durch, verdunstet dann die ätherische Lösung im Vakuum und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 71—72°. Zersetzt sich sehr rasch an der Luft. Leicht löslich in heifsem Ligroïn. — Das Hydrochlorid $C_{10}H_{13}NO_2.HCl$ krystallisirt in Nadeln. Schmelzp.: 124—125°. Zerfällt bei 120° in C_2H_5Cl und Mandelsäureamid. Löst sich in Wasser, die Lösung zerfällt aber bald in Mandelsäureäthylester und NH_4Cl. Ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in Aether und anderen Lösungsmitteln.

Phenyloxyacetamidin $C_8H_{10}N_2O = C_6H_5.CH(OH).C(NH).NH_2$. *Bildung.* Das salzsaure Salz scheidet sich aus beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Phenyloxyacetimidoäthyläther $C_6H_5.CH(OH).C(NH).OC_2H_5.HCl$ mit alkoholischem Ammoniak (C. BEYER, *J. pr.* [2] 31, 387). Man erwärmt einige Zeit, verdunstet dann nahezu und fällt mit Aether. Der Niederschlag wird in, mit Aether überschichtete, starke Kalilauge eingetragen. — Nadeln. Schmelzp.: 110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Sehr unbeständig. — $C_8H_{10}N_2O.HCl$. Grofse Prismen (aus kaltem Wasser). Schmilzt bei 213—214° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Phenyloxäthenylamidoxim $C_8H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CH(OH).C(NH_2).N.OH$ (?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen bei 25—30° einer alkoholischen Lösung von Mandelsäurenitril mit einer wässerigen Lösung von salzsaurer Hydroxylaminlösung und Soda (TIEMANN, *B.* 17, 126; GROSS, *B.* 18, 1074). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°. Zersetzt sich in der Hitze unter Entwickelung von Benzaldehyd. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Aether und kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalien; verbindet sich mit Säuren und Basen. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. — $Na.C_8H_9N_2O_2$. Nadeln, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von $C_8H_{10}N_2O_2$ mit Natriumäthylat — $C_8H_{10}N_2O_2.HCl$ (GROSS).

Aethyläther $C_{10}H_{14}N_2O_2 = C_6H_5.CH(OH).C(NH_2).N.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenyloxäthenylamidoxim, Natriumalkoholat und Aethyljodid (GROSS, *B.* 18, 1079). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 89°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und in Säuren.

Benzyläther $C_{15}H_{16}N_2O_2 = C_6H_5.CH(OH).C(NH_2).N.OC_7H_7$. *Bildung.* Aus Phenyloxäthenylamidoxim, Natriumäthylat und Benzylchlorid (GROSS, *B.* 18, 1080). — Nadeln. Schmelzp.: 102—103°. Unlöslich in Wasser, Ligroïn und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und in Säuren.

Phenyloxäthenyluramidoxim $C_9H_{11}N_3O_3 = C_6H_5.CH(OH).C(N.OH).NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der koncentrirten wässerigen Lösungen von salzsaurem Phenyloxäthenylamidoxim und KCNO (GROSS, *B.* 18, 2477). — Glasglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 127°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol; löslich in Alkalien und Säuren. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Phenyloxäthenylphenyluramidoxim $C_{15}H_{15}N_3O_3 = C_6H_5.CH(OH).C(N.OH).NH.CONH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus Phenyloxäthenylamidoxim und Phenylcarbimid (GROSS, *B.* 18, 2478). — Kleine Nädelchen. Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol.

Phenyloxäthenylphenyluramidoximäthyläther $C_{17}H_{19}N_3O_3 = C_{15}H_{14}N_3O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Aethyläther $C_{10}H_{14}N_2O_2$ und Phenylcarbimid (GROSS, *B.* 18, 2479). — Blättchen. Schmelzp.: 119°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetylderivat $C_{10}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.CH(OH).C(NH_2).N.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Verbindung $C_8H_{10}N_2O_2$ mit Essigsäureanhydrid (GROSS, *B.* 18, 1075). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 140°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Phenyloxäthenylazoximäthenyl $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CH(OH).C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO \diagdown}{\diagdown N \diagup}C.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Acetylderivates $C_{10}H_{12}N_2O_3$ (s. o.) mit Wasser auf 100° (GROSS, *B.* 18, 1076). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 65°. Destillirt unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Diacetylphenyloxäthenylamidoxim $C_{12}H_{14}N_2O_4 = C_6H_5.CH(O.C_2H_3O).C(N.O.C_2H_3O).NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenyloxäthenylamidoxim mit schwach überschüssigem Acetylchlorid (GROSS, *B.* 18, 1077). — Feine Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 113°. Kaum löslich in kaltem Wasser und Alkalien, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetylphenyloxäthenylazoximäthenyl $C_{12}H_{12}N_2O_3 = C_6H_5.CH(O.C_2H_3O).C\langle{NO \atop N}\rangle C.CH_3$. *Bildung.* Bei ½stündigem Digeriren von Phenyloxäthenylamidoxim mit überschüssigem Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 100° (GROSS, *B.* 18, 1077). Man verdunstet das Gemisch, behandelt den Rückstand mit Aether, schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge, verdunstet dann die ätherische Lösung, behandelt den Rückstand mit Alkohol und fällt die alkoholische Lösung mit Wasser. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 52°. Wird von alkoholischem Kali, in der Kälte, in Essigsäure und Acetylphenyloxäthenylamidoxim zerlegt. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Carbonylphenyloxäthenylamidoxim $C_{17}H_{18}N_4O_5 = [C_6H_5.CH(OH).C(NH_2):N.O—]_2.CO$. *Bildung.* Beim Eintragen von Phenyloxäthenylamidoxim in eine Lösung von $COCl_2$ in Benzol (GROSS, *B.* 18, 2480). — Silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 131°. Löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Benzol. Löslich in HCl, aber nicht in Alkalien. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird Benzaldehyd abgespalten.

Phenyloxäthenylamidoximkohlensäureäthylester $C_{11}H_{14}N_2O_4 = C_6H_5.CH(OH).C(NH_2):N.O.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phenyloxäthenylamidoxim mit Chlorameisensäureäthylester (GROSS, *B.* 18, 2479). Man wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus Benzol um. — Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 106—107°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol, Aether und in Salzsäure. Beim Erwärmen mit Wasser oder verdünntem Natron wird Benzaldehyd abgespalten.

Benzoylphenyloxäthenylamidoxim $C_{15}H_{14}N_2O_3 = C_6H_5.CH(OH).C(N.O.C_7H_5O).NH_2$. *Bildung.* Aus Phenyloxäthenylamidoxim und (1 Mol.) Benzoylchlorid (GROSS, *B.* 18, 1078). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 148—149° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslich in HCl.

Acetylbenzoylphenyloxäthenylamidoxim $C_{17}H_{16}N_2O_4 = C_6H_5.CH(O.C_2H_3O).C(N.O.C_7H_5O).NH_2$. *Bildung.* Aus dem Benzoylderivat $C_{15}H_{14}N_2O_3$ (s. o.) und Acetylchlorid (GROSS, *B.* 18, 1078). — Krystalle. Schmelzp.: 165°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Schwache Base. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Mandelsäurechloralid $C_{10}H_7Cl_3O_3 = C_6H_5.CH\langle{O \atop CO_2}\rangle CH.CCl_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mandelsäure mit wasserfreiem Chloral auf 120° (WALLACH, *A.* 193, 40). — Große Krystalle (aus Chloroform). Schmelzp.: 82—83°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 305—310°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform.

Nitromandelsäure $C_8H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CO_2H$. a. o-Nitroderivat. *Bildung.* Beim Auflösen von ω-Dibrom-o-Nitroacetophenon $C_6H_4(NO_2).CO.CHBr_2$ in sehr verdünnter (1:40) Kalilauge (ENGLER, WÖHRLE, *B.* 20, 2203). Man säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether..

b. m-Nitroderivat. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrophenylamidoessigsäure $C_6H_4(NO_2).CH(NH_2).CO_2H$ mit salpetriger Säure (PLÖCHL, LOË, *B.* 18, 1181). Aus ω-Dibrom-m-Nitroacetophenon $C_6H_4(NO_2).CO.CHBr_2$ und verdünnter (1:20) Kalilauge (ENGLER, WÖHRLE, *B.* 20, 2203). Siehe den Aethylester. — Kleine glasglänzende Rhomboëder (aus Aether und Ligroïn). Schmelzp.: 119—120° (C. BEYER *J. pr.* [2] 31, 395). Wenig löslich in Benzol, $CHCl_3$, Ligroïn, leicht in Wasser, Alkohol und Aether. — $NH_4.C_8H_6NO_5$. Kleine Nadeln (B.). — Ag.Ā. Glänzende Nadeln (E., W.).

Aethylester $C_{10}H_{11}NO_5 = C_8H_6NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Schütteln von salzsaurem m-Nitrophenyloxacet-Imidoäthyläther mit Wasser (C. BEYER, *J. pr.* [2] 31, 394). — Seideglänzende Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., sehr wenig in Ligroïn.

m-Nitrophenyloxyacetimidoäthyläther $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).C(NH).OC_2H_5$. *Bildung.* Wie der Phenyloxyacetimidoäthyläther (S. 998) aus m-Nitrobenzaldehyd, KCN, Aethylalkohol und HCl (C. BEYER, *J. pr.* [2] 31, 392). — Mikroskopische Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; wenig löslich in kaltem Ligroïn. Das salzsaure Salz krystallisirt in kleinen Nadeln. Schmilzt bei 129°, dabei stürmisch C_2H_5Cl entwickelnd. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht m-Nitromandelsäureäthylester.

o-**Amidomandelsäure** $NH_2.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. Das Dioxindol $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH(OH)\\NH\end{smallmatrix}\rangle CO$ (s. Isatin) kann als das Anhydrid dieser Säure betrachtet werden.

o-**Acetamidomandelsäure** $NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH(OH).CO_2H$ s. Dioxindol.

b. Links-Mandelsäure. *Bildung.* Beim Erwärmen von Amygdalin mit rauchender Salzsäure (WÖHLER, *A.* 66, 240). Bei der Spaltung von paramandelsaurem Ammoniak durch Saccharomyces ellipsoïdeus und durch einen Schizomyceten (in Gegenwart von Nährsalzen) (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 1571). Paramandelsaures Cinchonin zerfällt beim Krystallisiren in rechts- und linksmandelsaures Cinchonin (LEWKOWITSCH). — Schmelzp.: 132,8° (kor.) (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 1566). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 8,64 Thle. Säure. Drehungsvermögen bei 20° in wässeriger Lösung $[\alpha]_D = -(212,52 - 0,5777 . q)$; in eisessigsaurer Lösung $[\alpha]_D = -(209,95 - 0,2713 . q)$. — $Ag.C_8H_7O_3$. Zersetzt sich nicht bei 100° (L.).

c. Rechts-Mandelsäure. *Bildung.* Bei der Spaltung des Ammoniaksalzes der Paramandelsäure durch Penicillium glaucum (in Gegenwart von Nährsalzen). Aus einer wässerigen Lösung von paramandelsaurem Cinchonin krystallisirt zunächst rechtsmandelsaures und dann linksmandelsaures Chinchonin (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 1569). — Gleicht völlig der Linksmandelsäure: schmilzt bei derselben Temperatur und besitzt die gleiche Löslichkeit in Wasser. Dreht genau so viel nach rechts, wie die Linksmandelsäure nach links. Verbindet sich mit dieser Säure zu Paramandelsäure.

C. Aldehydsäure. **Phtalaldehydsäure** (Aldehydbenzoësäure) $CHO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von ω-Bromphtalid $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CHBr\\CO\end{smallmatrix}\rangle O$ mit Wasser (RACINE, *Ж.* 18, 353). — Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

3. Säuren $C_9H_{10}O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. **Aethylphenolcarbonsäuren** $OH.C_6H_3(C_2H_5).CO_2H$. a. α-Säure ($CO_2H : OH : C_2H_5 = 1 : 2 : 5$) (?). *Bildung.* Durch Behandeln von α-Aethylphenol $OH.C_6H_4(C_2H_5)$ mit Kohlensäure und Natrium (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 156, 213). — Schmelzp.: 118—120°. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

b. β-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von β-Aethylphenol mit CO_2 und Natrium (OLIVERI, *G.* 13, 267). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 112°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Schüppchen.

2. o-**Oxymesitylensäure** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$ ($CO_2H : OH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5$). *Bildung.* Beim Erhitzen von mesitylensulfonsaurem Kalium $C_6H_2(CH_3)_3.SO_3K$ mit 3 Thln. Aetzkali auf 240—250° (FITTIG, HOOGEWERFF, *A.* 150, 333). Beim Schmelzen von Mesitol ($CH_3 : CH_3 : CH_3 : OH = 1 : 3 : 5 : 6$) (JACOBSEN, *A.* 195, 274), α-Sulfomesitylensäure (REMSEN, BROUN, *Am.* 3, 220), Mesitylendisulfonsäure (BARTH, HERZIG, *M.* 1, 812) mit Kali. Beim Behandeln von o-Amidomesitylensäuren $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)(CO_2H)$ mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 11, 2055). Aus (a-)m-Xylenol mit CO_2 und Natrium (Darstellung der Säure) (JACOBSEN, *B.* 14, 44). — Lange, flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 179°. Wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive blaue Färbung. Sublimirt leicht in flachen Nadeln. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°, in CO_2 und (a-)m-Xylenol (JACOBSEN, *A.* 195, 279); ebenso bei raschem Schmelzen mit Kali in hoher Temperatur (J., *A.* 206, 199). Geht bei längerem Erhitzen mit Aetzkali in oo-Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$ und dann sehr langsam in Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$ über (J.).

Salze: JACOBSEN, *A.* 195, 276. — $NH_4.C_9H_9O_3$. — $K.\bar{A}$. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser. Hält $5H_2O$ (FITTIG, HOOGEWERFF). — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$ Rechtwinkelige Blätter. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. Färbt sich bei 140—150° schwarzgrau, infolge von Oxydation (F.). Hält $6H_2O$ (B., H.). — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Vierseitige Prismen.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. Flüssig (JACOBSEN).

3. p-**Oxymesitylensäure** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$ ($CO_2H : CH_3 : OH : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Schmelzen von p-Sulfaminmesitylensäure $C_6H_2(CH_3)_2(SO.NH_2).CO_2H$ mit Kali; beim Behandeln von p-Amidomesitylensäure mit salpetriger Säure (JACOBSEN, *B.* 12, 606). Entsteht in kleiner Menge beim Schmelzen von Mesitol $(CH_3)_3C_6H_2(OH)$ mit Kali (JACOBSEN, *A.* 206, 197). — Haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 223° (kor.). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Das Ammoniaksalz giebt mit (wenig) Eisen-

chlorid eine braune Fällung. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Chloroform, schwer löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°, in CO_2 und (v-)m-Xylenol $C_6H_3(CH_3)_2(OH)$. — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Dünne Prismen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem.

Methylester $C_{10}H_{12}O_3 = C_9H_9O_3.CH_3$. Sehr lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130° (JACOBSEN, *B.* 12, 608). Etwas löslich in warmem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 113° (J.).

4. (s-)**Oxy-p-Xylylsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$ ($CO_2 : OH : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Beim Schmelzen von Pseudocumenol ($CH_3 : OH : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 4 : 5) oder von Pseudocumolsulfonsäure mit Aetzkali (REUTER, *B.* 11, 30). — Nadeln. Schmelzp.: 199° (JACOBSEN, *B.* 12, 436). Verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in siedendem Wasser, fast gar nicht in kaltem; leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 220°, in CO_2 und (a-)o-Xylenol (JACOBSEN). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 1,135 Thle. Salz; in der Wärme bedeutend mehr (J.).

5. **Oxyxylylsäuren.** Beim Schmelzen von Bromxylylsäure mit KOH entstehen drei Oxyxylylsäuren (GUNTER, *B.* 17, 1608). — a. α-Säure ($CO_2H : CH_3 : CH_3 : OH$ = 1 : 2 : 4 : 5) (?). Ist das Hauptprodukt. Schmelzp.: 170,5°. Mit Wasserdampf kaum flüchtig. Wird durch Eisenchlorid nicht gebläut und durch HCl bei 200—210° nicht gespalten.

b. β-Säure ($CO_2H : OH : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 3 : 6). Schmelzp.: 144°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird durch $FeCl_3$ gebläut. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl auf 200—210°, vollständig in CO_2 und p-Xylenol.

p-**Xyletinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Xylenol mit Natrium und Kohlensäure bei 180° (OLIVERI, *G.* 12, 166). — Seideglänzende, lange Nadeln. Schmelzp.: 137°. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Kleine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Identisch mit β-Oxyxylylsäure?

c. γ-Säure ($CO_2H : CH_3 : OH : CH_3$ = 1 : 3 : 4 : 6). Schmelzp.: 153°. Wird durch Eisenchlorid nicht gebläut. Wird durch HCl bei 200—210° in CO_2 und p-Xylenol gespalten.

6. **Xyletinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von rohem Xylenol $C_6H_3(CH_3)_2.OH$ mit Natrium und Kohlensäure (WROBLEVSKY, *Z.* 1868, 233). — Krystalle. Schmelzp.: 155°. Sublimirbar. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln.

7. o-**Hydrocumarsäure** (Melilotsäure) $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Steinklee (Melilotus officinalis) theils frei, theils an Cumarin gebunden (ZWENGER, BODENBENDER, *A.* 126, 262). — *Bildung.* Beim Behandeln von Cumarin $C_9H_6O_2$ (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 122) oder von Cumarsäure $C_9H_8O_3$ (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 286) mit Natriumamalgam. — Lange, spiefsige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 82—83°. 1 Thl. Säure löst sich in 20 Thln. Wasser bei 18° und in 0,918 Thln. bei 40° (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 103); leichter löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine vorübergehende bläuliche Färbung. Geht bei der Destillation in das Anhydrid $C_9H_8O_2$ über. Durch Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure wird nur ein kleiner Theil der Melilotsäure in das Anhydrid umgewandelt. Diese Umwandlung ist aber eine vollständige, wenn Melilotsäure 1 Tag lang mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure stehen bleibt (HOCHSTETTER, *A.* 226, 359). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Salicylsäure. — Starke einbasische Säure.

Salze: ZWENGER. — $K.C_9H_9O_3 + xH_2O$. Strahlig-blätterige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Verlust des Krystallwassers bei 125°. — $Mg.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. Kaum löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$. Tafeln; wenig löslich in kaltem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Essigsäure. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Malachitgrüner Niederschlag, unlöslich in Wasser. Zersetzt sich leicht beim Erwärmen mit Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser oder Alkohol in feinen Nadeln.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure (ZWENGER). — Grofse, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 34°; Siedep.: 273°. Unlöslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Cumarmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 39, 415). — Kleine, glänzende Prismen (aus kochendem Ligroïn). Schmelzp.: 92°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, mäfsig löslich in kochendem Ligroïn, wenig in kochendem Wasser. — Das Baryumsalz bildet seideglänzende Nadeln, die sich mäfsig leicht in Wasser lösen. — Das Bleisalz ist ein pflasterartiger Niederschlag.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Cumarinäthyläthersäure $C_2H_5.O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (EBERT, *A.* 216, 153). Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von Melilotsäure mit Natriumäthylat und (2 Mol.) Aethyljodid (EBERT). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 80—81°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Feine, glänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, mäfsig leicht in heifsem. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Färbt sich bei 100° roth.

Anhydrid $C_9H_8O_2$. *Bildung.* Melilotsäure geht schon bei 100° zum Theil in Anhydrid über. Vollständig erfolgt diese Umwandlung durch Destillation (ZWENGER). — Tafeln. Schmelzp.: 25°; Siedep.: 272°. Riecht nach Cumarin. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in $CHCl_3$. Geht bei längerem Kochen mit Wasser oder Potasche nur langsam in Melilotsäure über. Beim Versetzen einer Lösung des Anhydrids in CS_2 mit Brom entsteht sofort das gebromte Anhydrid $C_9H_7BrO_2$; lässt man aber Bromdämpfe bei 170° auf das Anhydrid einwirken, so resultirt Cumarin.

Melilotol $C_9H_8O_2$. *Vorkommen.* Im blühenden Kraut von Melilotus officinalis (PHIPSON, *J.* 1875, 852). Wird daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen. Verleiht der blühenden Pflanze ihren eigenthümlichen Geruch. — Geht beim Kochen mit Kalilauge in Melilotsäure über (PHIPSON, *J.* 1878, 797).

Melilotsäureamid $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9O_2.NH_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von koncentrirtem Ammoniak auf Melilotsäureanhydrid oder Melilotsäureäthylester (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 120). — Nadeln. Schmelzp.: 70°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine indigblaue Färbung. Zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Melilotsäureanhydrid.

Hydrocumaroxim $C_9H_9NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ O - \dot{C}:N.OH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cumaroxim $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\ O - \dot{C}:N.OH\end{matrix}\right.$ mit Natriumamalgam, in Gegenwart von Wasser (TIEMANN, *B.* 19, 1664). Man übersättigt die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Nicht flüchtig. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Wird durch Erhitzen mit HCl in NH_3O und o-Hydrocumarsäure gespalten.

Brommelilotsäure $C_9H_9BrO_3 = OH.C_6H_3Br.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Kochen des Anhydrids dieser Säure mit Wasser (HOCHSTETTER, *A.* 226, 362). — Diamantglänzende, rektanguläre Tafeln (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 141—142°, dabei in das Anhydrid übergehend. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und in warmem Chloroform.

Anhydrid $C_9H_7BrO_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine Lösung von (1 Mol.) Melilotsäureanhydrid in CS_2 (HOCHSTETTER, *A.* 226, 362). — Dicke Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 106°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, schwer in CS_2. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zum gröfsten Theile in Brommelilotsäure umgewandelt. Scheidet beim Kochen mit Kali kein KBr ab.

Dibrommelilotsäure $C_9H_8Br_2O_3$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Melilotsäure mit Brom (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 116). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 115°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba(C_9H_7Br_2O_3)_2 + 5H_2O$. Nadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem Alkohol.

Methyläthersäuren $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. a. α-Säure. *Bildung.* Aus α-Cumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ und Brom, beide gelöst in CS_2 (PERKIN, *Soc.* 39, 420). — Flache, durchsichtige Prismen (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 156°. Löst sich leicht in Alkohol unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether, mäfsig leicht in Eisessig. 100 Thle. CS_2 lösen 0,074 Thle., und 100 Thle. $CHCl_3$ 1,927 Thle. Durch Silberlösung wird sofort AgBr gefällt. Mit koncentrirter Kalilauge entsteht Bromcumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$.

Methylester $C_{11}H_{12}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$. Beim Versetzen von α-Cumarinmethyläthersäuremethylester $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2.CH_3$ mit Brom (beide gelöst

in viel CS_2), neben zweimal so viel des isomeren Methylesters der β-Säure. Umgekehrt, giebt β-Cumarinmethyläthersäuremethylester mit Brom nur wenig des β-Methylesters, sondern hauptsächlich α-Methylester $CH_3.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$ (PERKIN). — Durchsichtige Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 125°. 100 Thle. CS_2 lösen 3,42 Thle. Mäfsig löslich in kochendem Ligroïn. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in kochendem Alkohol. Giebt mit alkoholischem Kali, in der Kälte, Bromcumarinmethyläthersäure (Schmelzp.: 169°).

b. β-Säure. *Bildung.* Aus β-Cumarinmethyläthersäure und Brom (PERKIN). — Krystalle. Zersetzt sich langsam bei 100°. In $CHCl_3$ und CS_2 viel leichter löslich als die α-Säure (100 Thle. $CHCl_3$ lösen 6,64 Thle., und 100 Thle. CS_2 0,4 Thle. der β-Säure). Verhält sich gegen Silberlösung und Alkalien wie die α-Säure.

Methylester $C_{11}H_{12}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Siehe den Methylester der α-Säure (PERKIN). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol, äufserst leicht in CS_2. Verhält sich gegen alkoholisches Kali wie der Methylester der α-Säure.

Nach EBERT (*A.* 216, 159) sind beide Methyläthersäuren identisch. Sie schmelzen unter starker Zersetzung bei 162°. 100 Thle. $CHCl_3$ lösen bei 17° 2,65 Thle. Säure.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{12}Br_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Durch Vermischen der Lösungen von α- oder β-Cumarinäthyläthersäure und Brom in CS_2 (EBERT, *A.* 216, 158). — Kleine Krystalle (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 155°. 100 Thle. CS_2 lösen bei 18° 1,026 Thle. Säure.

Aethylester $C_{13}H_{16}Br_2O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus α- oder β-Cumarinäthyläthersäureäthylester $C_2H_5O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2.C_2H_5$ und Brom (PERKIN, *Soc.* 39, 427). — Kleine, durchsichtige Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 78°. Wird von kalter, alkoholischer Kalilauge in HBr und Bromcumarinäthyläthersäureäthylester zerlegt.

o-Cumaroxyessigsäuredibromid $C_{11}H_{10}Br_2O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Cumaroxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ und Brom (RÖSSING, *B.* 17, 2998). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 219—220°. Schwer löslich in heifsem Wasser, in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_{11}H_8Br_2O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CHBr.CHBr.CO\\ O.CH_2.CO.\dot{O}\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus dem Anhydrid der Cumaroxyessigsäure $C_{11}H_8O_4$ und trockenem Brom (RÖSSING, *B.* 17, 3002). — Orangegelbe Nadeln. Schmilzt gegen 213°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Aether.

Tribrommelilotsäure $C_9H_7Br_3O_3$. **Bromphenyldibrompropionmethyläthersäure** $C_{10}H_9Br_3O_3 = CH_3O.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Bromdämpfen, in der Kälte, auf α- oder β-Cumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ (PERKIN, *Soc.* 39, 417). — Krystallkörner (aus Benzol). Schmilzt bei 185—188° unter Zersetzung. Mäfsig löslich in heifsem Benzol, sehr wenig in kaltem und in Aether. Wird von einer schwachen Kalilösung in CO_2, HBr und Dibromvinylanisol $CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br$ zerlegt. Mit koncentrirter Kalilauge entsteht bei 100° Methoxylbromphenylpropiolsäure $CH_3OC_6H_3Br.C_2.CO_2H$.

Tetrabrommelilotsäure $C_9H_6Br_4O_3$. **Dibromphenyldibrompropionmethyläthersäure** $C_{10}H_8Br_4O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromphenyldibrompropionmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br_2.CO_2H$ mit Bromdämpfen (PERKIN). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 200—202°.

Jodmelilotsäure $C_9H_9JO_3$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_{11}JO_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_3J.CO_2H$. α- und β-Cumarinmethyläthersäure verbinden sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure beim Stehen in der Kälte (PERKIN, *Soc.* 39, 429). Behandelt man die in beiden Fällen erhaltenen Additionsprodukte mit Sodalösung, so tritt Spaltung in CO_2, HJ und Vinylanisol $CH_3O.C_6H_4.C_2H_3$ ein.

Dinitromelilotsäure $C_9H_8N_2O_7 = C_9H_8(NO_2)_2O_3$. *Darstellung.* Durch Aufkochen von Melilotsäure mit nicht zu viel koncentrirter Salpetersäure (ZWENGER, *A. Spl.* 5, 118). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Die Salze sind gelb oder roth und meist schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_9H_6N_2O_7 + H_2O$. Zinnoberrother Niederschlag. — $Ag_2.C_9H_6N_2O_7$. Gelbrother, krystallinischer Niederschlag.

8. **m-Hydrocumarsäure** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Cumarsäure $C_9H_8O_3$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2050). Beim Schmelzen von m-sulfohydrozimmtsaurem Natrium mit Kali (BRAUNSTEIN, *B.* 15, 2051). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 111°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aufser in Ligroïn.

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln

von m-Cumarmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, LUDWIG). — Nadeln. Schmelzp.: 51°. Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln.

9. p-**Hydrocumarsäure** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im normalen Menschenharn; im Eiter einer jauchigen Peritonitis (BAUMANN, *H.* 4, 307). — *Bildung.* Beim Behandeln von p-Cumarsäure $C_9H_8O_3$ mit Natriumamalgam (HLASIWETZ, *A.* 142, 358). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf p-Amidohydrozimmtsäure $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$ (BUCHANAN, GLASER, *Z.* 169, 197). Bei der Fäulniss von Tyrosin (BAUMANN, *B.* 12, 1450) oder von Fleisch (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 13, 190). Im Harn von, mit Tyrosin gefütterten, Kaninchen (BLENDERMANN, *H.* 6, 258). — *Darstellung.* Man übergiefst 6 g Tyrosin mit 5 l Wasser, setzt einige Flocken von faulem Pankreas hinzu und lässt 2 Tage im Brütofen stehen. Dann wird auf $^1/_{10}$ des Volumens verdunstet, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die Säure aus dem ätherischen Auszuge löst man in wenig Wasser, fällt die gelösten Fettsäuren durch Bleizucker und entbleit das Filtrat durch H_2S (BAUMANN, *B.* 12, 1451; 13, 279). Man versetzt eine Lösung des $ZnCl_2$-Doppelsalzes der p-Amidohydrozimmtsäure in verdünnter H_2SO_4 allmählich mit (1 Mol.) $NaNO_2$, leitet dann Luft durch die Lösung und erhitzt vorsichtig auf dem Wasserbade. Die Lösung wird dann auf $^1/_3$ des Volumens eingedampft und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt (STÖHR, *A.* 225, 60). — Kleine, monokline (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1171) Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 125°; 128—129° (ST.). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser. Die kalt gesättigte, wässerige Lösung giebt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung eine blaugraue Färbung (BUCHANAN, GLASER; STÖHR). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Quecksilberoxydnitrat dieselbe Reaktion wie Tyrosin. Giebt bei der Fäulniss durch Pankreas: Phenol, p-Kresol und p-Oxyphenylessigsäure $C_8H_8O_3$ (BAUMANN, *H.* 4, 305). Wird nicht durch Bleizucker gefällt. Zerfällt beim Schmelzen mit 8—10 Thln. Aetznatron in p-Oxybenzoësäure, Essigsäure und Phenol (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259). Hydrocumarsäure, innerlich eingenommen, geht gröfstentheils als p-Oxybenzoësäure in den Harn über (E. und H. SALKOWSKI, *H.* 7, 174). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$. Krystallinische Warzen (B., G.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Tafeln und Blättchen, löslich in 130 Thln. kaltem Wasser (BAUMANN, *H.* 4, 305). — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dunkelgrüne Prismen, schwer löslich in Wasser (BAUMANN). — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag (HLASIWETZ; B., G.), aus mikroskopischen Nadeln bestehend (STÖHR). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von p-Methoxylphenylakrylsäure $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Federartige Krystalle (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 101°.

Dibromhydrocumarsäure $C_9H_8Br_2O_3$. a. Säure $OH.C_6H_2Br_2.C_2H_4.CO_2H$ (C_2H_4 : Br_2 = 1 : 3 : 5) (?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Hydrocumarsäure in CS_2 mit Brom (STÖHR, *A.* 225, 65). Man verdunstet die Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Essigsäure um. — Nadeln. Schmelzp.: 107—108°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Eisessig. — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

b. $\alpha\beta$-Säure $OH.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. **Methyläthersäuremethylester** $C_{11}H_{12}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von p-Cumarmethyläthersäuremethylester $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2.CH_3$ in $CHCl_3$ (P. VALENTINI, *G.* 16, 424). — Krystalle. Schmelzp.: 118°.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen der Lösung von 1 Thl. Brom und 1,1 Thl. p-Cumarmethyläthersäure in $CHCl_3$ (EIGEL, *B.* 20, 2536). — Krystalle. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 149°, bei langsamem Erhitzen bei 168°, unter Zersetzung. Wässerige Kalilauge bewirkt Spaltung in HBr, CO_2 und p-Bromvinylanisol $C_2H_2Br.C_6H_4.OCH_3$.

Tribromhydrocumarsäure $C_9H_7Br_3O_3 = OH.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von p-Cumarsäure mit überschüssigem Brom (EIGEL, *B.* 20, 2534). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 188°. Alkoholisches Kali wirkt heftig ein und erzeugt Tribrom-p-Aethylphenol $C_2H_3Br_2.C_6H_3Br.OH$.

Methyläthersäure $C_{10}H_9Br_3O_3 = CH_3O.C_6H_3Br.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Cumarmethyläthersäure mit Brom, Beide gelöst in $CHCl_3$ (EIGEL, *B.* 20, 2538). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 162°. Wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. Kalilauge bewirkt Spaltung in CO_2, HBr und Bromacetylenanisol $C_2H.C_6H_3Br.OCH_3$.

Nitrohydrocumarsäure $C_9H_9NO_5 = OH.C_6H_3(NO_2).C_2H_4.CO_2H$ (C_2H_4 : NO_2 : OH = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Eintragen von Hydrocumarsäure, bei höchstens 10°, in ein

Gemisch aus 8 Thln. reiner Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 1—2 Thln. Wasser (Stöhr, *A.* 225, 92). Man fällt die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus siedendem Wasser um. — Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 90,5°. Schwer löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol. Liefert mit Sn + HCl kein Oxyhydrocarbostyril.

Der **Methylester** krystallisirt in gelben Nadeln, Schmelzp.: 64°; der **Aethylester** bildet flache, gelbe Nadeln; Schmelzp.: 38° (Stöhr).

Dinitrohydrocumarsäure $C_9H_8N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H(C_2H_4 : NO_2 : NO_2 = 1:3:5)$. *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Hydrocumarsäure in 10 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) ein, fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus 100 Thln. siedenden Wassers um (Stöhr, *A.* 225, 68). — Kammförmig gezahnte oder farnkrautähnliche, gelbe Blätter (aus Wasser). Flache, trimetrische Prismen (aus Eiessig). Schmelzp.: 137,5°. Sehr wenig löslich in kaltem, besonders säurehaltigem, Wasser, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig. Wird von Sn + HCl in Diamidohydrocumarsäure umgewandelt. Bei der Oxydation der Methyläthersäure $CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$ mit Chromsäuregemisch entsteht Dinitroanissäure $(CO_2H : NO_2 : CH_3O : NO_2 = 1:3:4:5)$. — $NH_4.\bar{A}$. Das gelbrothe, zweibasische Ammoniaksalz verliert im Exsiccator oder an der Luft 1 Mol. NH_3 und geht in das einbasische Salz über, das aus wässerigem Alkohol in rothgelben Nadeln krystallisirt und bei 230° unter Zersetzung schmilzt. Sehr leicht löslich in Wasser. — $(NH_4)_2.\bar{A}$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung mit NH_3 in gelben Nadeln erhalten. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in rothgelben Nadeln. Man erhält es durch Fällen des einbasischen Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$. — $Ag_2.\bar{A}$. Wird durch Kochen der Säure mit überschüssigem Ag_2CO_3 in dunkelrothen Nadeln erhalten. In Wasser schwerer löslich als das primäre Salz.

Methylester $C_{10}H_{10}N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem primären Silbersalz der Säure und CH_3J; aus der Säure mit Holzgeist + HCl (Stöhr, *A.* 225, 75). — Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 87°. Leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser. Wird durch Alkalien oder Schwefelsäure verseift; zerlegt Carbonate. — $Ag.C_{10}H_9N_2O_7$. Wird durch Sättigen einer Lösung des Esters in heifsem, wässerigem Alkohol mit Ag_2CO_3 in zinnoberrothen Nadeln erhalten. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{11}H_{12}N_2O_7 = OH.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Wie der Methylester (Stöhr, *A.* 225, 76). — Citronengelbe, stark glänzende Blätter oder sechsseitige, dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 74—75°. — $Ag.C_{11}H_{11}N_2O_7$. Grofse, dunkelrothe Nadeln.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester dieser Säure entsteht aus dem sekundären Silbersalz der Dinitrohydrocumarsäure und CH_3J oder aus dem Silbersalz der Methyläthersäure dieser Säure und CH_3J (Stöhr, *A.* 225, 82). Man versetzt diesen Ester mit dem gleichen Volumen Eisessig, setzt gleiche Raumtheile Wasser und Vitriolöl hinzu und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade. Dann fällt man die freie Methyläthersäure durch Zusatz von Wasser. — Lange, dünne, glänzende Blätter (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 124°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Erhitzt man den Methyläther dieser Säure mit wässerigem Ammoniak 1 Stunde lang, im Rohr, auf 100°, so erhält man den Methylester der Dinitroamidohydrozimmtsäure $NH_2.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.CH_3$, wendet man aber alkoholisches Ammoniak an, so resultirt das Ammoniaksalz der Dinitroamidohydrozimmtsäure. Aetzkali bewirkt, in der Wärme, leicht Zerlegung in Holzgeist und Dinitrohydrocumarsäure; Säuren bewirken die Verseifung langsamer.

Methylester $C_{11}H_{12}N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.CH_3$. *Bildung.* Siehe die Methyläthersäure (Stöhr, *A.* 225, 80). — Lange, prismatische Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 53°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

Aethylester $C_{12}H_{14}N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalze $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.C_2H_5$ und CH_3J (Stöhr, *A.* 225, 80). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 71°.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht aus dem Silbersalz $AgO.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.Ag$ der Dinitrohydrocumarsäure und C_2H_5J (Stöhr, *A.* 225, 83). — Lange, dünne Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol.

Methylester $C_{12}H_{14}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.CH_3$. Lange Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 36° (St., *A.* 225, 81). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Aethylester $C_{13}H_{16}N_2O_7 = C_2H_5O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_4.CO_2.C_2H_5$. Glänzende, flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 49—50°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

Tyrosin (p-Oxyphenyl-α-Amidopropionsäure) $C_9H_{11}NO_3 = OH.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Leucin, in der Leber bei gestörter Funktion derselben (nicht in gesunden, frischen Lebern) (FRERICHS, STAEDELER, *J.* 1856, 702). Bei akuter Phosphorvergiftung in der Leber (WYSS) und im Harn des Menschen, aber nicht im Hundeharn (BLENDERMANN, *H.* 6, 242) und auch nicht in der Hundeleber (SCHOTTEN, *H.* 7, 34). In der Cochenille (W. DE LA RUE, *A.* 44, 35). In etiolirten Kürbiskeimlingen (SCHULZE, BARBIERI, *B.* 11, 710; SCHULZE, *J. pr.* [2] 32, 441). In der Runkelrübenmelasse (LIPPMANN, *B.* 17, 2837). — *Bildung.* Bildet sich, neben Leucin, bei der Zersetzung von Albuminaten durch Schmelzen mit Kali (LIEBIG, *A.* 57, 127), durch Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure oder durch Fäulniss (BOPP, *A.* 69, 20). Beim Kochen von Ochsenhorn (HINTERBERGER, *A.* 71, 72), Federn, Haare u.s.w. (KÖLLER, LEYER, *A.* 83, 332) mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Behandeln von p-Amidophenylalanin $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ mit salpetriger Säure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 170). — *Darstellung.* Man kocht 16 Stunden lang ein Gemenge von 6 kg Hornspänen, 12 kg Vitriolöl und 60 l Wasser unter stetem Erneuern des verdampfenden Wassers. Man neutralisirt hierauf mit Kalk, filtrirt durch einen Spitzbeutel und kocht den Gyps zweimal mit Wasser aus. Die Flüssigkeit wird auf die Hälfte eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert, abfiltrirt und das Filtrat mit Bleiweifs zum dünnen Brei angerührt. Man behandelt das Filtrat mit H_2S und erhält aus dem eingedickten Filtrat Krystalle von Tyrosin. Die vom Tyrosin abgegossene, syrupähnliche Mutterlauge scheidet, bei mehrmonatlichem Stehen, Krystalle von Leucin aus, denen etwas Tyrosin beigemengt ist. Durch Behandeln des Gemenges mit Alkohol bleibt das Tyrosin zurück (BEYER, *Z.* 1867, 436). — Zur Reinigung krystallisirt man das Tyrosin, aus mit viel Alkohol versetztem, Ammoniak um (HOFMEISTER, *A.* 189, 25) (s. u.). 100 Thle. Hornspäne geben 3,6 Thle. Tyrosin und 10 Thle. Leucin. — Ausbeute von Tyrosin und Leucin aus anderen Albuminaten: ERLENMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596. — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 235°; spec. Gew. = 1,456 (SIBER, *B.* 17, 2837). 1 Thl. löst sich bei 20° in 2454 Thln. Wasser und bei Siedehitze in 154 Thln. Wasser (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 173). Löslich in 13500 Thln. kaltem Alkohol (von 90 %); unlöslich in Aether (STAEDELER, *A.* 116, 64). Ziemlich leicht löslich in NH_3 und Alkalien. Linksdrehend; in alkalischer oder salzsaurer Lösung ist $[\alpha]_D = -8°$ bis $-9°$ (MAUTHNER, *M.* 3, 345). Zerfällt beim Erhitzen auf 270° in CO_2 und Aethyloxyphenylamin $OH.C_6H_4.C_2H_4(NH_2)$. — Nach FRÖHDE (*J.* 1860, 579) soll beim Kochen von Tyrosin mit Chromsäuregemisch Blausäure, Bittermandelöl, Benzoësäure, Ameisensäure und Essigsäure gebildet werden. WANKLYN und THUDICHUM (*Z.* 1869, 669) beobachteten bei dieser Reaktion nur die Bildung von Ameisensäure und einer Chromverbindung $C_9H_{11}NO_2.Cr_2O_3$. Von verdünnter Salpetersäure wird Tyrosin in salpetersaures Nitrotyrosin übergeführt. Daneben entsteht meist ein rother Farbstoff — *Erythrosin* (STAEDELER). Starke Salpetersäure erzeugt Dinitrotyrosin und dann Oxalsäure. Giebt mit Salzsäure und Kaliumchlorat Chloranil (STAEDELER). Zerfällt, beim Schmelzen mit Aetzkali, glatt in p-Oxybenzoësäure, Essigsäure und NH_3. Während Chlor nur harzige Zersetzungsprodukte erzeugt (WICKE, *A.* 101, 318), wird mit Brom krystallisirtes Dibromtyrosin erhalten. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140—150° wird aller Stickstoff als Ammoniak abgeschieden (HÜFNER, *Z.* 1868, 391). Bleibt beim Erhitzen mit konc. HCl oder HBr auf 240° unverändert (BERNTHSEN, BENDER, *B.* 15, 1986). Tyrosin liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, eine Sulfonsäure. Behandelt man Tyrosin mit Kali und Methyljodid, so entstehen p-Cumarmethyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3$, Trimethylamin und ein Salz $C_{13}H_{19}NJO_3.K$ (s. S. 1008). Bei der Fäulniss von Tyrosin, in Gegenwart von etwas Pankreas, wird Hydro-p-Cumarsäure gebildet. Bei der Fäulniss durch Kloakenschlamm und gehindertem Luftzutritt entsteht p-Kresol (WEYL, *H.* 3, 322); bei der Fäulniss durch faule Fleischflüssigkeit entsteht Hydrozimmtsäure (E. und H. SALKOWSKI, *H.* 7, 451; vgl. dagegen BAUMANN, *H.* 7, 555). Beim Füttern von Kaninchen mit Tyrosin treten im Harn Phenole, Hydroparacumarsäure und p-Oxyphenylessigsäure auf und bei grofsen Dosen Tyrosin aufserdem noch Tyrosinhydantoïn und Oxyhydroparacumarsäure (BLENDERMANN, *H.* 6, 251). — Verhalten des Tyrosins gegen salpetrige Säure: WICKE, *A.* 101, 317; THUDICHUM, WANKLYN, *Z.* 1869, 669.

Reaktionen des Tyrosins. 1. Man versetzt eine wässerige Lösung von Tyrosin mit einer möglichst neutralen Quecksilbernitratlösung $Hg(NO_3)_2$ so lange, als beim Kochen noch ein gelbweifser Niederschlag entsteht. Dann vermischt man ein Reagenzglas voll Wasser mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure und giefst diese Mischung tropfenweise in die Tyrosinlösung. Nach Zusatz eines jeden Tropfens wird aufgekocht. Bei Gegenwart von Tyrosin wird der Niederschlag dunkelroth und weniger voluminös (R. HOFFMANN, *A.* 87, 124; L. MEYER, A. 132, 156).

2. Man übergiefst Tyrosin mit einigen Tropfen Vitriolöl, erwärmt auf freiem Feuer bis

zu völliger Lösung, verdünnt dann mit Wasser und neutralisirt mit $BaCO_3$. Man kocht auf, filtrirt und setzt zum Filtrat tropfenweise verdünnte Eisenchloridlösung. Es entsteht eine violette Färbung (PIRIA, *A.* 82, 241; STAEDELER, *A.* 116, 66).

3. Man stellt das charakteristische Kupfersalz dar.

Salze: STAEDELER, *A.* 116, 67. — Aus der Lösung von Tyrosin in NH_3 krystallisirt ammoniakhaltiges Tyrosin, welches erst durch Kochen mit Alkalien alles Ammoniak verliert (BAUMANN, *H.* 4, 320). — $Na_2.C_9H_9NO_3$. — $Ca.C_9H_9NO_3$. — $Ba.C_9H_9NO_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Tyrosin in Barytwasser. — Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in Wasser, in kaltem reichlicher als in heifsem; die wässerige Lösung wird durch Alkohol gefällt. Wird durch Kohlensäure total zerlegt in Tyrosin und $BaCO_3$. — $Ba(C_9H_{10}NO_3)_2$ (bei 120°). *Darstellung.* Durch Kochen von Tyrosin mit $BaCO_3$. — $C_9H_{11}NO_3.2HgO + 2H_2O$ und $+ 1H_2O$. — $C_9H_{11}NO_3.3HgO + H_2O$ (VINTSCHGAU, *J.* 1869, 985). — $Cu(C_9H_{10}NO_3)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tyrosin mit Kupferoxyhydrat. — Kleine, dunkelblaue Nadeln. Löslich in 1230 Thln. kalten und in 240 Thln. kochenden Wassers (HOFMEISTER, *A.* 189, 24). 1 Thl. löst sich bei 21° in 1261—1306 Thln. Wasser (ERLENMEYER, LIPP). Unlöslich in Alkohol und Aether. Scheidet, beim Kochen mit Wasser, schwarzes Kupferoxyd ab. — $Ag_2.C_9H_9NO_3 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Eingiefsen einer ammoniakalischen Tyrosinlösung in $AgNO_3$. — Amorpher Niederschlag, wenig löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und Salpetersäure. — $Ag.C_9H_{10}NO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Schweres Krystallpulver. Krystallisirt auch wasserfrei (ERLENMEYER, LIPP). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in NH_3. — $C_9H_{11}NO_3.HCl + 2H_2O$ (ERLENMEYER, LIPP). *Darstellung.* Durch Auflösen von Tyrosin in starker Salzsäure (WICKE, *A.* 101, 315). — Schuppen oder lange, platte, monokline (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1177) Prismen. Wird von Wasser sogleich in seine Bestandtheile zerlegt. Leicht löslich in absolutem Alkohol. — $(C_9H_{11}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Kleine, gelbraune Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (GINTL, *Z.* 1869, 704). — $C_9H_{11}NO_3.HNO_3$ (?). — $C_9H_{11}NO_3.H_2SO_4$. Lange, feine Nadeln. Löst sich in Wasser unter Zersetzung.

Tyrosinanhydrid (?). *Bildung.* Hatte sich in einer 8 Jahre lang aufbewahrten, konservirten Milch abgesetzt (LÖW, *B.* 15, 1483). — Harte Kugeln. Unlöslich in kochendem Wasser und Alkohol. Geht beim Kochen mit Kali in Tyrosin über.

Dibromtyrosin $C_9H_9Br_2NO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Setzt man trockenes Tyrosin, bei gewöhnlicher Temperatur, den Dämpfen von Brom aus, so entsteht bromwasserstoffsaures Dibromtyrosin (GORUP, *A.* 125, 281). — Feine Nadeln oder (aus verdünnten wässerigen Lösungen) grofse rhombische Tafeln. Löslich in 218 Thln. Wasser von 16° und in 26 Thln. kochendem Wasser. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren. Wird von koncentrirter Salpetersäure in Dinitrotyrosin übergeführt. Giebt mit Bleiessig und Quecksilberoxydnitrat Niederschläge. Giebt an Natriumamalgam alles Brom ab, nicht aber an Silberoxyd. — $Ag_2.C_9H_7Br_2NO_3 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Wird von Salpetersäure leicht zerlegt in Bromsilber und Dinitrotyrosin.

$C_9H_9Br_2NO_3.HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln. — $C_9H_9Br_2NO_3.HBr$. Feine Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. — $(C_9H_9Br_2NO_3)_2.H_2SO_4$. Säulen; löslich in Wasser und Alkohol.

Nitrotyrosin $C_9H_{10}N_2O_5 = C_9H_{10}(NO_2)NO_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von Tyrosin in wässeriger Salpetersäure entsteht salpetersaures Nitrotyrosin (STRECKER, *A.* 73, 70). — *Darstellung.* Man übergiefst 1 Thl. Tyrosin mit 4 Thln. Wasser und setzt allmählich 4 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) hinzu. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte werden die Krystalle abgesogen, in Wasser gelöst und mit so viel NH_3 versetzt, dass keine Röthung eintritt (STAEDELER, *A.* 116, 77). — Blassgelbe, warzenförmig vereinigte Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, unlöslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien mit rother Farbe; leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren.

Salze: STAEDELER. — $Ba(C_9H_9N_2O_5)_2$ (bei 100°). Blutrothe, amorphe Masse. — $Hg_2.C_9H_8N_2O_5$ (?) (THUDICHUM, WANKLYN, *Z.* 1869, 669). — $Ag_2.C_9H_8N_2O_5 + H_2O$. Wird aus Silberlösung mit ammoniakalischer Nitrotyrosinlösung als voluminöser, orangefarbener Niederschlag erhalten, der bald zu einem körnigen, tiefrothen Pulver zusammenfällt.

$C_9H_{10}N_2O_5.HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Citronengelbe Nadeln. — $C_9H_{10}N_2O_5.HNO_3$. Citronengelbe Nadeln. Löslich in 5 Thln. kaltem Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung durch koncentrirte Salpetersäure gefällt. — $(C_9H_{10}N_2O_5)_2.H_2SO_4$. Gelbe Nadeln und Körner.

Dinitrotyrosin $C_9H_9N_3O_7 = C_9H_9(NO_2)_2NO_3$. *Bildung.* Beim Verdunsten von salpetersaurem Nitrotyrosin mit einer Mischung aus gleichen Theilen Wasser und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) in gelinder Wärme (STAEDELER, *A.* 116, 82; vgl. dagegen THUDICHUM,

WANKLYN, *Z.* 1869, 669). — Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heifsem, leicht in Alkohol. Sehr beständig. Verbindet sich nicht mit Säuren. — $Ca.C_9H_7N_3O_7 + 3H_2O$. Goldgelbe, sechsseitige Tafeln. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol, löslich in verdünnter Essigsäure. — $Ba.C_9H_7N_3O_7 + 2H_2O$. Rubinrothe Prismen mit gelbem Reflex. Explodirt heftig beim Erhitzen. In Wasser viel löslicher als das Kalksalz.

Amidotyrosin $C_9H_{12}N_2O_3 = C_9H_{10}(NH_2)NO_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Nitrotyrosins mit Zinn und Salzsäure (BEYER, *Z.* 1867, 437). — Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heifsem Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_3.2HCl + H_2O$. Lange Nadeln. Färbt sich in wässeriger Lösung rasch braunviolett. Leicht löslich in Alkohol. — $C_9H_{12}N_2O_3.H_2SO_4$. Krystalle. — $C_9H_{12}N_2O_3.2H_2SO_4$. Warzen; leicht löslich in Wasser. — $2(C_9H_{12}N_2O_3.H_2SO_4).ZnSO_4$. Krystalle.

Tyrosinsulfonsäure $C_9H_{11}NSO_6 + 2H_2O = C_9H_{10}(SO_3H)NO_3 + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Tyrosin mit 4—5 Thln. Vitriolöl auf 100° (STAEDELER, *A.* 116, 91). — Stärkemehlartiges Pulver, löslich in Wasser und Alkohol. Scheidet sich aus einer heifsen, koncentrirten, wässerigen Lösung beim Erkalten in wasserfreien, krystallinischen Krusten ab, die sich äufserst schwer in kaltem Wasser lösen. Aus der Lösung der wasserhaltigen Säure wird, durch koncentrirte Salzsäure, die wasserfreie Säure gefällt. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Die Salze sind sämmtlich amorph und meist leicht löslich in Wasser. — $NH_4.C_9H_{10}NSO_6 + H_2O$. — $Ca(C_9H_{10}NSO_6)_2 + 5H_2O$. — $Ba(C_9H_{10}NSO_6)_2 + 4H_2O$. Gummiähnliche Masse. Reagirt alkalisch; schmeckt unangenehm salzig und bitter.

Durch Erhitzen von 1 Thl. Tyrosin mit 4—5 Thln. Schwefelsäure auf freiem Feuer soll (nach STAEDELER) eine isomere Tyrosinsulfonsäure entstehen, deren Baryumsalz $Ba(C_9H_{10}NSO_6)_2$ amorph ist, neutral reagirt und süfs schmeckt.

Erhitzt man Tyrosin mit 15—20 Thln. Vitriolöl auf freiem Feuer, so entstehen mehrere zweibasische Sulfonsäuren. Mit Baryt neutralisirt, krystallisiren zunächst Warzen $Ba.C_9H_9NSO_6 + 3H_2O$, die sich schwer in kaltem Wasser lösen und mit Eisenchlorid dieselbe violette Färbung geben, wie die Salze $Ba(C_9H_{10}NSO_6)_2$ (STAEDELER).

Verbindung $C_{13}H_{19}NJO_3K = CH_3O.C_6H_4.C_2H_3(CO_2.K).N(CH_3)_3.J$. *Bildung.* Beim abwechselnden Versetzen einer Lösung von Tyrosin in Kali und Holzgeist mit Methyljodid (5 Mol.) und Kali (im Ganzen 5 Mol.) (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 11, 550). — Tafeln und Prismen. Löslich in Wasser, ziemlich leicht in warmem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in Trimethylamin, p-Cumarmethyläthersäure und HJ. $C_{13}H_{19}NJO_3K + KHO = N(CH_3)_3 + C_{10}H_9O_3.K + KJ + H_2O$.

Tyrosinhydantoïnsäure $C_{10}H_{12}N_2O_4 = OH.C_6H_4.CH_2.CH(NH.CO.NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Kaliumcyanat in ein kochendes Gemisch von Tyrosin und Wasser (JAFFÉ, *H.* 7, 310). Man setzt so lange KCNO hinzu, bis alles Tyrosin gelöst ist und die Lösung, auf Zusatz von Essigsäure, kein Tyrosin absetzt. Dann neutralisirt man mit Essigsäure, verdampft die Lösung zum Syrup und kocht diesen mit absolutem Alkohol aus. Das beim Erkalten auskrystallisirende Salz der Tyrosinhydantoïnsäure fällt man mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Dicke, glashelle Nadeln (aus verdünnter, wässeriger Lösung) oder lange, rhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in reinem Aether. Beginnt bei 154—155° zu schmelzen, ist aber bei 170° noch nicht völlig geschmolzen; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Die wässerige Lösung giebt mit MILLON'schem Reagenz, beim Erwärmen, intensive Rothfärbung und einen dunkelrothen Niederschlag. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser auf 160—170°, in CO_2, NH_3 und Tyrosin. — $K.C_{10}H_{11}N_2O_4 + H_2O$. Scheidet sich beim Versetzen einer verdünnten, alkoholischen Lösung mit Benzol in durchsichtigen Blättchen und Tafeln ab.

Tyrosinhydantoïn $C_{10}H_{10}N_2O_3 = OH.C_6H_4.C_2H_3\left\langle\begin{matrix}NH.CO\\CO.NH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Tritt im Harn von Kaninchen auf, denen grofse Mengen Tyrosin eingegeben werden (BLENDERMANN, *H.* 6, 253). — Der mit HCl angesäuerte und eingedamfte Harn wird mit Aether erschöpft, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 275—280°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether, etwas leichter in heifsem Wasser und noch leichter in NH_3. Fast unlöslich in verdünnten Mineralsäuren. Giebt mit MILLON's Reagenz eine rothe Färbung. Zerfällt beim Erhitzen mit Barytwasser, im Rohr, in CO_2, NH_3 und Tyrosin.

10. **Phloretinsäure** (o-Oxyhydratropasäure; s. Isophloretinsäure S. 1009). $OH.C_6H_4.CH(CO_2H).CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Phloretin mit Kalilauge (HLASIWETZ, *J.* 1855, 700). $C_{15}H_{14}O_5 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_6H_6O_3$ (Phloroglucin). — *Darstellung.* Man kocht 20 g Phloroglucin mit 150 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,20) 3 Stunden lang,

neutralisirt dann genau mit H_2SO_4, giebt sehr wenig überschüssiges Natriumdicarbonat hinzu und zieht das Phloroglucin mit Aether aus. Nun wird mit H_2SO_4 übersättigt und die Phloretinsäure in Aether aufgenommen. Dieselbe wird aus Wasser umkrystallisirt (SCHIFF, *A.* 172, 357). Man erhält sie völlig weifs, wenn man sie in Aether löst und durch allmählichen Zusatz von CS_2 Beimengungen ausfällt (TRINIUS, *A.* 227, 270). — Monokline Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 129°. Leicht löslich in kaltem Aether. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in CS_2. Färbt sich mit Eisenchlorid grün (vgl. Isophloretinsäure S. 1010). Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, in CO_2, o-Aethylphenol $C_2H_5.C_6H_4.OH$ und etwas Phenol (OLIVERI, *G.* 13, 264). Wird beim Schmelzen mit (5—6 Thln.) Aetzkali in p-Oxybenzoësäure und Essigsäure gespalten (BARTH, *A.* 152, 96); auch beim Schmelzen (mit 8—10 Thln.) Aetznatron wird p-Oxybenzoësäure gebildet (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259).

Salze und Derivate: HLASIWETZ, *A.* 102, 149. — $Ba(C_9H_9O_3)_2$ (bei 100°). — $Ba.C_9H_8O_3 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen des einbasischen Salzes mit sehr koncentrirtem Barytwasser. — Warzen (aus siedendem Wasser). — $Pb.C_9H_8O_3$ (bei 120°). Voluminöser Niederschlag. — $Cu.C_9H_8O_3$ (bei 120°). Das einbasische Salz $Cu(C_9H_9O_3)_2$ scheidet, beim Kochen seiner ätherischen Lösung, das zweibasische Salz in blaugrünen Flittern aus, die sich nicht in Alkohol und Aether und nur wenig in siedendem Wasser lösen.

Phloretinsaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_9H_{10}O_3$. Breite Blätter (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = OH.C_6H_4.C_3H_4O_2.C_2H_5$. Dickflüssig. Siedet oberhalb 265° (HLASIWETZ).

Isoamylester $C_{14}H_{20}O_3 = OH.C_6H_4.C_3H_4O_2.C_5H_{11}$. Sehr dickflüssig. Siedet oberhalb 290° (HLASIWETZ).

Methyläthersäure $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_5O_2$. *Bildung.* Der Methylester dieser Säure entsteht durch Kochen von Phloretinsäure mit (2 Mol.) Aetzkali, Holzgeist und Methyljodid (KÖRNER, CORBETTA, *B.* 7, 1732). — Grofse, spiefsige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 103,4°. Sublimirt leicht auf dem Wasserbade. Löslich in 900 Thln. Wasser von 25°, viel leichter in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch glatt zu Anissäure oxydirt. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Breite, dünne Blättchen.

Methylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_8(CH_3)_2O_3$. Tafeln. Schmelzp.: 38°; Siedep.: 278° (K., C.).

Phloretinäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_3H_5O_2$. Cholesterinartige Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 106,5° (KÖRNER, CORBETTA).

Phloroglucid $C_{33}H_{32}O_{14}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Phloretinsäure mit Phloroglucin auf 170—180° (HLASIWETZ, *A.* 119, 212). $4C_6H_6O_3 + C_9H_{10}O_3 = C_{33}H_{32}O_{14} + H_2O$. — Kleine Krystalle. Wenig löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

Triphloretid $C_{27}H_{26}O_7$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phloretinsäure mit Phosphoroxychlorid (SCHIFF, *A.* 172, 358). $3C_9H_{10}O_3 = C_{27}H_{26}O_7 + 2H_2O$. — Feine Blättchen (aus Eisessig). Kaum löslich in Wasser und heifsem Alkohol. Geht beim Erwärmen mit Aetzkali in Phloretinsäure über.

Phloretinsäureamid $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Phloretinsäureäthylester und koncentrirtem Ammoniak (HLASIWETZ, *A.* 102, 162). — Kurze, feine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 110—115°. Löslich in Alkohol und Aether.

Dibromphloretinsäure $C_9H_8Br_2O_3$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Phloretinsäure mit Brom (HLASIWETZ, *A.* 102, 161). — Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_9H_7Br_2O_3)_2$ (bei 120°). Prismatische Krystalle.

Dinitrophloretinsäure $C_9H_8N_2O_7 = C_9H_8(NO_2)_2O_3$. *Bildung.* Entsteht in zwei isomeren Modifikationen, je nach dem man koncentrirte oder wässerige Salpetersäure auf Phloretinsäure einwirken lässt (HLASIWETZ, *A.* 102, 155).

a-Säure. *Darstellung.* Man trägt Phloretinsäure in kalt gehaltene Salpetersäure (von gewöhnlicher Stärke) ein. — Hellcitronengelbe Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in Alkohol. Leicht löslich in Alkalien mit rother Farbe. — $K_2.C_9H_6N_2O_7$ (bei 120°). Tieforangerothe Prismen. — $Ba.\bar{A}$ (bei 120°). Orangegelbe Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid lichtbraune Flocken.

b-Säure. *Darstellung.* Man setzt tropfenweise Salpetersäure zu einer warmen, wässerigen Lösung von Phloretinsäure. — Dunkelgoldgelbe, stark glänzende Schuppen oder Blättchen. Von gleicher Löslichkeit wie die a-Säure. — $(NH_4)_2.C_9H_6N_2O_7$. Dunkelgelbe Nadeln. — $Ba.\bar{A}$ (bei 120°). Orangegelbe Krystallwarzen. Leichter in Wasser löslich als das Baryumsalz der a-Säure.

Sulfophloretinsäure $C_9H_{10}SO_6 = C_9H_9(SO_3H)O_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von Phloretinsäure mit Schwefelsäureanhydrid (NACHBAUR, *J.* 1858, 271). — Sehr saurer Syrup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Na_2.C_9H_8SO_6$. — Mg.A + 5 H_2O. Gummiartig. — Ca.A + 4 H_2O. Krystallinisch. — Ba.A + 3 H_2O. Rhomboëdrische (?) Krystalle, unlöslich in Alkohol.

Isophloretinsäure. Ist wohl nur völlig reine Phloretinsäure. *Bildung.* Isophloretin zerfällt, beim Kochen mit sehr koncentrirter Kalilauge, in Phloroglucin und Isophloretinsäure (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 711). Beim Behandeln von p-Amidohydratropasäure $NH_2.C_6H_4.CH(CH_3).CO_2H$ mit salpetriger Säure (TRINIUS, *A.* 227, 268). — Große Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 129°. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird durch Bleizucker nicht gefällt. — $Ba(C_9H_9O_3)_2$ (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

11. **Säure aus Teucrin** s. Glykoside.

B. Alkoholsäuren $C_9H_{10}O_3$. 1. **Acetophenonhydroxycarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Acetophenoncarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_3$ mit Natriumamalgam entsteht das Anhydrid dieser Säure (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2205). — $Ag.C_9H_9O_3$. Feine Nadeln; ziemlich löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Silberoxyd und Anhydrid.

Anhydrid $C_9H_8O_2 = C_6H_4\langle{CH.CH_3 \atop CO—O}$. Dickes Oel. Erstarrt unter 0° und schmilzt bei Handwärme. Siedep.: 275—276° bei 759 mm (GABRIEL, *B.* 20, 2500). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Dampfdichte = 74 (ber. = 74; H = 1). Unlöslich in Wasser und kalten Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn. Löst sich beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser, dabei in die Säure $C_9H_{10}O_3$ übergehend.

2. **Phenyl-α-Milchsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Toluylsäurealdehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ mit Blausäure und Salzsäure (ERLENMEYER, *B.* 13, 303). Beim Erhitzen von Benzyltartronsäure $C_6H_5.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$ auf 160—180° (CONRAD, *A.* 209, 247). Beim Behandeln von Phenylglycidsäure $O\langle{CH.C_6H_5 \atop CH.CO_2H}$ mit Natriumamalgam (PLÖCHL, *B.* 16, 2823). Siehe auch das Nitril. — Große, dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 97—98°. Zerfällt oberhalb 130° in Ameisensäure und α-Toluylsäurealdehyd. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° entstehen CO, SO_2 und ein Kondensationsprodukt des α-Toluylsäurealdehyds $C_{24}H_{20}O_2$. — $Ba(C_9H_9O_3)_2 + H_2O$. Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser (C.).

Nitril (Phenyloxypropionitril, Phenyläthylidencyanhydrin) $C_9H_9NO = C_6H_5.CH_2.CH(OH).CN$. *Bildung.* Beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Phenylacetaldehyd und wasserfreier Blausäure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 187). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 57—58°. Verliert bei 100° Blausäure. Löslich in 100 Thln. kalten Wassers. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr schwer in (siedendem) Ligroïn. In kaltem Benzol bedeutend weniger löslich als in heißem. Verbindet sich mit NH_3 zum Nitril der Phenyl-α-Amidopropionsäure $C_6H_5.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$.

Phenyl-β-Brommilchsäure $C_6H_5.CHBr.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylglycerinsäure $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H$ und rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (LIPP, *B.* 16, 1290). — Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1882, 364). Liefert, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, wenig Phenylglycidsäure $C_9H_8O_3$ und α-Phenyloxyakrylsäure $C_9H_8O_3$. Beim Kochen mit wässerigem Kali entsteht hauptsächlich Phenylacetaldehyd.

Nitrophenylmilchsäuren $C_9H_9NO_5 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CH(OH).CO_2H$. a. o-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben der p-Säure, bei der Einwirkung von koncentrirter Salpetersäure auf Phenylmilchsäure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 228). — Liefert bei der Reduktion Oxyhydrocarbostyril.

b. p-Säure. *Bildung.* Das Nitrat dieser Säure entsteht beim Eintragen von 10 g Phenylmilchsäure in 40 g auf —5 bis —10° abgekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Fällt man die Lösung mit dem 3—4fachen Volumen Wasser und löst das ausgeschiedene Oel in heißem Wasser, so scheidet sich das Nitrat der p-Nitrosäure in Krystallen aus; das Nitrat der o-Säure bleibt gelöst und kann der Lösung durch Aether entzogen werden (ERLENMEYER, LIPP). — $C_9H_8N_2O_7 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CH(NO_3).CO_2H$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Aether. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, p-Nitrobenzaldehyd und p-Nitrobenzoësäure.

Nitrophenylchlormilchsäure $C_9H_8ClNO_5 = C_6H_4(NO_2).CHCl.CH(OH).CO_2H$. a. o-Säure. *Bildung.* Aus o-Nitrophenyloxyakrylsäure und rauchender Salzsäure (LIPP, *B.* 19, 2649). — Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt nicht unzersetzt bei

125—126°. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Wird von alkoholischem Kali in HCl und o-Nitrophenyloxyakrylsäure zerlegt.

b. p-Säure. *Bildung.* Beim Uebergießen von 1 Thl. p-Nitrophenyloxyakrylsäure mit 5 Thln. rauchender Salzsäure (LIPP, *B.* 19, 2646; vgl. ERLENMEYER, *B.* 14, 1868). Kleine, glänzende Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 167—168°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem. Zerfällt bei 2stündigem Erhitzen mit Wasser oder mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) auf 150° in CO_2, HCl u. s. w. Beim Kochen der wässerigen Lösung des Baryumsalzes erfolgt Spaltung in p-Nitrophenylacetaldehyd, CO_2 und $BaCl_2$. Wird von alkoholischem Kali glatt in HCl und p-Nitrophenyloxyakrylsäure zerlegt.

o-Nitrophenylbrommilchsäure $C_9H_8BrNO_5 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen von o-Nitrophenyloxyakrylsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (MORGAN, *B.* 17, 221). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 135°. Wird von kalter Sodalösung leicht zersetzt in HBr und o-Nitrophenyloxyakrylsäure.

Amidophenylmilchsäuren $C_9H_{11}NO_3 = NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(OH).CO_2H$. a. o-Säure. *Bildung.* Nicht im freien Zustande bekannt. Das **Anhydrid** dieser Säure (Oxyhydrocarbostyril) $C_9H_9NO_2 = C_6H_4\langle{NH.CO \atop CH_2.CH(OH)}$ entsteht beim Behandeln des Nitrates der o-Nitrophenylmilchsäure mit Zinn und Salzsäure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 230). Das Anhydrid krystallisirt (aus Alkohol) in glänzenden Blättchen. Schmelzp.: 197 bis 198°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in Aether.

b. p-Säure $C_9H_{11}NO_3 + {}^1/_2 H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrophenylmilchsäurenitrat mit Zinn und Salzsäure (ERLENMEYER, LIPP). — Feine Nadeln (aus Alkohol von 93%). Schmilzt unter Zersetzung bei 188—189°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt und reagirt sauer. — $C_9H_{11}NO_3.HCl$. Krystallinische Masse. Leicht und unzersetzt löslich in Wasser und Alkohol.

c. Phenylamidomilchsäure $C_6H_5.CH(NH_2).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylglycidsäure $O\langle{CH.C_6H_5 \atop CH.CO_2H}$ und NH_3 bei 100° (PLÖCHL, *B.* 16, 2822). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 189—190°. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Aether, löslich in heißem Alkohol. Entwickelt, beim Kochen mit Kali, kein Ammoniak.

3. **Phenyl-β-Milchsäure** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von Phenylchlormilchsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (GLASER, *A.* 147, 86). Beim Kochen von (1 Thl.) Phenylbrompropionsäure $C_6H_5.CHBr.CH_2.CO_2H$ mit (10 Thln.) Wasser (FITTIG, BINDER, *A.* 195, 138) (Darstellung von β-Phenylmilchsäure). Beim Behandeln von β-Phenyloxyakrylsäureester $C_9H_8O_3.C_2H_5$ mit Natriumamalgam (PLÖCHL, *B.* 16, 2823). Beim Behandeln von Benzoylessigsäureester $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 47, 254). — Prismen. Schmelzp.: 93°. Sehr löslich in kaltem Wasser, mit kochendem Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Zerfällt bei 180° in Zimmtsäure und Wasser; ebenso beim Kochen mit Barytlösung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt rasch Spaltung ein in Wasser und Zimmtsäure und kleine Mengen Styrol C_8H_8, CO_2 und Styrolzimmtsäure $C_{17}H_{16}O_2$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 304). Verbindet sich äußerst leicht, durch einfaches Zusammenbringen, mit koncentrirter Salzsäure, HBr, HJ zu Phenylchlorpropionsäure u. s. w.

Salze: GLASER; FITTIG, KAST, *A.* 206, 26. — $K.C_9H_9O_3$. Feine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$ (F., K.). Warzen; schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 1^1/_2 H_2O$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in kaltem Wasser (F., K.). — $Ag.\bar{A}$. Weißer Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in glänzenden Blättchen.

Acetylphenylmilchsäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5.CH(O.CO.CH_3).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylmilchsäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (SLOCUM, *A.* 227, 59). — Perlglänzende Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 100,5°. Zerfällt oberhalb 200° glatt in Essigsäure und Zimmtsäure; beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid erfolgt aber diese Spaltung bereits bei 115—120°. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. Scheidet sich aus der Lösung in heißem Wasser als Pulver ab.

Phenyl-α-Chlormilchsäure $C_9H_9ClO_3 + H_2O = C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Durch Anlagern von unterchloriger Säure an Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ (GLASER, *A.* 147, 79). — *Darstellung.* Man sättigt die Lösung von 286 g krystallisirter Soda in 2 l Wasser bei 4° mit Chlor und gießt diese Lösung allmählich in eine auf 4° abgekühlte Lösung von 150 g Zimmtsäure in 2 l Wasser und (1 Mol.) K_2CO_3. Nach halbstündigem Stehen entfernt man die überschüssige unterchlorige Säure durch SO_2 und gießt 250 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) hinzu. Man lässt wieder 24 Stunden stehen

und dampft dann die vom Chlorstyrol und der freien Zimmtsäure filtrirte Lösung über freiem Feuer ein, bis sie sich zu trüben beginnt. Beim Erkalten krystallisirt Phenylchlormilchsäure aus; die Mutterlauge davon wird weiter eingedampft und schliefslich mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 185). — Feine, sechsseitige Blättchen (aus heifsem Wasser). Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1882, 364). Schmelzp.: 78—80°. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure und schmilzt dann bei 104°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in kochendem. Sehr unbeständig: verliert leicht das Chlor. Alkalien erzeugen β-Phenyloxyakrylsäure $C_9H_8O_3$ und Phenylglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$. Mit Natriumamalgam entsteht Phenylmilchsäure. Verbindet sich leicht mit rauchender Salzsäure zu Phenyldichlorpropionsäure. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, α-Chlorzimmtsäure. — $Ag.C_9H_8ClO_3$. Krystallpulver. Aeufserst leicht zersetzbar durch Licht und Wärme.

Phenylbrommilchsäure $C_9H_9BrO_3 + H_2O = C_6H_5.CH(OH).CHBr.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Durch Kochen von Phenyldibrompropionsäure $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2H$ mit Wasser (GLASER, *A.* 147, 84; ERLENMEYER, *B.* 13, 310). — Feine Blättchen (aus heifsem Wasser). Trimetrische Krystalle (aus $CHCl_3$) (HAUSHOFER, *J.* 1882, 364). Schmilzt bei 120—122°, unter Verlust des Krystallwassers; die wasserfreie Säure schmilzt bei 125°. Verliert das Krystallwasser leicht an der Luft; die wasserfreie Säure krystallisirt aus $CHCl_3$ in monoklinen Prismen (HAUSHOFER). Leicht löslich in heifsem Wasser und in siedendem Chloroform. Wird von Natriumamalgam, in saurer Lösung, zu Phenylmilchsäure reducirt (STOCKMEIER, *Dissertation*, 1883, S. 25). Zerfällt, beim Kochen mit Sodalösung, in HBr und β-Phenyloxyakrylsäure $C_9H_8O_3$ (ERLENMEYER). Verbindet sich leicht mit HCl und HBr. — $Ag.C_9H_8BrO_3$. Krystallpulver.

Phenyldibrommilchsäure $C_9H_8Br_2O_3 = C_6H_5.C_2HBr_2(OH).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromstyrol und α-Phenylbromakrylsäure, beim Kochen von β-Phenyltribrompropionsäure $C_6H_5.C_2HBr_3.CO_2H$ mit Wasser (KINNICUTT, PALMER, *Am.* 5, 386). In Wasser viel leichter löslich als α-Phenylbromakrylsäure. — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 184°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in $CHCl_3$, wenig löslich in CS_2 und Benzol.

α-Jodphenylmilchsäure $C_9H_9JO_3 = C_6H_5.CH(OH).CHJ.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Zimmtsäure mit wässeriger Chlorjodlösung (ERLENMEYER, ROSENHEK, *B.* 19, 2464). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 137—139°. Liefert mit HCl die Verbindung $C_{18}H_{16}ClJO_4$.

Nitrophenylmilchsäuren $C_9H_9NO_5 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO_2H$. a. o-Nitrosäure. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung der Verbindung von o-Nitrophenylmilchsäureanhydrid und Acetaldehyd in verdünntem Alkohol mit Ag_2O (BAEYER, DREWSEN, *B.* 16, 2206). o-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ zerfällt, beim Eintragen in heifse Sodalösung, in Nitrophenylmilchsäure, Nitrostyrol und Nitrozimmtsäure (EINHORN, *B.* 16, 2214). — *Darstellung.* Man kocht das entsprechende Amid $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH_2$ mit verdünnter Salzsäure und schüttelt dann mit Aether aus (EINHORN, *B.* 17, 2013). — Kurze, monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 190°, in o-Nitrozimmtsäure über. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht eine blaue Lösung. Verbindet sich mit HBr zu Nitrophenylbrompropionsäure. Wird von $FeSO_4 + NH_3$ zu Oxydihydrocarbostyril $C_9H_7N(OH)_2$ reducirt. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_5 = C_9H_8NO_5.CH_3$. Schmelzp.: 51° (EINHORN, *B.* 16, 2214; EINHORN, PRAUSNITZ, *B.* 17, 1660).

Anhydrid (Lakton) $C_9H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).CH\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle CO$. *Bildung.* Scheidet sich sehr bald ab, wenn pulverisirte o-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure mit überschüssiger, kalter Sodalösung übergossen wird (EINHORN, *B.* 16, 2209). o-Nitrophenylmilchsäure konnte bis jetzt nicht in ihr Anhydrid umgewandelt werden. — Hellgelbe, monokline Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmilzt bei 124° unter Zersetzung und Blaufärbung. Leicht löslich in $CHCl_3$ Aceton, Benzol und Eisessig, schwer in Aether und absolutem Alkohol. Wird durch Alkalien in Nitrophenylmilchsäure übergeführt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und o-Nitrostyrol; daneben entstehen etwas Indigo und Indoxyl. Auch beim Kochen mit Eisessig wird Indigo gebildet. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht Hydrocarbostyril C_9H_9NO. Verbindet sich mit Ammoniak, in der Wärme, zu Nitrophenyl-β-Amidopropionsäure.

Amid $C_9H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* o-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure, in NH_3 gelöst, wandelt sich schnell in Nitrophenylmilchsäureamid um. Das Anhydrid der o-Nitrophenylmilchsäure verbindet sich mit NH_3 zu Nitrophenylmilchsäureamid (EINHORN, *B.* 16, 2646). Aus o-Nitrophenyl-β-Milchsäureäthylester und Ammoniak (EINHORN, *B.* 17, 2013). — Feine Nadeln. Schmilzt bei 197° unter Blaufärbung.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer in Aether, Ligroïn, CS_2 und $CHCl_3$. Verbindet sich weder mit Basen, noch mit Säuren. Entwickelt, beim Kochen mit Alkalien, NH_3. Wird von salpetriger Säure, in der Wärme, in Nitrophenylmilchsäure umgewandelt. Liefert mit Essigsäureanhydrid erst das Acetylderivat $C_9H_9(C_2H_3O)N_2O_4$ und dann $C_9H_7(C_2H_3O)N_2O_3$. Bei der Reduktion mit $FeSO_4 + NH_3$ entsteht Oxydihydrocarbostyril $C_9H_7N(OH)_2$.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH.C_2H_3O$. *Bildung.* Beim Lösen von Nitrophenylmilchsäureamid in kochendem Essigsäureanhydrid (EINHORN, *B.* 16, 2647). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141—142°. Verbindet sich weder mit Basen, noch mit Säuren. Löst sich unzersetzt in siedendem Wasser. Unlöslich in kalter Natronlauge; beim Kochen mit Natron erfolgt Verseifung.

Anhydrid $C_9H_8N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CH\langle{NH \atop CH_2}\rangle CO$. *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben dem Acetylderivat des Anhydrids, beim Kochen von Nitrophenylmilchsäureamid mit gleich viel Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (EINHORN, *B.* 16, 2649). Man krystallisirt das mit Wasser gewaschene Produkt aus absolutem Alkohol und erhält zunächst eine Krystallisation des Acetylderivates $C_9H_7(C_2H_3O)N_2O_3$. Das in der Mutterlauge bleibende Anhydrid wird mit ganz verdünnter Natronlauge gekocht. — Glashelle, durchsichtige Prismen. Schmilzt gegen 80°. Löslich in viel heifsem Wasser. Wird durch Alkalien und Säuren nicht verändert.

Acetylderivat $C_{11}H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH\langle{N(C_2H_3O) \atop CH_2}\rangle CO$. *Bildung.* Bei 3stündigem Kochen von Nitrophenylmilchsäureamid mit Essigsäureanhydrid (EINHORN, *B.* 16, 2648). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Wird von verdünnter Natronlauge, schon in der Kälte, in NH_3 und o-Nitrozimmtsäure zerlegt.

b. m-Nitrophenylmilchsäure. *Bildung.* Entsteht, neben m-Nitrostyrol und m-Nitrozimmtsäure, beim Kochen des Natriumsalzes der m-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ mit Wasser (PRAUSNITZ, *B.* 17, 596). Aus der erhaltenen Lösung wird durch HCl die Nitrozimmtsäure ausgefällt und die von dieser Säure abfiltrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. — Fettglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Erhitzt man eine bei 0° mit HBr gesättigte eisessigsaure Lösung der Säure auf 140°, so entsteht Nitrophenyl-β-Brompropionsäure.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_9H_8NO_5.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J; entsteht auch beim Kochen der Säure mit Aethylalkohol und $ZnCl_2$ (EINHORN, PRAUSNITZ, *B.* 17, 1660). — Krystalle. Schmelzp.: 56°.

Anhydrid (Lakton) $C_9H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).\overline{CH.CH_2.CO}$ (O-Brücke). *Bildung.* Scheidet sich bei 8—10stündigem Stehen einer koncentrirten, wässerigen Lösung von m-nitrophenyl-β-brompropionsaurem Natrium aus (PRAUSNITZ, *B.* 17, 597). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und verdünntem Alkohol, leichter in $CHCl_3$, absolutem Alkohol und Aether. Geht, beim Erwärmen mit Alkalien, in Nitrophenylmilchsäure über. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und m-Nitrostyrol.

c. p-Nitrophenylmilchsäure. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ mit Alkalien (BASLER, *B.* 16, 3006). Wendet man hierbei nur wenig Alkali (KOH, NH_3, Na_2CO_3) an, so scheidet sich zunächst das Anhydrid der Nitrophenylmilchsäure aus, das durch Kochen mit (20 Thln.) Wasser in die Säure übergeht. — Spiefse (abgestumpfte Säulen). Schmelzp.: 130—132°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol, leicht in heifsem Wasser, Alkohol, Aether und Ligroïn. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Geht, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in p-Nitrozimmtsäure über. Verbindet sich mit HBr (gelöst in Eisessig) bei 150° zu Nitrophenyl-β-Brompropionsäure.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_5 = C_9H_8NO_5.CH_3$. Säulen. Schmelzp.: 72—74° (BASLER; EINHORN, PRAUSNITZ, *B.* 17, 1661). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_9H_8NO_5.C_2H_5$. Seideglänzende, strahlige Aggregate. Schmelzp.: 45—46° (BASLER, *B.* 16, 3006; EINHORN, PRAUSNITZ, *B.* 17, 1661).

Anhydrid (Lakton) $C_9H_7NO_4 = C_6H_4(NO_2).\overline{CH.CH_2.CO}$ (O-Brücke). *Darstellung.* Man übergiefst 12 Thle. feingepulverter p-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure mit der Lösung von 4 Thln. kalzinirter Soda in 100 Thln. Wasser, filtrirt nach 6—10 Stunden ab und krystallisirt den gut abgepressten Niederschlag aus absolutem Alkohol um (BASLER, *B.* 16, 3004). — Spiefse (aus absolutem Alkohol), Würfel (aus Aether). Schmelzp.: 91,9°. Leicht löslich in heifsem Benzol, Alkohol und Aether. Zerfällt bei 100° und auch beim Kochen mit Eisessig in CO_2 und p-Nitrostyrol. Geht beim Kochen mit Wasser in Nitrophenylmilch-

säure über. Verbindet sich leicht (bei 80°) mit HBr zu Nitrophenyl-β-Brompropionsäure und mit NH_3 zu Nitrophenyl-β-Amidopropionsäure.

Amid $C_9H_{10}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf p-Nitrophenyl-β-Brompropionsäure $C_6H_4(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ oder auf p-Nitrophenylmilchsäureanhydrid (BASLER, *B.* 17, 1495). Kompakte Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 166°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol u. s. w., ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Entwickelt, beim Erhitzen mit Alkalien, NH_3. Liefert mit salpetriger Säure Nitrophenylmilchsäure. Verbindet sich — von Basen — nur mit HgO. Liefert mit HBr eine in Tafeln oder Würfeln krystallisirende Verbindung, die bei 132—133° schmilzt und durch Wasser zerlegt wird.

Acetylderivat $C_{11}H_{12}N_2O_5 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Aus dem Amid und Essigsäureanhydrid (BASLER, *B.* 17, 1496). — Kleine Nadeln oder Spiefse. Schmelzp.: 146—150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; unlöslich in Soda.

Anilid $C_{15}H_{14}N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus p-Nitrophenylmilchsäureanhydrid und Anilin (BASLER, *B.* 17, 1502). Blättchen. Schmelzp.: 176°. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol, leicht in heifsem Eisessig. Verbindet sich mit Säuren.

p-Nitrophenylnitromilchsäure $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH(NO_2).CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_{10}N_2O_7 = C_6H_4(NO_2).CH(OCH_3).CH(NO_2).CO_2H$. **Methylester** $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_{10}H_9N_2O_7.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Nitrophenyl-α-Nitroakrylsäuremethylester mit Holzgeist (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 221). — Schmelzp.: 117—118°. Löslich in Natronlauge. Lässt sich kurze Zeit unzersetzt mit Sodalösung kochen. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100°, in CH_3Cl und Nitrophenylchlorpropionsäure. Verbindet sich mit Basen.

Aethylester $C_{12}H_{14}N_2O_7 = C_{10}H_9N_2O_7.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Nitrophenylnitroakrylsäureäthylester und Holzgeist (FR., M.). — Schmelzp.: 77°.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{12}N_2O_7 = C_6H_4(NO_2).CH(OC_2H_5).CH(NO_2).CO_2H$. **Methylester** $C_{12}H_{14}N_2O_7 = C_{11}H_{11}N_2O_7.CH_3$. *Bildung.* Aus Nitrophenylnitroakrylsäuremethylester und Weingeist (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 219). — Gelbe, monokline (HAUSHOFER, *A.* 229, 220) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 110°. Beim Einleiten von NH_3 in die ätherische Lösung des Esters fällt das Ammoniaksalz aus, dessen wässerige Lösung von Metallsalzen gefällt wird. So erhält man die Salze $Ba(C_{12}H_{13}N_2O_7)_2$ und $Ag.C_{12}H_{13}N_2O_7$. Behandelt man das Silbersalz mit Isoamylbromid, so resultirt blos der ursprüngliche Ester $C_{11}H_{11}N_2O_7.CH_3$.

Aethylester $C_{13}H_{16}N_2O_7 = C_{11}H_{11}N_2O_7.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Nitrophenylnitroakrylsäureäthylester und Weingeist (FR., M.). Monokline (HAUSHOFER, *A.* 229, 222) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 52°.

Nitrophenylchlormilchsäuren $C_9H_8ClNO_5 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CHCl.CO_2H$.

a. o-Nitrophenylchlormilchsäure. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Auflösung von o-Nitrozimmtsäure in verdünnter Natronlauge (BAEYER, *B.* 13, 2261). — Wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn, als weifse, krystallinische Masse gefällt. Schmelzp.: 119—120°. Löslich in Aether. Giebt mit Natriumamalgam oder mit Eisenvitriol und Natronlauge Indol. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und o-Nitrophenyloxyakrylsäure $C_9H_7(NO_2)O_3$.

b. p-Nitrophenylchlormilchsäure. Durch Einleiten von Chlorgas in eine abgekühlte Lösung von p-Nitrozimmtsäure in verdünnter Sodalösung (BEILSTEIN, KUHLBERG, *A.* 163, 142). — Kleine, flache, rhombische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 165°. Beständiger und in Wasser weniger löslich als Phenylchlormilchsäure. Zersetzt sich nicht bei 2stündigem Erhitzen mit Wasser auf 150° (LIPP, *B.* 19, 2646). Beim Erhitzen mit HCl (spec. Gew. = 1,1) auf 150° entsteht Chlornitrozimmtsäure. Die wässerige Lösung des Baryumsalzes zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, beim Erwärmen der Säure mit Soda erfolgt aber Spaltung in p-Nitrophenyloxyakrylsäure und HCl.

o-Nitrophenylbrommilchsäure $C_9H_8BrNO_5 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einblasen von Bromdampf in eine mit (1 Mol.) Soda versetzte, wässerige Lösung von (2 Mol.) o-nitrozimmtsaurem Natrium (MORGAN, *B.* 17, 219). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 145—147°. Leicht löslich in kaltem Aether und scheidet sich daraus als langsam krystallisirender Syrup aus. Löslich in CS_2; leicht löslich in Alkohol und Benzol. Wird durch kalte Sodalösung und durch wässeriges Ammoniak in HBr und o-Nitrophenyloxyakrylsäure zerlegt.

4. **Atrolaktinsäure** $C_9H_{10}O_3 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3.C(C_6H_5)(OH).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Durch Kochen von Bromhydratropasäure $C_9H_9BrO_2$ (Additionsprodukt von HBr an Atropasäure) mit Sodalösung (FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 153; FITTIG, KAST, *A.* 206, 24).

Beim Erwärmen von Hydratropasäure $C_9H_{10}O_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (LADENBURG, *A.* 217, 107). Beim Behandeln von Acetophenonhydrocyanid $CH_3.CO.C_6H_5.HCN$ [= $CH_3.C(OH)CN.C_6H_5$] mit rauchender Salzsäure, in der Kälte (SPIEGEL, *B.* 14, 1353; TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1980). Durch Kochen von salzsaurer α-Amidohydratropasäure $CH_3.C(NH_2)(C_6H_5).CO_2H$ mit (1 Mol.) Natriumnitritlösung (Darstellung von Atrolaktinsäure) (TIEMANN, KÖHLER). — Breite Nadeln oder rhombische Tafeln. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 80—85°. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 90—91°, die wasserfreie Säure bei 93—94°. Leicht löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in heifsem. Bleibt beim Erhitzen mit Barytwasser auf 140—150° zum gröfsten Theile und beim blofsen Kochen mit Barytwasser völlig unverändert (Unterschied von Phenylmilchsäure). Spaltet sich, beim Kochen mit starker Salzsäure, in Wasser und Atropasäure (L.). Verbindet sich leicht mit, bei 0° gesättigter, Bromwasserstoffsäure zu α-Bromhydratropasäure (F., K.).

Salze: FITTIG, WURSTER. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 8H_2O$. Kleine Drusen oder Krusten. Leicht löslich in siedendem Wasser, schwerer in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Drusen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Blättchen oder Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitril $CH_3.C(C_6H_5)(OH).CN$ s. Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.C(OC_2H_5)(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei mehrtägigem Stehen von Acetophenonchlorid $C_6H_5.CCl_2.CH_3$ (aus Acetophenon und PCl_5 dargestellt) mit einer Lösung von KCN in 50procentigem Alkohol in der Kälte (LADENBURG, *A.* 217, 105). Beim Kochen mit Baryt geht das Nitril in die Säure über. Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Bromhydratropasäureester mit Natriumäthylat (RÜGHEIMER, *B.* 14, 447). — Kleine Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 59,5—62°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Aether. Liefert beim Kochen mit HCl Atropasäure $C_9H_8O_2$.

Dibromatrolaktinsäure $C_9H_8Br_2O_3 = CHBr_2.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Benzol in ein, in der Kälte bereitetes, Gemisch von 1 Thl. Dibrombrenztraubensäure und 20 Thln. Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1236). $C_3H_2Br_2O_3 + C_6H_6 = C_9H_8Br_2O_3$. Das Produkt wird in Wasser gegossen und der Niederschlag aus $CHCl_3$ umkrystallisirt. Die Waschwasser geben, beim Schütteln mit Aether, noch ziemlich viel von der Säure. — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 167°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und in heifsem Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in CO_2, HBr und Bromacetophenon. $C_9H_8Br_2O_3 = CO_2 + HBr + C_6H_5.CO.CH_2Br$. Wird von Natriumamalgam in Atrolaktinsäure übergeführt. Starke Säure. — Der Aethylester ist ölig und wird sehr leicht durch verdünnte Sodalösung verseift.

5. **Tropasäure** $C_6H_5.CH(CH_2.OH).CO_2H$. *Bildung.* Atropin spaltet sich, beim Erwärmen mit Barytwasser, in Tropasäure und Tropin (LOSSEN, *A.* 138, 233). $C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_9H_{10}O_3 + C_8H_{15}NO$. In gleicher Weise zerfällt das isomere Hyoscyamin (LADENBURG, *B.* 13, 254). Beim Erhitzen von Chlorhydratropasäure $C_9H_9ClO_2$ mit Sodalösung auf 120° (SPIEGEL, *B.* 14, 237) oder beim Kochen mit Potaschelösung (Darstellung von Tropasäure (MERLING, *A.* 209, 5). — *Darstellung.* Man erwärmt Atropin mit Barytwasser auf 60°, fällt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die aus dem Aether abgeschiedene Tropasäure wird mit Benzol gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt (KRAUT, *A.* 148, 238). — Scheidet sich aus der heifsen, koncentrirten, wässerigen Lösung in Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in Tafeln ab. Schmelzp.: 117—118° (LOSSEN; FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 147). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Löslich in 49 Thln. Wasser von 14,5° (LOSSEN), in jedem Verhältniss in heifsem. Fast unlöslich in CS_2 und in kaltem Benzol. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 130° unverändert. Geht bei längerem Kochen mit Baryt in Atropasäure $C_9H_8O_2$ über. Beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140° entsteht Isatropasäure $C_9H_8O_2$ und bei 180° Tropid. PCl_5 erzeugt Chlorhydratropasäurechlorid $C_9H_8ClO.Cl$. — $Ca(C_9H_9O_3)_2 + 4H_2O$. Viereckige Tafeln (LOSSEN). Rhombische Krystalle (ULRICH, *A.* 209, 6). Krystallisirt auch wasserfrei (KRAUT). Wandelt sich bei 220° in atropasaures, isatropasaures und kohlensaures Salz um (K.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; lässt sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren (L.).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5.C_2H_4O.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (LADENBURG, *B.* 12, 948). — Unkrystallisirbarer Syrup.

Tropid $C_8H_8O_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Tropasäure für sich auf 160° oder mit rauchender Salzsäure auf 180° (LADENBURG, *B.* 12, 947). — Zähflüssiger Syrup. Wandelt, sich beim Erwärmen mit Kalkhydrat auf 60°, theilweise wieder in Tropasäure um.

Chlortropasäure $C_9H_9ClO_3$. *Bildung.* Durch Uebergiefsen von Atropasäure mit

wässeriger unterchloriger Säure (LADENBURG, *A.* 217, 110). — Krystalle. Schmelzp.: 128—130°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Benzol. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisenfeile, in alkalischer Lösung, in Tropasäure über.

6. m-**Methylmandelsäure** $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Uebergiefsen eines Gemisches aus (1 Mol.) KCN und (1 Mol.) m-Toluylaldehyd, gelöst in Aether, mit (1 Mol.) Salzsäure (BORNEMANN, *B.* 17, 1469). Um daraus die Säure zu erhalten, erwärmt man das Nitril mit 10 Thln. rauchender Salzsäure auf 60—70°, verdünnt mit heifsem Wasser und kocht, bis alles Nitril gelöst ist. Dann lässt man erkalten, filtrirt, verdunstet das Filtrat und behandelt den Rückstand mit Aether. Die in den Aether übergegangene Säure wird an Baryt gebunden. — Kleine, glänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 84°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine Warzen.

7. p-**Methylmandelsäure** (p-Tolyloxyessigsäure) $CH_3.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Tolylglyoxylsäure $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$ mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und NH_3 (CLAUS, KROSEBERG, *B.* 20, 2050). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145—146°. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. — $Na.\bar{A}$. — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_3 = C_9H_9O_3.C_2H_5$. Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 77° (CL., KR.).

C. Säuren $C_9H_{10}O_3$ von unbekannter Konstitution. 1. **Alorcinsäure** $C_9H_{10}O_3 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge (neben Orcin und p-Oxybenzoësäure) beim Schmelzen von Aloë mit Aetznatron (WESELSKY, *A.* 167, 65). — *Darstellung.* Man schmilzt 1 Thl. Soccotora-Aloë mit 3 Thln. Aetznatron in einer geräumigen eisernen Pfanne, bis der anfangs gebildete Schaum stark einsinkt, säuert die Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet den Aether und entfernt aus dem Rückstande die meiste p-Oxybenzoësäure durch Krystallisation. Die Mutterlauge von dieser Säure versetzt man mit Wasser, fällt mit Bleizucker, entbleit das Filtrat durch H_2S und sättigt es mit $BaCO_3$. Durch Aether wird nun das Orcin ausgezogen und dann die Lösung aufs neue mit Schwefelsäure und Aether behandelt. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich noch etwas p-Oxybenzoësäure aus. Die Mutterlauge davon neutralisirt man mit $BaCO_3$, fällt fremde Beimengungen durch Bleizucker und dann durch Bleiessig Alorcinsäure. Der Niederschlag wird durch Schwefelsäure zerlegt, die Säure durch Aether ausgezogen und dann der trockenen Destillation unterworfen. Es geht das Anhydrid über, welches man durch anhaltendes Kochen mit Wasser in Alorcinsäure überführt. — Lange Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei 97° und nach dem Trocknen im Vakuum, über H_2SO_4, bei 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht bei der Destillation in das Anhydrid über. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Die alkalischen Lösungen der Säure färben sich an der Luft intensiv kirschroth. Mit wenig eines Alkalihypochlorites tritt Purpurfärbung ein. Reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt, beim Schmelzen mit 3 Thln. Aetzkali, in Essigsäure und Orcin. $C_9H_{10}O_3 + H_2O = C_2H_4O_2 + C_7H_8O_2$. — $Ca(C_9H_9O_3)_2$. Längliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Smaragdgrüne Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in Aether und Alkohol.

Anhydrid $C_9H_8O_2$. Krystallinisch. Schmelzp.: 138° (W.). Sublimirt, zwischen Uhrgläsern, in Blättchen. Löst sich langsam in siedendem Wasser, dabei in Alorcinsäure übergehend. Rascher erfolgt die Umwandlung in Gegenwart von kohlensauren Alkalien.

Acetylalorcinsäure $C_{11}H_{12}O_4 + H_2O = C_9H_9(C_2H_3O)O_3 + H_2O$. *Bildung.* Aus Alorcinsäure und Acetylchlorid (WESELSKY). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 125°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser. Zerfällt bei der Destillation in Essigsäure und Alorcinsäureanhydrid.

2. **Usnetinsäure** (Decarbousninsäure). *Vorkommen.* In kleiner Menge, neben Carbousninsäure $C_{19}H_{16}O_8$, in der Bartflechte (Usnea barbata *Hoffmann*) (HESSE, *B.* 10, 1326). — Platte Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 172°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in Chloroform, leicht in Aether, sehr leicht in kochendem Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Giebt, in alkalischer Lösung, mit wenig Natriumhypochlorit keine Färbung.

4. Säuren $C_{10}H_{12}O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. o-**Propylphenolcarbonsäure** $OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7 = 1:2:3)$. *Bildung.* Durch Behandeln von o-Normalpropylphenol $C_3H_7.C_6H_4(OH)$ mit Natrium und Kohlensäure (SPICA, *J.* 1878, 585). — Schmelzp.: 93—94°. —

$Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$. Weifser Niederschlag.

2. **p-Propylphenolcarbonsäure** $OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7 = 1 : 2 : 5)$. *Bildung.* Durch Behandeln von p-Normalpropylphenol $C_3H_7.C_6H_4(OH)$ mit Natrium und Kohlensäure (SPICA, *J.* 1878, 585). — Schmelzp.: 98°. Wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 3H_2O$. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$.

3. **Isooxycuminsäure** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(OH).CO_2H(CO_2H:OH:C_3H_7 = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei anhaltendem mäfsigen Erhitzen von Carvakrol ($OH : C_3H_7 : CH_3 = 1 : 3 : 6$) mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 11, 1061). Bei längerem Schmelzen von α-isocymolsulfonsaurem Natrium mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 12, 432). Beim Behandeln von o-Amidocuminsäure mit salpetriger Säure (WIDMAN, *B.* 19, 270). Beim Kochen von Oxyisopropylsalicylsäure $C_3H_7.C(OH).C_6H_3(OH).CO_2H$ mit konc. HJ und etwas Phosphor; beim Behandeln von p-Propenylsalicylsäure $OH.C_6H_3(C_3H_5).CO_2H$ mit Natriumamalgam (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3312). — Flache Nadeln oder kurze Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 93°. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothviolette Färbung. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform. Zerfällt bei der trockenen Destillation oder beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 190° in CO_2 und m-Propylphenol. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Ziemlich leicht lösliche Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine rhombische Tafeln oder kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Nitroisooxycuminmethylläthersäure $C_{11}H_{13}NO_5 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_3H_7)CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Cymophenolmethyläther mit verdünnter Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1880, 664). — Gelbliche Krystalle. Schmelzp.: 145—146°. — $Ba.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$.

4. **Thymooxycuminsäure** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(OH).CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7 = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxyterephtalsäure $C_8H_6O_5$, m-Oxybenzoësäure u. a. Produkten, beim Schmelzen von Thymol mit Aetzkali (BARTH, *B.* 11, 1571). Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von thymylschwefelsaurem Kalium $(C_{10}H_{13}).KSO_4$ mit Chamäleonlösung und Kochen des gebildeten Oxydationsproduktes mit HCl (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3307). Aus Amidocuminsäure und salpetriger Säure (CAHOURS, *A.* 109, 20; LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 1663). — *Darstellung.* Man schmilzt Thymol mit Aetzkali, säuert die Schmelze mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand aus Wasser krystallisirt, wobei sich zunächst die sehr schwer lösliche Oxyterephtalsäure abscheidet. — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 141—143°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Die kalt gesättigten Lösungen werden durch Eisenchlorid fast unmerklich getrübt. Wird nur in ganz koncentrirter Lösung durch Bleizucker gefällt. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 200° nicht angegriffen. Destillirt zum Theil unzersetzt und zerfällt anderen Theils in Wasser und Anhydrid. Beim Glühen mit Aetzkalk entstehen phenolartige Körper (C_6H_6O und C_7H_8O?) und (in Kali unlösliche) anisolartige Körper ($C_8H_{10}O$ und $C_9H_{12}O$?). Geht, bei längerem Schmelzen mit Aetzkali, in Oxyterephtalsäure über, welche dann weiter in CO_2 und m-Oxybenzoësäure zerfällt.

Salze: BARTH. — $Na.C_{10}H_{11}O_3 + 2^1/_4H_2O$. Grofse Blätter, die sehr leicht verwittern. — $Na_2.C_{10}H_{10}O_3 + 1^1/_2H_2O$ (über Schwefelsäure, im Vakuum getrocknet). Zerfliefsliche Krystalle. — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2$ (bei 130°). Krystallinische Massen. Leicht löslich in Wasser. — $Cd(C_{10}H_{11}O_3)_2 + H_2O$. Kleine Tafeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Aether. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (L., L.).

Aethylester $C_{12}H_{16}O_3 = OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl. — Lange Prismen. Schmelzp.: 73—75° (BARTH).

Anhydrid $C_{20}H_{22}O_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Säure bis zum Sieden und Auskochen des nicht flüchtigen Rückstandes mit Wasser (BARTH). — Amorph. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und in Kalilauge. Geht beim Kochen mit Kali in Thymooxycuminsäure über.

Dibromthymooxycuminsäure $C_{10}H_{10}Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Verreiben der Säure mit Brom (BARTH). — Krystallinische Masse.

5. **m-(β)-Oxycuminsäure** $OH.C_6H_3[CH(CH_3)_2].CO_2H$ ($CO_2H : OH : C_3H_7 = 1 : 3 : 4$) (?). *Bildung.* Durch längeres Schmelzen des β-isocymolsulfonsauren Natriums mit Aetzkali (JACOBSEN, *B.* 12, 433). — Schmelzp.: 166—170°. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung.

6. **o-Isopropylphenolcarbonsäure** $OH.C_6H_3(C_3H_7).CO_2H(CO_2H : OH : C_3H_7 = 1:2:3)$. *Bildung.* Aus Isopropylphenol $C_3H_7.C_6H_4.OH$, Natrium und CO_2 bei 150° (FILETI,

G. 16, 126). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 71—72°. Destillirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ u. s. w. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violettblau gefärbt. — Ag.Ā. Mikroskopische Nadeln. Wenig löslich in Wasser.

7. **Cumophenolcarbonsäure** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(OH).CO_2H$ $(CO_2H:C_3H_7:OH = 1:3:6)$. *Bildung.* Durch Behandeln von Cumophenol p-$C_6H_4(C_3H_7).OH$ mit Natrium und Kohlensäure (PATERNÒ, MAZZARRA, *J.* 1878, 806). Beim Schmelzen von m-Isocymophenol $(CH_3:C_3H_7:OH = 1:3:6)$ mit Kali (JESURUN, *B.* 19, 1415). — Flache Nadeln oder Blättchen (aus alkoholischem Wasser). Schmelzp.: 120,5°. Unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180°, in CO_2 und p-Cumophenol. — Ca.$\bar{A}_2$. Leicht löslich (J.) — $Ba(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Blättchen. — $Pb(C_{10}H_{11}O_3)_2$. Weifser Niederschlag; löst sich wenig in siedendem Wasser und scheidet sich daraus in kleinen Krystallen ab. — $Ag.C_{10}H_{11}O_3$.

8. **Methyläthylsalicylsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(C_2H_5).CO_2H(CO_2H:OH:CH_3:C_2H_5$ $1:2:3:5)$ (?). *Bildung.* Durch Schmelzen der Sulfonsäure des s-Dimethyläthylbenzols $C_6H_2(CH_3)_2(C_2H_5)(SO_3H)$ mit Kali (JACOBSEN, *A.* 195, 284). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 147—149°. Färbt sich mit Eisenchlorid blau. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

9. **Oxydurylsäure** $(CH_3)_3.C_6H(OH).CO_2H$ $(CO_2H:OH:CH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:3:4:6)$. *Bildung.* Bei längerem Schmelzen von Durenol $(CH_3)_4.C_6H.OH$ mit Kali (JACOBSEN, SCHNAPAUFF, *B.* 18, 2844). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 148°. Sublimirbar. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Die Lösung der freien Säure in verdünntem Weingeist wird durch Eisenchlorid vorübergehend blau gefärbt. In den Lösungen der Salze erzeugt Eisenchlorid einen schmutzig braunen Niederschlag. Wird durch HCl bei 200° in CO_2 und o-Cumenol $(CH_3:CH_3:CH_3:OH = 1:2:4:6)$ gespalten. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine, glasglänzende Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

10. o-**Oxyphenylbuttersäure** $OH.C_6H_4.C_3H_6.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_6.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Propioncumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 39, 432). — Undeutliche Krystalle; zuweilen durchsichtige Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 55—56°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Wenig löslich in kochendem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, CS_2 und Eisessig. — Ba.$\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine, durchsichtige Tafeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser.

Dibromoxyphenyldibrombuttersäure $C_{10}H_8Br_4O_3$. **Methyläthersäure** $C_{11}H_{10}Br_4O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Propioncumarinmethyläthersäure mit Bromdämpfen (PERKIN). — Krystallpulver (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 200°. Mäfsig löslich in heifsem Wasser; zersetzt sich allmählich beim Kochen mit Wasser. Wenig löslich in kaltem Chloroform; leicht, aber nicht unzersetzt, löslich in Alkohol. Kaum löslich in kaltem Ammoniak.

B. Alkoholsäuren. 1. m-**Oxypropylbenzoësäure** $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Sulfonsäure** $C_{10}H_{12}SO_6 = (CH_3)_2C(OH).C_6H_3(SO_3H).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von m-Methylisopropylbenzol-a-Sulfonsäure, mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (R. MEYER, BONER, *A.* 220, 33). — Das Baryumsalz geht bei wiederholtem Abdampfen mit konc. HCl in das Salz einer Säure $C_{10}H_{10}SO_5$ über. — $Ba.C_{10}H_{10}SO_6$. Blättchen. In heifsem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem. — Pb.Ā.

2. p-**Oxypropylbenzoësäure** $(CH_3)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Terephtalsäure, bei der Oxydation von Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ (R. MEYER, *A.* 219, 248) oder vom Cymol $CH_3.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_3$ (WIDMAN, BLADIN, *B.* 19, 583) mit alkalischer Chamäleonlösung. — *Darstellung.* Man setzt zu der, auf 100° erwärmten, Lösung von 1 Thl. Cuminsäure in 20 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) so lange von einer ziemlich koncentrirten Chamäleonlösung, in kleinen Antheilen, bis keine Entfärbung mehr eintritt. Dann fügt man etwas Alkohol zu, filtrirt, säuert das Filtrat mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die aus dem Aether abgeschiedene Säure wird von einer kleinen Menge Terephtalsäure, durch Umkrystallisiren aus Wasser, befreit (MEYER, *B.* 11, 1283). — Lange, dünne, trikline Prismen (aus nicht zu koncentrirter, heifser, wässeriger Lösung). Schmelzp.: 155—156°. In heifsem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem; sehr leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure und beim Behandeln mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid

in Propenylbenzoësäure $C_{10}H_{10}O_2$ über. Sogar beim Behandeln von Oxypropylbenzoësäure mit Holzgeist und Salzsäure entsteht nur Propenylbenzoësäuremethylester. Wandelt sich beim Kochen mit rauchender Salzsäure in Isopropenylbenzoësäure um. Beim Glühen mit Kalk entstehen Allylbenzol $C_6H_5.C_3H_5$ (?) und wenig p-Diphenylbenzol $C_6H_4(C_6H_5)_2$. Wird von Chromsäuregemisch zunächst zu Acetophenoncarbonsäure $C_9H_8O_3$ und dann zu Terephtalsäure oxydirt.

Salze: MEYER, A. 219, 252. — $Ca(C_{10}H_{11}O_3)_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag, der in kochendem Wasser schmilzt, ohne sich merklich zu lösen. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Hellblauer, amorpher Niederschlag, der bei längerem Stehen sich in feine, durchsichtige Nadeln umwandelt. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A} + {}^1/_4H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich schwer in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in rhombischen Tafeln.

Nitrooxypropylbenzoësäure $C_{10}H_{11}NO_5 = (CH_3)_2 . C(OH) . C_6H_3(NO_2) . CO_2H$.
a. o-Nitrosäure ($CO_2H : NO_2 : C = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Man übergiefst 1 Thl. o-Nitrocumenylakrylsäure $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$ mit 20 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) und fügt koncentrirte Chamäleonlösung hinzu. Man entfernt den Ueberschuss an $KMnO_4$ durch Alkohol, säuert die filtrirte, kalte Lösung mit HCl an und schüttelt anhaltend mit Aether aus (WIDMAN, *B.* 19, 271). — Längliche Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 168°. Sehr leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in kochendem Wasser. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert.

b. m-Nitrosäure ($CO_2H : NO_2 : C = 1 : 3 : 4$). *Darstellung.* Man erwärmt Nitrocuminol mit einer alkalischen, koncentrirten Chamäleonlösung, bis die Flüssigkeit 1 Stunde lang violett bleibt, und übersättigt dann die filtrirte Lösung mit HCl. Man schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um (WIDMAN, *B.* 15, 2549). — Lange, durchsichtige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 190—191°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit HCl in Nitropropenylbenzoësäure $C_{10}H_9(NO_2)O_2$ über.

Salze: WIDMAN, *B.* 16, 2567. — $NH_4.\bar{A} + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Stark glänzende Nadeln. Verliert im Exsiccator $2^1/_2H_2O$. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 13° in 11 Thln. Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine, glänzende Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 18° in 392 Thln. Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Blaugrüne Krystalle. Löslich in 190 Thln. kalten Wassers; leicht löslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Methylester $C_{11}H_{13}NO_5 = C_{10}H_{10}NO_5.CH_3$. Glänzende, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 119—120° (WIDMAN, Cuminreihe, Upsala [1885] 50).

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_5 = C_{10}H_{10}NO_5.C_2H_5$. *Darstellung.* Man sättigt die alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäuregas, verdunstet zur Trockne, wäscht den Rückstand mit verdünnter Kalilauge und krystallisirt ihn dann aus Ligroïn um (W.). — Glänzende, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 96°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, weniger in Ligroïn.

Acetat $C_{12}H_{13}NO_6 = (CH_3)_2.C(C_2H_3O_2).C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Aus Nitrooxypropylbenzoësäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (WIDMAN, *B.* 16, 2569). — Rhomboidale Prismen (aus Aetheralkohol). Schmelp.: 131—133°. Fast unlöslich in Wasser, äufserst leicht löslich in Alkohol und Aether.

Amidooxypropylbenzoësäure $C_{10}H_{13}NO_3 = (CH_3)_2 . C(OH) . C_6H_3(NH_2) . CO_2H$.
a. o-Amidosäure ($CO_2H : NH_2 : C = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrooxypropylbenzoësäure mit NH_3 und Eisenvitriol (WIDMAN, *B.* 19, 271). Man säuert die filtrirte Lösung mit Essigsäure an und zieht 15—20 mal mit Aether aus. — Prismen. Schmelzp.: 158°. Wird durch Erwärmen mit HCl in o-Amidopropenylbenzoësäure umgewandelt.

Acetylderivat $C_{12}H_{15}NO_4 = (CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(NH.C_2H_3O).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von o-Amidooxypropylbenzoësäure mit Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 19, 272). — Rhombische Tafeln (aus Essigsäure von 50%). Schmelzp.: 174° Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, unlöslich in kochendem Benzol.

b. m-Amidosäure ($CO_2H : NH_2 : C = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von m-Nitrooxypropylbenzoësäure in überschüssigem Ammoniak mit $FeSO_4$ (WIDMAN, *B.* 16, 2571). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmilzt nicht bei 270°. Fast unlöslich in Benzol, leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Aether. Geht beim Kochen mit Salzsäure in Amidopropenylbenzoësäure $NH_2 . C_{10}H_9O_2$ über. Liefert mit Essigsäureanhydrid, in der Kälte, ein Acetylderivat, beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid aber Methylcumazonsäure (s. S. 1020). Benzoylchlorid und

Propionsäureanhydrid verhalten sich ähnlich. Mit Chlorameisensäureäthylester entstehen die Verbindungen: $C_{13}H_{17}NO_5$, $C_{24}H_{28}N_2O_9$ und $C_{21}H_{24}N_2O_7$ (s. u.).

Acetylderivat $C_{12}H_{15}NO_4 = (CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(NH.C_2H_3O).CO_2H$. *Bildung.* Beim Verreiben von Amidooxypropylbenzoësäure mit (1 Mol.) Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 16, 2572). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 280°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. Wandelt sich beim Kochen mit HCl in Methylcumazonsäure um.

Methylcumazonsäure $C_{12}H_{13}NO_3 = CO_2H.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N:C(CH_3)\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Beim Kochen von m-Amidooxypropylbenzoësäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid oder von Acetamidooxypropylbenzoësäure oder von Acetamidopropenylbenzoësäure mit Salzsäure (WIDMAN, *B.* 16, 2576). — Kleine Rhomboëder oder rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217—218°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und in verdünnten Mineralsäuren. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Acetamidocuminsäure $C_{10}H_{11}O_2.NH(C_2H_3O)$. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Salzsäure oder mit alkoholischem Kali. — $(C_{12}H_{13}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$. Dunkelgelbe Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_{13}NO_3.H_2SO_4 + H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Aethylcumazonsäure $C_{13}H_{15}NO_3 = CO_2H.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N:C(C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von m-Amidooxypropylbenzoësäure mit überschüssigem Propionsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* 16, 2585). — Kleine, glänzende, schiefe Pyramiden (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol). — $C_{13}H_{15}NO_3.H_2SO_4$. Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser.

Phenylcumazonsäure $C_{17}H_{15}NO_3 = CO_2H.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2\\N:C(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Amidooxypropylbenzoësäure mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 100 bis 120° (WIDMANN, *B.* 16, 2585). — Schmelzp.: 219—220°. Unlöslich in Wasser. Löst sich ziemlich langsam in Alkohol, krystallisirt aber daraus erst nach starker Koncentration in durchsichtigen Krystallen, die 1/2 Mol. Alkohol enthalten und bei 218—220° unter starker Gasentwickelung schmelzen. — $C_{17}H_{15}NO_3.H_2SO_4 + 2H_2O$. Dünne, glänzende elliptische Blätter. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser.

Oxypropylcarboxylphenylurethan $C_{13}H_{17}NO_5 = CO_2H.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.OH\\NH.CO_2.C_2H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von m-Amidooxypropylbenzoësäure mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester (WIDMAN, *B.* 17, 1305). Man läfst den überschüssigen Chlorameisenester an der Luft verdunsten und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Essigsäure (von 50%) um. — Platte Nadeln oder Prismen. Schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 167°. Unlöslich in Salzsäure, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in siedender Essigsäure, schwer in kalter.

Dioxypropyldicarboxyldiphenylallophansäureäthylester $C_{24}H_{28}N_2O_9 = CO_2H.C_6H_3(C_3H_7O)NH.CO.N\left\langle\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\C_6H_3(C_3H_7O)\end{matrix}\right\rangle .CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Amidooxypropylbenzoësäure und überschüssigem Chlorameisensäureäthylester, im Rohr, bei 120—130° (WIDMAN, *B.* 17, 1306). Man verdampft das Produkt wiederholt mit Wasser, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. $2NH_2.C_6H_3[C(CH_3)_2.OH].CO_2H + 2ClCO_2.C_2H_5 = 2C_2H_5.CO_2.NH.C_6H_3[C(CH_3)_2OH].CO_2H + 2HCl = C_{24}H_{28}N_2O_9 + 2HCl + C_2H_5.OH$. — Glänzende Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° unter starker Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in verdünnter Kalilauge und daraus durch Säuren fällbar. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Dioxypropyldicarboxyldiphenylharnstoff $C_{21}H_{24}N_2O_7 = CO\left|NH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3)_2.OH\\CO_2H\end{matrix}\right.\right|_2$. *Bildung.* Bei 4stündigem Kochen von m-Amidooxypropylbenzoësäure mit überschüssigem Chlorameisensäureester (WIDMAN, *B.* 17, 1307). $2NH_2.C_6H_3[C(CH_3)_2.OH].CO_2H + 2ClCO_2.C_2H_5 = C_{24}H_{28}N_2O_9 + 2HCl + C_2H_5.OH$ und $C_{24}H_{28}N_2O_9 + H_2O = C_{21}H_{24}N_2O_7 + CO_2 + C_2H_5.OH$. Man verdunstet das Produkt mit Wasser und dann mit Alkohol, wäscht den Rückstand mit Aether und kocht das Ungelöste mit rauchender Salzsäure. Sobald völlige Lösung erfolgt ist, verdampft man zur Trockne, kockt den Rückstand mit Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus Essigsäure um. — Sehr kleine, glänzende, kurze Prismen oder Rhomboëder (aus Essigsäure). Schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Schwer löslich in kochender Essigsäure.

Sulfooxypropylbenzoësäure $C_{10}H_{12}SO_6 = (CH_3)_2.C(OH).C_6H_3(SO_3H).CO_2H$ ($CO_2H : SO_3H : C = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Das Kaliumsalz entsteht beim Behandeln von cymolsulfonsaurem Kalium (R. MEYER, BAUR, *A.* 220, 7) oder von m-isocymol-α-sulfonsaurem

Kalium (MEYER, BONER, *A.* 220, 29) mit $KMnO_4$. — *Darstellung.* Man löst 50 g cymolsulfonsaures Kalium und 30 g KOH in 500 ccm H_2O und fügt zur kochenden Lösung allmählich $2^1/_2$ l Chamäleonlösung (40 g $KMnO_4$ im Liter). Das überschüssige Permanganat wird durch Alkohol zerstört, die filtrirte Lösung genau mit H_2SO_4 neutralisirt, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol (von 80%) ausgekocht. — Wird, in alkalischer Lösung, von $KMnO_4$ nicht angegriffen. — $K_2.C_{10}H_{10}SO_6 + 5H_2O$. Grofse, dicke, trikline Tafeln. Verliert über Schwefelsäure $3H_2O$. Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln mit $2H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Geht beim Abdampfen mit koncentrirter Salzsäure in das Salz $K_2.C_{10}H_8SO_5$ (?) über. — $Ba.C_{10}H_{10}SO_6 + H_2O$. Mikroskopische Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_{10}H_{10}SO_6$. Aehnelt dem Baryumsalz.

3. **Oxypropylphenylameisensäure** $OH.C_3H_6.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Brompropylbenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6Br$ (Einwirkungsprodukt von Brom auf Cuminsäure in der Hitze) mit alkoholischem Kali erhielt CZUMPELIK (*B.* 3, 478) die Aethyläthersäure $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6(OC_2H_5)$. Vielleicht ist die zugehörige Säure $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6(OH)$ identisch mit p-Oxypropylbenzoësäure.

4. **Phenyloxybuttersäure** (Benzhydrylpropionsäure) $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Benzoylpropionsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (PECHMANN, *B.* 15, 889; BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 455). Beim Behandeln von Phenylbrombuttersäure $C_6H_5.CHBr.C_2H_4.CO_2H$ mit Soda (JAYNE, *A.* 216, 103). Das Anhydrid entsteht beim Kochen von Phenylisocrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$ mit einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen H_2O und H_2SO_4 (H. ERDMANN, *A.* 227, 259) und beim Kochen von Phenylparakonsäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. H_2O) (H. ERDMANN, *A.* 228, 178). $C_{11}H_{10}O_4 = C_{10}H_{10}O_2 + CO_2$. — Kleine Prismen (aus kaltem Chloroform). Schmelzp.: 75° (JAYNE). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; löslich in warmem Wasser. Zerfällt schon bei 65—70° langsam in Wasser und das Anhydrid $C_{10}H_{10}O_2$; ebenso beim Erwärmen mit Wasser über 80°. Die Spaltung erfolgt rasch und vollständig beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Geht bei der Oxydation (mit CrO_3) in Benzoylpropionsäure über. Wird von HJ zu Benzylpropionsäure $C_{10}H_{12}O_2$ reducirt.

Salze: JAYNE. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Warzen (BURCKER). — $Ba.\bar{A}_2$. Gummiartig; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, ganz unlöslich in Wasser.

Anhydrid (Phenylbutyrolakton) $C_{10}H_{10}O_2$. Sechsseitige trimetrische Tafeln (aus CS_2); lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 37°; Siedep.: 306° (JAYNE). Wenig löslich in heifsem Wasser, gar nicht in kaltem, unlöslich in Soda; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Geht beim Kochen mit Natron oder Soda in die Säure über. Löst sich in Vitriol unter Bildung einer Säure. Verbindet sich leicht mit Haloïdsäuren zu Substitutionsprodukten der Phenylbuttersäure; mit NH_3 zu Amidophenylbuttersäure.

5. **Methylbenzylglykolsäure** $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch Anlagern von CH_2O_2 (resp: Blausäure) an Methylbenzylketon (MICHAEL, GABRIEL, *B.* 12, 815). $CH_3.CO.CH_2.C_6H_5 + CNH + 2H_2O = CH_3.C(OH)(CN).CH_2.C_6H_5 + 2H_2O = C_{10}H_{12}O_3 + NH_3$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Stunde lang, im Rohr, auf 100° die Natriumdisulfitverbindung des Benzylmethylketons mit einem Gemisch von 1 Thl. KCN, 1 Thl. H_2O und 10 Thln. Alkohol, filtrirt dann von den Salzen ab und kocht das Filtrat mit Salzsäure. — Lange Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 97—99°. Sehr leicht löslich in lauem Wasser und Alkohol. Entwickelt, beim Erwärmen mit koncentrirter Schwefelsäure, Kohlenoxyd, indem gleichzeitig Methylbenzylketon (?) entsteht.

Dibrommethylatrolaktinsäure (Dibrommethylbenzylglykolsäure?) $C_{10}H_{10}Br_2O_3 = CH_3.C_6H_4.C(CHBr_2)(OH).CO_2H$ (?). *Bildung.* Durch Vermischen, im Kältegemisch, von Dibrombrenztraubensäure mit Toluol und Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 14, 1597). $C_3H_2Br_2O_3 + C_7H_8 = C_{10}H_{10}Br_2O_3$. — Derbe Prismen (aus trockenem Aether); feine Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 163°. Wird von warmem Wasser in CO_2 und Methylacetophenonbromid $CH_3.CO.C_6H_4(CH_3).Br_2$ zerlegt. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in eine Säure $C_{10}H_{12}O_3$ (Methylbenzylglykolsäure?) über, die aus Wasser in vierseitigen Tafeln und aus $CHCl_3$ in nadelförmigen Tafeln krystallisirt.

6. **α-Methyl-β-Phenylmilchsäure** $C_6H_5CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Methylbenzoylessigsäureäthylester mit Natriumamalgam (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 159). — Flache Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 124—125°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und in warmem Wasser, schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

5. Säuren $C_{11}H_{14}O_3$.

A. Phenolsäuren. 1. **o-Thymotinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CO_2H$ ($CO_2H : OH : C_3H_7 : CH_3 = 1:2:3:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von Thymol $C_{10}H_{13}.OH$ mit Natrium und Kohlensäure (KOLBE, LAUTEMANN, *A.* 115, 205; vgl. A. RICHTER, *J. pr.* [2] 27, 503). — Kleine, seideglänzende Krystalle. Schmelzp.: 120° (KOLBE, LAUTEMANN); 123° (KOTEK, *B.* 16, 2101). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. PCl_5 (2 Mol.) wirkt sehr lebhaft auf thymotinsaures Natrium ein. Behandelt man das auf 200° erhitzte Produkt mit kochendem Wasser, so wird eine Thymotinphosphorsäure ausgezogen, welche mit Eisenchlorid einen weifsen Niederschlag erzeugt. Dieses Eisensalz zerfällt, beim Behandeln mit Schwefelammonium, in FeS, Phosphorsäure und Thymotinsäure. Der von Thymotinphosphorsäure befreite Rückstand giebt an Natronlauge freie Thymotinsäure ab und hinterlässt Thymotid (NAQUET, *Bl.* 4, 92). — Thymotinsaures Baryum krystallisirt in Tafeln. — Das Ammoniaksalz giebt mit Bleizucker einen flockigen, amorphen Niederschlag.

Thymotid $C_{11}H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von thymotinsaurem Natrium mit PCl_5; beim Erhitzen von Thymotinsäure mit P_2O_5 auf 180° (NAQUET). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Wasser und Kalilauge, schwer löslich in kaltem Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unverändert. Geht beim Schmelzen mit Aetzkali in Thymotinsäure über.

2. **p-Thymotinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CO_2H$ ($CO_2H : C_3H_7 : OH : CH_3 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Bei 8tägigem Erhitzen auf 100°, unter Druck, eines Gemenges aus 30 g Thymol, 50 g NaOH, 45 g CCl_4 mit genügend Wasser, um das Thymol zu lösen (KOTEK, *B.* 16, 2102). Man säuert die Lösung an, schüttelt mit Aether aus und entzieht der ätherischen Lösung die Säure durch Sodalösung. — Breite Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 157°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Methyläthersäure $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3O.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation des Methyläthers des p-Thymotinaldehydes $CH_3O.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CHO$ mit $KMnO_4$ oder beim Behandeln von p-Thymotinsäure mit KHO und CH_3J (KOTEK, *B.* 16, 2100). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 137°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Konnte weder durch HCl, noch durch HJ oder KHO in Thymotinsäure zurück verwandelt werden. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, unlöslich in Wasser.

3. **Carvakrotinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CO_2H$ ($CO_2H : C_3H_7 : CH_3 : OH = 1:2:5:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von Carvakrol $OH.C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)$ mit Natrium und Kohlensäure (KEKULÉ, FLEISCHER, *B.* 6, 1089). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 133—134° (K., FL.); 136° (LUSTIG, *B.* 19, 18). Wenig löslich in kaltem Wasser. Sublimirt unzersetzt. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue (K., FL.), eine violette (L.) Färbung.

Durch Behandeln von Carvakrol (dargestellt aus Camphercymol) mit Natrium und Kohlensäure erhielten PATERNÒ und SPICA (*B.* 12, 384) eine Carvakrotinsäure, die bei 149—150° schmolz, und daneben eine kleine Menge einer unter 100° schmelzenden Säure.

4. **p-Carvakrotinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3),(C_3H_7).CO_2H$ ($CO_2H : C_3H_7 : OH : CH_3 = 1:2:4:5$). *Bildung.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit $KMnO_4$ (LUSTIG, *B.* 19, 16). — Lange, seideglänzende, sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 80°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Sublimirbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

5. **Cymenotinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3),(C_3H_7).CO_2H$ ($CO_2H : OH : CH_3 : C_3H_7 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Aus m-Isocymophenol ($CH_3 : C_3H_7 : OH = 1:3:6$) mit CO_2 und Natrium (JESURUN, *B.* 19, 1414). — Lange, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ blauviolett gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 150°, in CO_2 und m-Isocymophenol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in absolutem Alkohol, weniger in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht, aber nicht unzersetzt, in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

Methylester $C_{12}H_{16}O_3 = C_{11}H_{13}O_3.CH_3$. Kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148° (JESURUN).

6. **Oxyphenylvaleriansäure** $OH.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ (?). **Methyläthersäure** $C_{12}H_{16}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_4H_8.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Butyrcumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$ mit Natriumamalgam (PERKIN,

Soc. 39, 438). — Dickes Oel. Destillirt gröfstentheils unzersetzt über. — $Ba.\bar{A}_2$. Kleine Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser.

Dibromoxyphenyldibromvalerianmethyläthersäure $C_{12}H_{12}Br_4O_3 = CH_3O.C_6H_2Br_2.CHBr.CHBr.CH_2.CH_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Entsteht beim Behandeln von α- oder β-Butyrcumarinmethyläthersäure mit Bromdämpfen (PERKIN). — Sehr kleine Prismen (aus Ligroïn). Schmilzt unter Zersetzung bei 159°. Schwer löslich in kochendem Ligroïn, fast gar nicht in kaltem.

7. **p-Isobutylsalicylsäure** $C_4H_9.C_6H_3(OH).CO_2H$ ($CO_2H:OH:C_4H_9 = 1:2:5$). *Bildung.* Man sättigt (bei 140° im Wasserstoffstrome getrocknetes) Natriumisobutylphenolat $C_4H_9.C_6H_4.ONa$ unter Druck mit CO_2 und erhitzt dann 3—4 Stunden lang auf 130—160° (DOBRZYCKI, *J. pr.* [2] 36, 392). Man reinigt die Säure durch Schütteln ihrer ätherischen Lösung mit Soda und Ansäuern der Sodalösung. — Lange, glänzende, sehr feine Nadeln (aus Wasser). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. — $Ca(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 6H_2O$. Längliche Blättchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln.

Methylester $C_{12}H_{16}O_3 = OH.C_{10}H_{12}.CO_2.CH_3$. Grofse, glänzende Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 54° (DOBRZYCKI).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_3 = OH.C_{10}H_{12}.CO_2.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 276° (D.).

Phenylester $C_{17}H_{18}O_3 = OH.C_{10}H_{12}.CO_2.C_6H_5$. *Darstellung.* Ein auf 130° erhitzes Gemisch von 49 Thln. Isobutylsalicylsäure und 19 Thln. Phenol wird allmählich mit 10—12 Thln. $POCl_3$ versetzt (DOBRZYCKI). — Lange, glasglänzende Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 68°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Zerfällt, bei mehrtägigem Sieden, in Phenol, Isobutylphenol, den Körper $C_{17}H_{16}O_2$ und Kohlensäure. $2C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5.OH + C_4H_9.C_6H_4.OH + CO_2 + C_{17}H_{16}O_2$. Der Körper $C_{17}H_{16}O_2$ krystallisirt aus Holzgeist in kleinen, glänzenden Krystallen, die bei 158° schmelzen.

B. Alkoholsäuren. 1. **p-Propylphenylglykolsäure** $C_3H_7.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Aus Cuminaldehyd $C_3H_7.C_6H_4.CHO$ mit Blausäure und Salzsäure (RAAB, *B.* 8, 1148). — *Darstellung.* In, mit Aether verdünntes, Cuminol wird KCN eingetragen, das Gemisch allmählich bei 0° mit der erforderlichen Menge rauchender Salzsäure versetzt und die ätherische Lösung verdunstet. Den Rückstand trägt man in rauchende Salzsäure ein, lässt 1—2 Tage in gelinder Wärme stehen, verdünnt dann mit Wasser und destillirt. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Propylphenylglykolsäure wird durch Lösen in Soda gereinigt (PLÖCHL, *B.* 14, 1316). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 158°. Löslich in 530 Thln. Wasser bei 21° (P.); leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 4H_2O$. Kleine, rhombische Tafeln, — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nädelchen.

2. **α-Benzyl-β-Oybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von Benzylacetessigester $CH_3.CO.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$ mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung (EHRLICH, *A.* 187, 26). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{11}H_{13}O_3)_2 + 2H_2O$ (exsiccatortrocken). Warzen. — $C_{11}H_{13}O_3.Zn.OH$. Flockiger Niederschlag, löslich in Alkohol. — $C_{11}H_{13}O_3.Cu(OH)$. Bläulichgrüner Niederschlag.

3. **α-Phenyl-γ-Oxyvaleriansäure** $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenylacetpropionsäure $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$ mit Natriumamalgam (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 73). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren; beim Ansäuern der Salze wird sofort das Anhydrid $C_{11}H_{12}O_2$ abgeschieden. — $Ca(C_{11}H_{13}O_3)_2 + H_2O$. Kleine, blätterige Krusten.

Anhydrid $C_{11}H_{12}O_2$. Flüssig. Mit Wasserdämpfen schwer oder gar nicht flüchtig.

4. **Phenyloxypivalinsäure** $C_6H_5.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Isobutyrylderivat dieser Säure entsteht beim Erwärmen eines Gemisches aus gleichen Molekülen Benzaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem Natrium auf 100° (FITTIG, JAYNE, *A.* 216, 118; OTT, *A.* 227, 62). $C_6H_5.CHO + (CH_3)_2.CH.CO_2Na + (C_4H_7O)_2O = C_6H_5.CH(O.C_4H_7O).C(CH_3)_2.CO_2Na + C_4H_8O_2$. Man löst das Produkt in Wasser unter Zusatz von Soda bis zu stark alkalischer Reaktion und schüttelt mit Aether aus. In den Aether gehen das Anhydrid der Isobutyrylphenyloxypivalinsäure und Bittermandelöl über, in der Sodalösung bleibt Isobutyrylphenyloxypivalinsäure gelöst und kann durch Ansäuern und Schütteln mit Aether gewonnen werden. Die ätherische Lösung des Anhydrids verdunstet man und kocht den Rückstand anhaltend mit Wasser. Hierbei entweicht Bittermandelöl, und zurück bleibt Isobutyrylphenyloxypivalinsäure, die man durch mehrstündiges Kochen mit Baryt in Isobuttersäure und Phenyloxypivalinsäure

spaltet. Die Lösung der Barytsalze wird angesäuert und gekocht, wobei Isobuttersäure entweicht und Phenyloxypivalinsäure zurück bleibt. Bei 100stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und isobuttersaurem Natrium auf 100° entsteht das Acetylderivat der Phenyloxypivalinsäure, neben einer kleinen Menge des Isobutyrylderivates (Ott, *A.* 227, 75). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 134°. Fast unlöslich in CS_2, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt von 190° an in CO_2, H_2O und Isobutenylbenzol $C_{10}H_{12}$.

Salze: Ott. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

Acetylphenyloxypivalinsäure $C_{13}H_{16}O_4 = C_6H_5.CH(O.C_2H_3O).C(CH_3)_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Anhydrid $C_{26}H_{30}O_7$, bei 10—12stündigem Erhitzen von 1 Mol. Phenyloxypivalinsäure mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid auf 100° (Ott, *A.* 227, 72). Man behandelt das Produkt mit Wasser, neutralisirt die Lösung mit Soda und entfernt das Anhydrid durch Schütteln mit Aether. Die wässerige Lösung wird dann mit HCl gefällt und der Niederschlag aus CS_2 umkrystallisirt. — Monokline Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. Sehr beständig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Verfilzte Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser).

Anhydrid $C_{26}H_{30}O_7$. *Bildung.* Siehe das Acetylderivat (Ott, *A.* 227, 69). Entsteht in gröfserer Menge durch Erhitzen von Acetylphenyloxypivalinsäure mit Essigsäureanhydrid. — Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 155°. Unlöslich in Wasser und kalten Alkalien, schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert; wird durch Wasser bei 130—140° in Essigsäure, Phenyloxypivalinsäure und Acetylphenyloxypivalinsäure gespalten. Wird beim Kochen mit Baryt völlig in Essigsäure und Phenyloxypivalinsäure zerlegt.

Isobutyrylphenyloxypivalinsäure $C_{15}H_{20}O_4 = C_6H_5.CH(O.C_4H_7O).C(CH_3)_2.CO_2H$. *Bildung.* Siehe Phenyloxypivalinsäure (Ott, *A.* 227, 62). Entsteht auch, neben einem anhydridartigen Körper, beim Erhitzen von Phenyloxypivalinsäure mit Isobuttersäureanhydrid. Man bindet das Rohprodukt an Baryt, krystallisirt das isobutyrylphenyloxypivalinsaure Baryum aus verdünntem Alkohol um und zerlegt es dann durch HCl. — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 65°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ u. s. w. Sehr beständig. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

6. Säuren $C_{12}H_{16}O_3$.

1. p-**Cumenylmilchsäure** $C_{12}H_{16}O_3 = C_3H_7.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H$. o-**Nitrocumenylmilchsäure** (p-Isopropyl-o-Nitrophenylmilchsäure) $C_{12}H_{15}NO_5 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid $C_{12}H_{13}NO_4$ dieser Säure scheidet sich aus beim Auflösen von o-Nitrocumenyl-β-Brompropionsäure $C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CHBr.CH_2.CO_2H$ in so viel Soda, dass die Lösung eben alkalisch wird (Einhorn, Hess, *B.* 17, 2021). Man lässt 12 Stunden stehen und krystallisirt dann das ausgefällte Anhydrid aus absolutem Alkohol, bei höchstens 30—40°, um. Die freie Säure erhält man durch Eintragen von Nitrocumenyl-β-Brompropionsäure in ziemlich koncentrirte, kochende Sodalösung. Das gleichzeitig entstandene Isopropyl-o-Nitrostyrol verjagt man durch Wasserdampf; der Rückstand wird mit Säure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Auch gewinnt man die Säure durch Kochen des Amids mit Salzsäure (gleiche Theile koncentrirter Salzsäure und Wasser). Die freie Säure wird aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. — Schwach weingelbe, silberglänzende Blättchen. Schmelzp.: 119—120°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig und Aceton, schwieriger in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter H_2SO_4 auf 190°, in Wasser und Nitrocumenylakrylsäure. Beim Erhitzen mit einer Lösung von HBr in Eisessig auf 100° entsteht Nitrocumenylbrompropionsäure.

Anhydrid $C_{12}H_{13}NO_4$. Krystalle. Schmelzp.: 73° (Einhorn, Hess, *B.* 17, 2021). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwieriger in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Isopropylnitrostyrol. Wird von ätzenden oder kohlensauren Alkalien in die Säure übergeführt. Verbindet sich mit HBr zu Nitrocumenyl-β-Brompropionsäure.

Amid $C_{12}H_{16}N_2O_4 = C_3H_7.C_6H_3(NO_2).CH(OH).CH_2CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Nitrocumenyl-β-Brompropionsäure in überschüssigem Ammoniak oder beim Erwärmen des Anhydrides der Nitrocumenylmilchsäure mit wässerigem Ammoniak (Einhorn, Hess, *B.* 17, 2023). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150°. Ziemlich leicht

löslich in heifsem Wasser, leicht in Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, fast unlöslich in Aether und CS_2.

2. **Säure** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CH(OH).CH_3$ (?). *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzallävulinsäure $C_{12}H_{12}O_3$ (ERDMANN, *B.* 18, 3142). — Geht, in der Wärme, leicht in das Anhydrid $C_{12}H_{14}O_2$ über, das aus CS_2 in grofsen, wasserhellen Prismen krystallisirt und bei 85° schmilzt.

7. **Alantsäure** $C_{15}H_{22}O_3$. *Vorkommen.* Bei der Destillation der Alantwurzel (von Inula Helenium) mit Wasser geht ein Gemenge von flüssigem Alantol $C_{10}H_{14}$ (Siedep.: 200°) und Alantsäureanhydrid über. Durch Krystallisiren aus verdünntem Alkohol wird letzteres rein erhalten. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge geht es in Alantsäure über (KALLEN, *B.* 9, 155). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 90—91°, dabei in Anhydrid übergehend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol. — Die Salze sind ziemlich unbeständig. Das Kaliumsalz nimmt an der Luft CO_2 auf und scheidet Anhydrid aus. — Das Baryumsalz bildet warzenförmige, in Wasser ziemlich lösliche Massen. — $Ag.C_{15}H_{21}O_3$. Kleine, silberglänzende Schüppchen.

Anhydrid $C_{15}H_{20}O_2$. Prismatische Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 66° (KALLEN). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275°. Sublimirt leicht. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether u. s. w.

Chlorid $C_{15}H_{21}ClO_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Alantsäure in absolutem Alkohol (KALLEN). — Grofse, rhombische Tafeln. Schmilzt, unter Entwickelung von HCl, bei 140°. Verbindet sich mit Basen zu Salzen, die leicht Chlormetall abscheiden. Mit überschüssigem Aetzkali entsteht Dialantsäure $C_{30}H_{42}O_5$ (?).

Amid $C_{15}H_{21}O_2.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Lösung des Anhydrids in Alkohol (K.). — Kleine Krystalle. Schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol. Wird von Aetzkali in NH_3 und Alantsäure zerlegt. — $2C_{15}H_{23}NO_2.HCl$. Warzen; sehr leicht löslich in Alkohol. — $(2C_{15}H_{23}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

B. Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$.

Analog den Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ der Fettreihe zerfallen auch die Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ in ungesättigte Oxysäuren, Ketonsäuren und Aldehydsäuren (z. B. $COH.C_6H_4.CO_2H$).

Die ungesättigten Oxysäuren enthalten doppelt gebundenen Kohlenstoff in der Seitenkette. Die Hydroxylgruppe kann im aromatischen Kerne oder in der Seitenkette enthalten sein. Säuren der ersten Art — ungesättigte Phenolsäuren — entstehen beim Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ mit einem Fettsäurenatriumsalz und dem entsprechenden Fettsäureanhydrid:

$$OH.C_6H_4.CHO + (CH_3.CO)_2O = OH.C_6H_4.CH:CH.CO.O.C_2H_3O + H_2O$$
$$= OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

Wendet man überschüssiges Anhydrid an, so entsteht natürlich das entsprechende Säurederivat:

$$OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + (C_2H_3O)_2O = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

Gehört der angewandte Aldehyd der Orthoreihe an (z. B. Salicylaldehyd), so wird statt (oder neben) der ungesättigten Phenolsäure deren (inneres) Anhydrid gebildet (z. B. Cumarin):

$$OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-CO\\CH:CH\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Solche Anhydride werden auch gebildet: 1. wenn man ein Phenol $C_nH_{2n-6}O$ mit einem Ketonsäureester $C_nH_{2n-2}O_3$ mischt und Vitriolöl hinzugiebt:

$$C_6H_5.OH + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = OH.C_6H_4.\underset{CH_3}{C}(OH).CH_2.CO_2.C_2H_5 =$$

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-\!\!-\!\!-CO\\C(CH_3):CH\end{matrix}\right. + H_2O + C_2H_6O.$$

2. Beim Erhitzen des Phenols mit Aepfelsäure und Vitriolöl (s. Bd. I. S. 640).

Die ungesättigten Alkoholsäuren (mit Hydroxyl in der Seitenkette) entstehen beim Behandeln (der ungesättigten) Aldehyde $C_nH_{2n-10}O$ mit Blausäure und Salzsäure:

$$C_6H_5.CH:CH.CHO + CNH + HCl + 2H_2O = C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CO_2H + NH_4Cl.$$

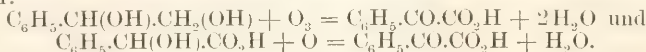
Beide Arten von Oxysäuren sind fest, meist nicht unzersetzt flüchtig. Sie nehmen sehr leicht direkt Wasserstoff (und wahrscheinlich auch Brom) auf und gehen in die Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ über. Die Oxysäuren sind einbasisch - zweiatomig. Der Wasserstoff in der Hydroxylgruppe kann durch Metalle, Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Dergleichen Derivate sind namentlich bei den ungesättigten Phenolsäuren, die überhaupt viel beständiger als die Alkoholsäuren sind, in grofser Anzahl bekannt.

Beim Schmelzen mit Kali wird das Molekül der Oxysäuren an der Stelle der doppelten Kohlenstoffbindung gesprengt:



$$OH.C_6H_4.CH : CH.CO_2H + 2KOH = OH.C_6H_4.CO_2K + CH_3.CO_2K + H_2.$$

Die Ketonsäuren entstehen durch Oxydation der aromatischen Glykole oder der Alkoholsäuren:



$$C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH) + O_3 = C_6H_5.CO.CO_2H + 2H_2O \text{ und}$$
$$C_6H_5.CH(OH).CO_2H + O = C_6H_5.CO.CO_2H + H_2O.$$

Ferner durch Zerlegen der Säurecyanide mit Salzsäure, in der Kälte:



$$C_6H_5.CO.CN + 2H_2O = C_6H_5.CO.CO_2H + NH_3.$$

Hierbei bleibt die Reaktion aber zum Theil bei der Bildung von Säureamid stehen:



$$C_6H_5.CO.CN + H_2O = C_6H_5.CO.CO.NH_2.$$

Zerlegt man das Säurenitril, in Gegenwart von Alkohol, so entsteht der entsprechende Ester:



$$C_6H_5CO.CN + C_2H_6O + HCl + H_2O = C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl.$$

Die Ketone $C_nH_{2n-8}O$ werden durch alkalische Lösungen von rothem Blutlaugensalz, in der Kälte, zu α-Ketonsäuren oxydirt. $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3 + O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H + H_2O$.

Auch durch Einführen von aromatischen Alkoholradikalen $C_nH_{2n}O_5$ in Acetessigester oder dessen Homologe entstehen Ketonsäuren:



$$CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2.Cl = NaCl + CH_3.CO.CH(C_6H_5.CH_2).CO_2.C_2H_5.$$

Endlich erhält man auch Ketonsäureester durch Erhitzen von aromatischen Quecksilberverbindungen mit Oxalsäureesterchloriden:



$$ClCO.CO_2.C_2H_5 + Hg(C_6H_5)_2 = C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.HgCl.$$

Die Ketonsäuren sind durchaus einbasisch. Sie nehmen Wasserstoff auf und gehen in Alkoholsäuren über, aber sie verbinden sich nicht direkt mit Brom. Die Derivate des Acetessigesters mit aromatischen Alkylen, und ebenso die Benzoylessigsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$ verhalten sich ganz ebenso wie die Alkylderivate des Acetessigesters und seiner Homologen in der Fettreihe.

o-Ketonsäuren von der Formel $CO_2H.C_6H_4.CO.CH$ wandeln sich, beim Stehen mit Vitriolöl, in Anhydride $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C:C\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ um (Roser, *B.* 17, 2621).

1. Säuren $C_8H_6O_3$.

1. **Benzoylameisensäure** (Phenylglyoxylsäure) $C_6H_5.CO.CO_2H$. *Bildung.* Durch Stehenlassen von Benzoylcyanid mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,2) in der Kälte (Claisen, *B.* 10, 430; Hübner, Buchka, *B.* 10, 479). Daneben entstehen, wenn man auf 140°, im Rohr, erhitzt: α- und γ-Benzoylameisensäureamid, Benzoësäure, Benzaldehyd und ein Körper $C_{16}H_{12}N_2O_3$, der beständig ist und sich in Alkalien mit dunkelgelber Farbe löst (Buchka, *B.* 20, 397). Bei der Oxydation von Styrolenalkohol $C_6H_5.CH(OH).CH_2(OH)$ oder von Mandelsäure $C_8H_8O_3$ mit Salpetersäure (Zincke, Hunäus, *B.* 10, 1488). Bei der Oxydation von Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$ mit alkalischer Chamäleonlösung (Spiegel, *B.* 14, 1689). Der Aethylester entsteht beim Erhitzen von 35 Thln. Quecksilberphenyl mit 27 Thln. Oxalsäureäthylesterchlorid auf 150—160° (Claisen, Morley, *B.* 11, 1598). Der Isoamylester scheint gebildet zu werden beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Oxalisoamylesterchlorid mit $AlCl_3$ (Roser, *B.* 14, 940). Entsteht, neben Acetophenon, bei anhaltendem Kochen des Nitrils der Säure $C_{16}H_{16}O_4$ mit konzentrirter Kalilauge (Buchka, Irish, *B.* 20, 391). — *Darstellung.* Aus Benzoylcyanid und HCl: Claisen, *B.* 10, 845. — Krystallinisch. Schmelzp.: 65—66°. In Wasser ungemein löslich; wird der wässerigen Lösung durch Aether entzogen. Wird aus den Salzen ölig gefällt und erstarrt im Exsiccator. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation, gröfstentheils in Benzoësäure und CO, theilweise auch in Bittermandelöl und CO_2 (Claisen, *B.* 10, 1666). Wird von Natriumamalgam in Mandelsäure $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$ übergeführt; geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,67) und amorphem Phosphor auf 160° glatt in α-Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ über. Zersetzt sich nicht bei anhaltendem Kochen mit Wasser. Wird bei gelindem Erwärmen mit Vitriolöl in CO und Benzoësäure zerlegt. Wird von kochen-

der verdünnter Salpetersäure nur langsam zu Benzoësäure oxydirt. Auch bei der Destillation des Silbersalzes entsteht Benzoësäure. Das trockene Silbersalz wird von Brom in CO_2, AgBr und Benzoësäure gespalten (CLAISEN, *B.* 12, 631). Liefert mit Hydroxylamin Isonitrosophenylessigsäure (s. S. 845). Scheidet aus einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin die sehr schwer lösliche Phenylhydrazinbenzoylameisensäure ab (Nachweis von Benzoylameisensäure). Fügt man zu einer Lösung von Benzoylameisensäure in thiophenhaltigem Benzol koncentrirte Schwefelsäure, so nimmt das Gemisch bald eine tiefrothe, später intensiv blauviolette Farbe an. Auf Zusatz von Wasser geht der Farbstoff mit intensiv carmoisinrother Farbe in die Benzolschicht über (charakteristische Reaktion) (CLAISEN, *B.* 12, 1505). Liefert mit Thiophenol zwei Additionsprodukte (s. u.). Beim Erhitzen mit Dimethyanilin und $ZnCl_2$ entsteht Tetramethyldiamidotriphenylmethan. Beim Erwärmen mit Phenol und Vitriolöl wird Benzaurin gebildet.

Salze: CLAJSEN, *B.* 12, 627. — $NH_4.C_8H_5O_3$. Breite Blätter. — Na.$\bar{A}$ (über Schwefelsäure getrocknet). Kleine Prismen. — K.$\bar{A}$ + H_2O. Dünne, quadratische Tafeln. Wenig löslich in kaltem Alkohol. — Ca.$\bar{A}_2$ + H_2O. Flache Prismen. — Sr.$\bar{A}_2$ + H_2O. — Ba.$\bar{A}_2$. Flache Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem. Unlöslich in Alkohol. — Zn.$\bar{A}_2$ + 2H_2O. Kleine Prismen; in Wasser leicht löslich. — Pb.$\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag. Hält 1H_2O (HÜBNER, BUCHKA). — Cu.$\bar{A}_2$. Kleine grüne Tafeln, leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei 160—170°. — Ag.$\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich reichlich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in flachen Prismen.

Die Ester der Benzoylameisensäure werden durch Sättigen der Lösung dieser Säure in Alkoholen mit Salzsäuregas erhalten. Sie verbinden sich mit Natriumdisulfit zu krystallisirten Verbindungen, die von Salzsäure leicht zerlegt werden. PCl_5 erzeugt Ester der Phenyldichloressigsäure (CLAISEN, *B.* 12, 629). $C_6H_5.CO.CO_2.C_2H_5 + PCl_5 = C_6H_5.CCl_2.CO_2.C_2H_5 + POCl_3$.

Methylester $C_9H_8O_3 = C_8H_5O_3.CH_3$. Siedep.: 246—248° (CLAISEN).

Aethylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_8H_5O_3.C_2H_5$. Siedep.: 256—257° (CL.). Spec. Gew. = 1,1210 bei 17,5° Siedep.: 151—154° bei 30—40 mm (CLAISEN, MORLEY).

Normalpropylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_8H_5O_3.C_3H_7$. Siedep.: 174° bei 60 mm (CLAISEN).

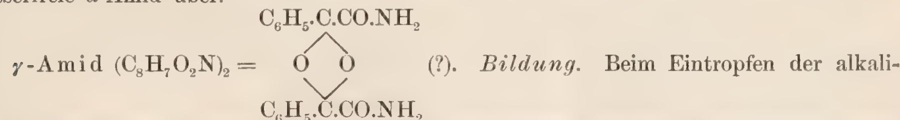
Isobutylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_8H_5O_3.C_4H_9$. Siedep.: 170—174° bei 38 mm (CL.).

Isoamylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_8H_5O_3.C_5H_{11}$. Siedep.: 179—182° bei 40 mm (CL.).

Amid $C_8H_7NO_2 = C_6H_5.CO.CO.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoylameisensäure, beim Behandeln von Benzoylcyanid mit starker Salzsäure (CLAISEN, *B.* 10, 1663).

α-Amid. *Darstellung.* Man löst Benzoylcyanid in kalter (bei 0° gesättigter) Salzsäure und fällt die Lösung mit Wasser (CLAISEN, *B.* 12, 633). — Blättchen oder flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 90—91°. Leicht löslich in Aether, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Wasser. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in NH_3 und Benzoylameisensäure. Destillirt fast unzersetzt.

β-Amidhydrat $C_8H_7NO_2 + H_2O$. *Bildung.* Das α-Amid wird aus der Lösung in kaltem, stark verdünntem Alkali durch CO_2 als Hydrat gefällt (CL., *B.* 12, 633). — Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 64—65°. Fast unlöslich in Aether und in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verliert das Krystallwasser bei 50—60°. Geht beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder aus kaltem, absolutem Alkohol in das wasserfreie α-Amid über.



γ-Amid $(C_8H_7O_2N)_2$ = $C_6H_5.C.CO.NH_2$ / O O / $C_6H_5.C.CO.NH_2$ (?). *Bildung.* Beim Eintropfen der alkalischen Lösung des α-Amids in überschüssige, verdünnte Salzsäure. [Giefst man umgekehrt Salzsäure in die alkalische Lösung bis zur Neutralisation, so wird nur das Hydrat (β-Amid) gefällt (CLAISEN, *B.* 12, 635).] Entsteht auch, neben dem α-Amid, beim Erhitzen von Benzoylcyanid mit Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, auf 140° (BUCHKA, *B.* 20, 397). — Pulvriger Niederschlag. Schmelzp.: 134—135°. Fast unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Ziemlich löslich in Alkohol und daraus in kleinen Prismen krystallisirend. Geht bei längerem Kochen mit Wasser oder bei kurzem Schmelzen in α-Amid über. Wird die Lösung des γ-Amids in Alkali mit CO_2 gesättigt, so fällt β-Amid aus. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, in NH_3 und Benzoylameisensäure.

Nitril $C_6H_5.CO.CN$ s. Benzoylcyanid S. 738.

Phenylmercaptanbenzoylameisensäure $C_{14}H_{12}SO_3 = C_6H_5.C(OH)(S.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen gleicher Moleküle Benzoylameisensäure und Thiophenol

(BAUMANN, *B.* 18, 891). Man wäscht das Produkt mit Benzol. — Krystallpulver. Schmelzp.: 68,5°. Löst sich unzersetzt in kalter Natronlauge. Wird von trockenem Chlorwasserstoff zerlegt in Benzoylameisensäure und Phenylmercaptolbenzoylameisensäure.

Phenylmercaptolbenzoylameisensäure $C_{20}H_{16}S_2O_2 = C_6H_5.C(S.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylmercaptanbenzoylameisensäure und trockenem Chlorwasserstoff (BAUMANN, *B.* 18, 891; ESCALES, BAUMANN, *B.* 19, 1789). $2C_6H_5.C(OH)(S.C_6H_5)_2.CO_2H = C_{20}H_{16}S_2O_2 + C_6H_5.CO.CO_2H$. — Krystallisirt aus Benzol mit $^1/_2$ Mol. Benzol in klaren Prismen, die bei 100° das Benzol verlieren, dann bei 143° schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Beständig gegen Alkalien und Säuren. — Die Salze sind meist in H_2O unlöslich. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. Krusten. Leicht löslich in H_2O, unlöslich in Kalilauge.

Nitrobenzoylameisensäuren $C_8H_5NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.CO_2H$. a. o-Säure. *Bildung.* Das Amid dieser Säure entsteht bei längerem Stehen von o-Nitrobenzoylcyanid $C_6H_4(NO_2).CO.CN$ mit rauchender Salzsäure in der Kälte (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 12, 353). Die Lösung des Amids in verdünnter Kalilauge wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Entwickelung von NH_3 aufhört, dann mit HCl angesäuert und die freie Nitrobenzoylameisensäure mit Aether ausgezogen. Lange, haarfeine Nadeln. Bleibt oft lange flüssig. Schmelzp.: 46—47°. Die wasserfreie Säure schmilzt unter Zersetzung bei 122—123°. Löst sich in jedem Verhältniss in warmem Wasser (CLAISEN, *B.* 12, 1945). Geht beim Behandeln mit Eisenvitriol und Natronlauge in Isatin $C_8H_5NO_2$ (S. 1029) über. Verhält sich gegen Benzol und Schwefelsäure wie Benzoylameisensäure.

Amid $C_8H_6N_2O_4 = C_6H_4(NO_2).CO.CO.NH_2$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 189° (CL., SH., *B.* 12, 352). Wenig löslich in Aether, Alkohol und kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem Wasser.

Nitril $C_6H_4(NO_2).CO.CN$ — s. S. 784.

b. m-Säure. *Bildung.* Durch Erwärmen des Amids mit verdünnter Kalilauge (CLAISEN THOMPSON, *B.* 12, 1945). — Kleine, kurze Prismen. Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure dieselbe Farbenreaktion wie Benzoylameisensäure. Liefert mit Eisenvitriol und Natronlauge Azobenzoylameisensäure. Die Säure und ihre Salze schmecken stark bitter. — $Ba(C_8H_4NO_5)_2 + H_2O$. Warzig gruppirte Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag. Löst sich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Warzen.

Aethylester $C_{10}H_9NO_5 = C_8H_4NO_5.C_2H_5$. Dickes Oel. Erstarrt langsam im Exsiccator (CL., TH.).

Amid $C_8H_6N_2O_4 = C_8H_4NO_4.NH_2$. *Bildung.* Entsteht, neben viel m-Nitrobenzoësäure, beim Eintragen eines Gemisches aus gleichen Theilen Benzoylameisensäureamid und KNO_3 in 10 Thln. auf — 10° abgekühltes Vitriolöl (THOMPSON, *B.* 14, 1187). — *Darstellung.* Durch Stehenlassen von m-Nitrobenzoylcyanid (s. S. 786) mit höchst koncentrirter Salzsäure (CL., TH.). Flache, monokline (BODEWIG, *J.* 1881, 796) Prismen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 151—152°. Kaum löslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in Aether, leichter in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und siedendem Wasser. Löst sich in verdünnter Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt.

Nitril $C_8H_4N_2O_3 = C_6H_4(NO_2).CO.CN$ — s. S. 786.

Phenylisonitrosoessigsäure $C_8H_7NO_3 = C_6H_5.C(N.OH).CO_2H$. **Aethylester** $C_{10}H_{11}NO_3 = C_8H_6NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Benzoylameisensäureester mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung (GABRIEL, *B.* 16, 519). — Glasglänzende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 112—113°. Mäfsig löslich in siedendem Wasser, leicht in $CHCl_3$, Aether, Eisessig, heifsem Alkohol und Benzol, schwieriger in CS_2 und Ligroïn.

Amidobenzoylameisensäure $C_8H_7NO_3 = NH_2.C_6H_4.CO.CO_2H$. a. o-Säure (o-Amidophenylglyoxylsäure, Isatinsäure). *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitrobenzoylameisensäure mit Natronlauge und Eisenvitriol (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 12, 353). Beim Behandeln ihres Anhydrids (Isatin) mit (festen) Alkalien (ERDMANN, *J. pr.* 24, 13; LAURENT, *J. pr.* 24, 435). — Die freie Isatinsäure, durch Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S und Verdunsten der Lösung im Vakuum bereitet, bildet ein weifses, flockiges, kaum krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser völlig löst. Sehr unbeständig; die wässerige Lösung scheidet beim Erwärmen sofort Isatin ab (E.). — Das Kaliumsalz, durch Kochen von Isatin mit Kalilauge dargestellt, bildet hellgelbe Krystalle. — $Ba(C_8H_6NO_3)_2$ (bei 150°) wird durch Abdampfen von Isatin mit Barytwasser in schwer löslichen Blättchen erhalten, die in heifsem Wasser nicht löslicher sind als in kaltem (L.). — $Ag.\bar{A}$. Gelbe Prismen.

Acetylisatinsäure $C_{10}H_9NO_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Durch Auflösen von Acetylisatin in verdünnter, kalter Natronlauge und Fällen der Lösung mit

verdünnter Schwefelsäure (SUIDA, *B.* 11, 586). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol. Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Isatin ab. Wird von Natriumamalgam zu Acetylhydrindinsäure reducirt. Alkalien wirken zersetzend ein. — Das Blei- und Silbersalz sind weifse Niederschläge.

Chlorisatinsäure $C_8H_6ClNO_3$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Chlorisatin mit Kalilauge. — Höchst unbeständig; zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, schon in der Kälte in Chlorisatin und Wasser (ERDMANN, *J. pr.* 19, 339; 24, 5). — $K.C_8H_5ClNO_3$. Blassgelbe Schuppen oder flache, vierseitige Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt mit $1 H_2O$ in blassgelben Nadeln und mit $3 H_2O$ in tiefgoldgelben Blättern. — $Pb.\bar{A}_2 + 2 H_2O$. In der Lösung des Kalisalzes bewirkt Bleizucker einen gelatinösen, gelben Niederschlag, der nach einigen Minuten krystallinisch und scharlachroth wird. — $Ag.\bar{A}$. Blassgelber Niederschlag, krystallisirt aus siedendem Wasser in Nadeln.

Dichlorisatinsäure $C_8H_5Cl_2NO_3$. *Bildung.* Durch Auflösen von Dichlorisatin in heifser Kalilauge (ERDMANN, *J. pr.* 19, 348; 24, 9). — Gelbes Pulver, ziemlich löslich in Wasser. Zersetzt sich langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen mit Wasser auf 60°, in Dichlorisatin und Wasser. — $K.C_8H_4Cl_2NO_3 + H_2O$. Blassgelbe, metallglänzende Nadeln und Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. $Ba.\bar{A}_2 + 2 H_2O$. Goldglänzende Nadeln oder schmale Blättchen. — $Cu.\bar{A}_2$. Wird zunächst als braunrother Niederschlag erhalten, der sich bald in ein carmoisinrothes Krystallpulver umwandelt. — $Ag.\bar{A}$. Kleine, gelbliche Nadeln (aus heifsem Wasser).

Bromisatinsäure $C_8H_6BrNO_3$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Bromisatin mit Kalilauge (GERICKE, *Z.* 1865, 591). — Die freie Säure zerfällt sofort in Bromisatin und Wasser. — $Na.C_8H_5BrNO_3$. Kleine, gelbliche Nadeln. — $K.\bar{A}$. Hellgelbe Warzen (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2 + 3 H_2O$. Hellgelbe Prismen; krystallisirt auch mit $1 H_2O$ (oder $2 H_2O$?) in dunkelgelben Tafeln und Nadeln. — $Zn.\bar{A}_2 + 2 H_2O$. Bräunlicher Niederschlag, der sich in rothe Krystallkörner umwandelt. — $Pb.\bar{A}_2 + 2 H_2O$. Gelber Niederschlag, der sich bald in ein scharlachrothes Krystallpulver umwandelt. — $Cu.\bar{A}_2 + 2 H_2O$. Brauner Niederschlag, der bald blutroth und körnig wird. — $Ag.\bar{A}$. Kleine, hellgelbe, gekrümmte Nadeln (aus heifsem Wasser).

Dibromisatinsäure $C_8H_5Br_2NO_3$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Dibromisatin mit Kalilauge (ERDMANN, *J. pr.* 19, 360). — Gelbes, in Wasser lösliches Krystallpulver; zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Dibromisatin und Wasser. — $K.C_8H_4Br_2NO_3 + H_2O$. Strohgelbe Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2098).

Aethylester $C_{10}H_9Br_2NO_3 = C_8H_4Br_2NO_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalze und C_2H_5J (BAEYER, OEKONOMIDES). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Liefert beim Erhitzen oberhalb 110° Dibromisatin. Wird von Alkalien und Säuren, in der Wärme, leicht verseift.

Sulfoisatinsäure $C_8H_7NSO_6 = NH_2.C_6H_3(SO_3H).CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Isatinsulfonsäure $C_8H_5NSO_5$ mit überschüssigem Alkali (G. u. A. SCHLIEPER, *A.* 120, 12). — Die Salze sind hell citronengelb gefärbt. Sie werden nicht durch Essigsäure zerlegt, Mineralsäuren bewirken aber sofortige Umwandlung in Sulfoisatinsäure. — $K_2.C_8H_5NSO_6 + H_2O$. Wachsgelbe Prismen, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 3 H_2O$. Lange, seideglänzende, citronengelbe Nadeln; leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Pb.\bar{A} + 1\frac{1}{2} H_2O$. Feine, dunkelgelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A} + 1\frac{1}{2} H_2O$. Kleine, blassgelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Anhydrid der o-Amidobenzoylameisensäure (Isatin, Isatinsäurelaktim) $C_8H_5NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle C.OH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Indigo durch Salpetersäure oder Chromsäure (ERDMANN, *J. pr.* 24, 11; LAURENT, *J. pr.* 25, 434). Durch Behandeln von Amidooxindol mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder Kupferchlorid. $C_6H_4\langle{}^{CH(NH_2)}_{NH}\rangle CO + O = C_8H_5NO_2 + NH_3$ (BAEYER, *B.* 11, 1228). Beim Kochen von o-Nitrophenylpropiolsäure mit Alkalien (BAEYER, *B.* 13, 2259). $C_6H_4(NO_2).C \vdots C.CO_2H = C_8H_5NO_2 + CO_2$. Entsteht, neben o-Azobenzoësäure, beim Auflösen von Isatogensäureäthylester $C_9H_4NO_4.C_2H_5$ (S. 921) in Soda (BAEYER, *B.* 15, 55). Die Lösung der isomeren Isatogensäure in H_2SO_4 hält, nach dem Zusatz von Wasser, sehr bald Isatin (BAEYER, *B.* 14, 1742). Bei der Oxydation von Carbostyril C_9H_7NO mit alkalischer Chamäleonlösung (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, *B.* 14, 1921). Nitroso-γ-Oxycarbostyril zerfällt, beim Kochen mit kon. HCl, in Isatin und Hydroxylamin (BAEYER, HOMOLKA, *B.* 16, 2217). Anthroxansäure liefert, beim Erwärmen mit verdünnter NH_3 und Eisenvitriollösung, Isatin, resp. Isatinsäure (SCHILLINGER, WLEÜGEL, *B.* 16, 2224). $C_8H_5NO_3 + H_2 = C_8H_7NO_3$. — *Darstellung.*

500 g fein geriebener Indigo werden in einer geräumigen Schale mit $1^1/_2$ l Wasser zum Kochen erhitzt, das Feuer entfernt und in kurzen Zwischenräumen 320 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (wenn der Indigo 45 % Indigblau enthielt, 350 g Säure bei einem Indigblaugehalte von 50 %) zugesetzt. Man filtrirt heiſs und benutzt die Mutterlauge vom ausgeschiedenen Isatin zum Auskochen des Rückstandes (KNOP, *J.* 1865, 580). Zur Reinigung löst man das Isatin in Kalilauge, fügt Salzsäure hinzu, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht, filtrirt dann und fällt durch mehr Salzsäure und Erwärmen alles Isatin aus (HOFMANN, *A.* 53, 11). Nach FORRER (*B.* 17, 976) vertheilt man 100 Thle. Indigo in 300 Thln. kochendem Wasser und setzt auf einmal 70 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) hinzu. Man kocht 2 Minuten lang, gieſst dann 2 l kochendes Wasser hinzu, kocht noch 5 Minuten lang und verfährt dann weiter nach KNOP und HOFMANN. — 50 g sehr fein geriebener Indigo (mit 60—70 % Indigblau) wird mit Wasser zum dünnen Brei angerieben, zum Kochen erhitzt und allmählich mit einer wässerigen Lösung von 30 g CrO_3 versetzt. Man kocht zuletzt, bis sich groſse Blasen auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, filtrirt heiſs und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus. Das in den Mutterlaugen enthaltene Isatin kann durch Schütteln mit Aether ausgezogen werden (SOMMARUGA, *A.* 190, 369). Ausbeute: 16—18 % — vom Indigo. — Man kocht r e i n e o-Nitrophenylpropiolsäure mit Alkalien oder Erden (BAEYER). — Gelbrothe, monokline Prismen (BODEWIG, *J.* 1879, 477). Schmelzp.: 200—201° (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2094). Wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heiſsem, sehr leicht in siedendem Alkohol, wenig in Aether. Die alkoholische Lösung ertheilt der Haut einen unangenehmen, haftenden Geruch. Wird von koncentrirter Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Mit schwächerer Säure entsteht Nitrosalicylsäure (HOFMANN, *A.* 53, 11). Letztere Säure entsteht auch, wenn salpetrige Säure auf, in Wasser vertheiltes, Isatin einwirkt (HOFMANN, *A.* 115, 280), während mit salpetriger Säure, in Gegenwart von Alkohol, Benzoësäure gebildet wird (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 4). Von CrO_3 + Essigsäure wird Isatin zu Anthranilcarbonsäure $C_8H_5NO_3$ oxydirt; ebenso verhalten sich die Substitutionsprodukte des Isatins. Beim Schmelzen von Isatin mit Kali tritt Anilin auf (HOFMANN). Chlor und Brom wirken substituirend; die erhaltenen Substitutionsprodukte zeigen die vollkommenste Analogie, im Verhalten, mit dem Isatin. Reduktionsmittel wirken lebhaft auf Isatin ein; in kalter, essigsaurer Lösung wird es von Zinkstaub zu **Hydroisatin** $C_8H_7NO_2$ (?) reducirt, das aber sehr unbeständig ist, denn beim Stehen der entfärbten Lösung an der Luft, schneller beim Kochen, tritt wieder Färbung und Bildung von Isatin ein. Beim Kochen einer w ä s s e r i g e n Lösung von Isatin mit Zinkstaub und etwas Salzsäure wird Dioxindol $C_8H_7NO_2$ gebildet. Wendet man bei dieser Reaktion weniger Wasser an, als zum Lösen alles Isatins erforderlich ist, so entsteht Isatyd $C_{16}H_{12}N_2O_4$ (BAEYER, *B.* 12, 1309). Natriumamalgam reducirt zu Dioxindol, in saurer Lösung zu Isatyd; Schwefelammonium oder Zink und Schwefelsäure reduciren zu Isatyd. Mit H_2S entsteht Dithioisatyd. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,4) bildet bei 100° zunächst auch Isatyd; erhitzt man auf 140°, so entstehen Isaton, Isatochlorin und Isatopurpurin (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1865, 629). Schweflige Säure ist ohne Wirkung auf Isatin; mit Alkalidisulfiten verbindet sich Isatin nach Art der Aldehyde. PCl_5 erzeugt Isatinchlorid C_8H_4ClNO (S. 1033). Wird die Lösung von Isatin in viel Vitriolöl mit t h i o p h e n h a l t i g e m Benzol geschüttelt, so färbt sich dieselbe blau, durch Bildung von Indophenin (empfindliche Reaktion auf Thiophen und Isatin). Der Wasserstoff in der Imidgruppe des Isatins kann durch Metalle, Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Die salzartigen Verbindungen, besonders jene der Alkalien und Erden, sind sehr unbeständig und gehen, beim Erwärmen mit Wasser, sofort in isatinsaure Salze über. Verbindungen des Isatins mit NH_3 s. S. 1035. Mit Hydroxylamin verbindet sich Isatin zu Nitrosooxindol. Von Alkohol und KCN wird Isatin nicht verändert (Unterschied des Isatins von Diketonen) (JOURDAN, *B.* 16, 660). Isatin und Pyrrol s. Pyrrol. — Beim Erwärmen von, selbst stark verdünnten, wässerigen Isatinlösungen mit Phenylhydrazin entsteht ein Niederschlag von Isatinphenylhydrazin (s. Phenylhydrazin) (charakteristisch).

Isatin kondensirt sich, unter Wasseraustritt, mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Basen; der Austritt von Wasser wird durch Vitriolöl (oder auch $ZnCl_2$) bewirkt. So entsteht aus Isatin, Thiophen und H_2SO_4 - Indophenin (S. 1044). Mit Benzol verbindet sich Isatin n i c h t, wohl aber mit Toluol. Hierbei treten 2 Mol. Toluol in Wirkung: $C_8H_5NO_2 + 2C_7H_8 = C_{22}H_{19}NO + H_2O$. Das gebildete Toluisatin ist ein Derivat des Pseudoisatins. In gleicher Weise erfolgt die Kondensation des Isatins mit Phenol, Dimethylanilin u. s. w. $C_8H_5NO_2 + 2C_6H_5.OH = C_{20}H_{15}NO_3 + H_2O$ u. s. w.

S a l z e: LAURENT, *J. pr.* 35, 108. — Isatin löst sich in koncentrirter, kalter Kalilauge mit intensiv violettrother Farbe, unter Bildung von I s a t i n k a l i u m $NH_2.C_6H_4.CO.CO.NH.C_6H_4.CO.CO_2K$ (?). Durch Zusatz von Wasser oder Erwärmen wird die Lösung gelb (Bildung von Isatinsäure). — $(C_8H_4NO_2)_2.Cu(N_2H_6)$. Wird als brauner Niederschlag

erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Isatinlösung mit Kupferacetat (LAURENT). — $Ag.C_8H_4NO_2$. *Darstellung.* Man vertheilt Isatin in eiskaltem Wasser, giebt etwas weniger als 1 Mol. KOH und dann sofort 1 Mol. $AgNO_3$ hinzu. Der Niederschlag wird schnell abfiltrirt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2093). — Rother Niederschlag. In Gegenwart von überschüssigem Ammoniak entsteht $C_8H_4NO_2.NH_3.Ag$ (L.).

Verbindung mit Thiophenol $C_8H_5NO_2.C_6H_6S$. *Bildung.* Beim Eintragen von Thiophenol in eine heifse, alkoholische Lösung von Isatin (BAUMANN, *B.* 18, 890). — Seideglänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Lösen in heifsem Benzol, in seine Bestandtheile.

Vom Isatin leiten sich zwei Reihen isomere Derivate ab. Aether des Isatins von der Formel $C_6H_4\langle{CO \atop N}\rangle C.OH$, z. B. den Methyläther $C_8H_4NO.OCH_3$, erhält man aus Isatinsilber und CH_3J. Von Alkalien wird derselbe zerlegt in Holzgeist und Isatin. Die isomeren Alkyl- und Säurederivate leiten sich von einem Pseudoisatin $C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle CO$ ab, das aber bis jetzt nicht im freien Zustande bekannt ist. Aus Isatin und Acetylchlorid entsteht Acetylpseudoisatin $C_6H_4\langle{CO \atop N(C_2H_3O)}\rangle CO$, das von Alkalien zunächst in Acetylisatinsäure $NH(C_2H_3O).C_6H_4.CO.CO_2H$ umgewandelt, von Säuren aber in Essigsäure und Isatin gespalten wird. Die Alkylderivate (z. B. $C_6H_4\langle{CO \atop N(C_2H_5)}\rangle CO$) entstehen durch Oxydation von alkylirten Indolcarbonsäuren. Alkalien wandeln das Aethylpseudoisatin in Aethylisatinsäure um.

Methyläther $C_9H_7NO_2 = C_8H_4NO_2.CH_3$. *Darstellung.* Trockenes Isatinsilber bleibt 2 Tage lang mit Methyljodid stehen, dann zieht man das Produkt 3—4 Mal mit kleinen Mengen Benzol aus, fällt aus der Lösung, durch ein gleiches Volumen Ligroïn, Beimengungen und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit. Der Rückstand wird in wenig heifsem Benzol gelöst (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2093). — Ziemlich grofse, blutrothe, rhombische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich in Aether, Aceton, Benzol und CS_2, etwas schwieriger in Alkohol, sehr wenig in Ligroïn. Löst sich langsam in verdünnter Kalilauge; aus der Lösung fällen Säuren freies Isatin. Sehr unbeständig: wandelt sich schon beim Aufbewahren in Methylisatoïd um. Liefert mit alkoholischem Schwefelammonium, an der Luft, Indigo.

Methylisatoïd $C_{17}H_{12}N_2O_4 = C_8H_4NO_2.CH_3 + C_8H_5NO_2$. *Bildung.* Beim Aufbewahren von Isatinmethyläther (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2094). — Gelbe, warzenförmig gruppirte Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 219° unter Zersetzung. Löst sich in kochender, verdünnter Natronlauge; aus der Lösung fallen Säuren Isatin.

Methylpseudoisatin s. Carbostyril.

Aethylpseudoisatinsäure $C_{10}H_{11}NO_3 = NH(C_2H_5).C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Aethylpseudoisatin in Alkalien (BAEYER, *B.* 16, 2194). — Existirt nicht im freien Zustande; beim Ansäuern der Salze scheidet sich sofort Aethylpseudoisatin aus. — $Ba(C_{10}H_{10}NO_3)_2$. Gelbe, seideglänzende Nadeln.

Aethylpseudoisatin $C_{10}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{CO \atop N(C_2H_5)}\rangle CO$. *Bildung.* Durch Reduktion und darauf folgende Oxydation von Pseudoisatinoximdiäthyläther (BAEYER, *B.* 16, 2193). $C_6H_4\langle{CO \atop N(C_2H_5)}\rangle C:N.OC_2H_5 + H_2O + H_2 = C_{10}H_9NO_2 + C_2H_5.OH + NH_3$. Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Aethylindolcarbonsäure $C_{10}H_{10}N.CO_2H$ mit NaClO fällt ein chlorhaltiger Körper nieder, welcher, beim Kochen von alkoholischem Natron, in Aethylpseudoisatin, resp. Aethylpseudoisatinsäure übergeht (E. FISCHER, HESS, *B.* 17, 566). — *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von Pseudoisatoximdiäthyläther, unter Abkühlen, mit Zinkstaub bis zur Farblosigkeit, fügt dann viel Wasser hinzu und kocht 5—10 Minuten lang mit Eisenchlorid. Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug mit Soda gewaschen und mit Natronlauge geschüttelt. Die abgegossene Natronlösung säuert man an und schüttelt mit Aether aus. — Grofse, blutrothe Krystallplatten (aus Aether). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, etwas schwieriger in Aether. Unzersetzt (?) flüchtig, grünlichgelbe Dämpfe bildend. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, dabei äthylisatinsaure Salze bildend. Wird von konc. HCl, selbst bei 150—160°, nur sehr schwer angegriffen. Liefert mit (rohem) Benzol und H_2SO_4 ein mit blauer Farbe in Aether lösliches Indophenin. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Aethylpseudoisatinoxim und mit Indoxyl zu dem Indogenin $C_{18}H_{14}N_2O_2$.

Aethylpseudoisatin-β-Oxim $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(N.OH)\\N(C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Beim Uebergießen von Aethylpseudoisatin mit einer Lösung von (1 Mol.) Hydroxylamin (äquivalente Mengen $NH_3O.HCl$ und Soda) in wässerigem Alkohol (BAEYER, *B.* 16, 2196). — Gelbe, vierseitige Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter vorherigem Erweichen bei 160—162°. Wird durch Reduktion und darauf folgende Oxydation in Aethylpseudoisatin zurückverwandelt. Mit Schwefelammonium entsteht kein Indigo.

Benzylpseudoisatin $C_{15}H_{11}NO_2$. *Bildung.* Beim Eintragen einer Lösung von benzylindolcarbonsaurem Natrium in eine Lösung von Natriumhypochlorit (ANTRICK, *A.* 227, 364). Den gebildeten Niederschlag löst man in alkohischem Natron, erwärmt gelinde, verdünnt dann mit Wasser, destillirt den Alkohol ab und fällt den Rückstand mit HCl. Der Niederschlag wird in Aether gelöst. — Rothe, lange, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 131°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Acetylpseudoisatin $C_{10}H_7NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N(C_2H_3O)\end{matrix}\right\rangle CO$. *Darstellung.* Durch Kochen von 1 Thl. Isatin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (SUIDA, *B.* 11, 585). — Gelbe, prismatische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Wird beim Kochen mit Wasser, und noch leichter mit Salzsäure, in Isatin und Essigsäure gespalten. Löslich in kalter Natronlauge unter Bildung von Acetylisatinsäure; beim Erwärmen entsteht Isatinsäure. Liefert, bei der Oxydation mit Essigsäure und CrO_3, Acetylanthranilsäure.

Carbanilidoisatin $C_{15}H_{10}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO_2.C_8H_4NO$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von Isatin mit etwas mehr als 1 Mol. Phenylcarbimid und etwas Benzol auf 130° (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 283). Man wäscht das Produkt mit kaltem Benzol und krystallisirt es aus heißem Benzol um. — Kleine, kanariengelbe Nadeln. Schmilzt bei 180—185°, dabei in Isatin und Phenylcarbimid zerfallend. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Kalilauge unter Bildung von Carbanilidoisatinsäure. Alkoholisches Ammoniak erzeugt schon in der Kälte das Amid dieser Säure; ebenso entsteht mit Aethylamin das äthylirte Amid.

Carbanilidoisatinsäure $C_{15}H_{12}N_2O_4$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Carbanilidoisatin mit verdünnter wässeriger Kalilauge (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 285). Man fällt die Lösung mit HCl. — Krystalle. Schmilzt bei 170—180°, dabei in Wasser und Carbanilidoisatin zerfallend. Wenig löslich in Wasser. Löst sich schwer und erst nach längerem Kochen in Alkohol, dabei die bei 175° schmelzende und in Nädelchen krystallisirende **Verbindung** $C_{16}H_{16}N_2O_2$ liefernd. $C_{15}H_{12}N_2O_4 + C_2H_5.OH = C_{16}H_{16}N_2O_2 + CO_2 + H_2O$. Ebenso entsteht mit Holzgeist, im Rohr bei 100°, der bei 197° schmelzende **Körper** $C_{15}H_{14}N_2O_2$.

Amid $C_{15}H_{13}N_3O_3 = C_{15}H_{11}N_2O_3.NH_2$. *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von Carbanilidoisatin mit alkoholischem Ammoniak (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 288). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 229° unter Gasentwickelung. Schwer löslich in Alkohol; löst sich in verdünnter Natronlauge. Beim Einleiten von salpetriger Säure in das mit Eisessig angerührte, Amid entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{12}N_2O_2$ ($= C_{15}H_{13}N_3O_3 + NO_2H - CO_2 - N_2 - H_2O$).

Aethylamid $C_{17}H_{17}N_3O_3 = C_{15}H_{11}N_2O_3.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Aus Carbanilidoisatin und einer alkoholischen Aethylaminlösung (von 33%) (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 290). — Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Löslich in Alkalien.

Hydroxylaminderivat $C_{15}H_{13}N_3O_4$. *Bildung.* Aus Carbanilidoisatin und salzsaurem Hydroxylamin (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 291). — Undeutliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225°.

Phenylhydrazinderivat $C_{21}H_{18}N_4O_3 = C_{15}H_{11}N_2O_3.N_2H.C_6H_5$. *Bildung.* Bei ½stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Carbanilidoisatin mit Phenylhydrazin (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 291). — Schmelzp.: 193°.

Benzoylpseudoisatin $C_{15}H_9NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N(C_7H_5O)\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Aus Isatin und Benzoylchlorid (SCHWARTZ, *J.* 1863, 558). — Dunkelbraun.

Isatamidobenzoësäure $C_{15}H_{10}N_2O_3 = NH\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\CO\end{matrix}\right\rangle C:N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Isatin mit m-Amidobenzoësäure und starkem Alkohol (SCHIFF, *A.* 210, 121). $C_8H_5NO_2 + C_7H_7NO_2 = C_{15}H_{10}N_2O_3 + H_2O$. — Harte, gelbe Krystalle. Kaum löslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung und Bildung von Phenylimesatin bei 251—253°.

Amid $C_{15}H_{11}N_3O_2 = C_8H_5NO.N.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen eines Gemenges von Isatin und m-Amidobenzamid mit Alkohol (SCHIFF, *A.* 218, 192). — Gelbes

Krystallpulver oder orangefarbene Krystalle. Schmilzt gegen 280° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser und Weingeist.

Benzylidenderivat $C_{37}H_{26}N_6O_4 = C_6H_5.CH(C_{15}H_{10}N_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Amids $C_{15}H_{11}N_3O_2$ mit Benzaldehyd (SCHIFF). — Gelbes Krystallpulver (aus einem Gemenge von 1 Vol. Eisessig und 2 Vol. Alkohol). Indifferent.

Isatinschweflige Säure $C_8H_5NO_2.SO_3H_2$. Nicht im freien Zustande bekannt. Die Salze bilden sich beim Kochen von Isatin mit Alkalidisulfiten oder beim Abdampfen einer mit SO_2 gesättigten Lösung von isatinsaurem Kalium. Die Salze werden von Salzsäure, in der Kälte, langsam zersetzt, in der Wärme tritt sofort Spaltung in SO_2 und Isatin ein (LAURENT, *J. pr.* 25, 2; 28, 337). — $C_8H_5NO_2.(NH_4)HSO_3$. Blassgelbe, rhomboïdale Tafeln; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem. — $C_8H_5NO_2.KHSO_3 + 2H_2O$. Grofse, blassgelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und in siedendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol. Reagirt neutral. Giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag von Isatin und Bleisulfit.

Die Verbindungen des Isatins mit den Disulfiten einsäuriger Alkoholbasen (Verbindung mit Isoamylamindisulfit $C_8H_5NO_2.C_5H_{11}(NH_2).H_2SO_3$, mit Anilindisulfit $C_8H_5NO_2.C_6H_5(NH_2).H_2SO_3$ krystallisiren und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Säuren und Alkalien bewirken sofortige Spaltung. Beim Erhitzen entweicht SO_2, und man erhält die Einwirkungsprodukte der Basen auf Isatin (SCHIFF, *A.* 144, 49).

Verbindung von Isatin mit Glycindisulfit: SCHIFF, *A.* 210, 126.

Isatinchlorid $C_8H_4ClNO = C_6H_4\langle{CO \atop N}\rangle CCl$. *Darstellung.* Man erwärmt 5 g Isatin mit 6—7 g PCl_5 und 8—10 g Benzol. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltrirt und mit Ligroïn gewaschen (BAEYER, *B.* 12, 456). — Braune Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 180°. Leicht löslich in Aether mit blauer Farbe. Zersetzt sich beim Stehen an feuchter Luft. Wird von Kali in Isatin übergeführt (BAEYER, *B.* 11, 1296). Wandelt sich, beim Behandeln mit HJ oder mit Zinkstaub und Essigsäure, in Indigblau um.

m-Chlorisatin $C_8H_4ClNO_2$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chlor auf, in Wasser vertheilten, Indigo oder Isatin (ERDMANN, *J. pr.* 19, 337; 24, 5; LAURENT, *A.* 48, 269). — *Darstellung.* Man leitet im Sonnenlichte durch, in siedendem Wasser suspendirtes, Isatin Chlor (HOFMANN, *A.* 53, 12). — Orangegelbe, vierseitige Prismen; isomorph mit Isatin. Schmilzt unter Zersetzung bei 243° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 49). Löslich in 1000 Thln. Wasser bei 0°, in mehr als 200 Thln. kochenden Wassers, in 220 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,83) bei 14° (E.). Ertheilt der Haut einen unangenehmen Geruch. Giebt mit Schwefelammonium Chlorisatyd. Beim Einleiten von H_2S in eine Chlorisatinlösung werden Schwefel und ein farbloser Körper (Dichlorperthioisatyd $C_{16}H_{10}Cl_2N_2S_4$?) gefällt (E.). Liefert bei der Destillation mit Kali p-Chloranilin.

Chlorisatin löst sich in Kalilauge mit tiefrother Farbe, unter Bildung von Chlorisatinkalium. Beim Erwärmen wird die Lösung gelb (Bildung von Chlorisatinsäure). — Mit $AgNO_3$ und etwas NH_3 erhält man ein carminrothes Pulver $Ag.C_8H_3ClNO_2$; bei überschüssigem Ammoniak wird $C_8H_3ClNO_2.NH_3.Ag$ gebildet (L.). — $C_8H_4ClNO_2.KHSO_3$. Strohgelbe, faserige Lamellen (L.).

Dichlorisatin $C_8H_3Cl_2NO_2$. *Darstellung.* Wie bei Chlorisatin (LAURENT; ERDMANN, *J. pr.* 19, 346; vgl. 22, 270; 24, 7). — Kleine, morgenrothe, glänzende Nadeln und Blättchen. Schmelzp.: 186° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 51). In Alkohol viel leichter löslich als Monochlorisatin (löslich bei 14° in 30 Thln. Weingeist vom spec. Gew. = 0,83) (E.). Löst sich in kalter Kalilauge mit tiefrother Farbe, die beim Erhitzen blassgelb wird. Liefert bei der Destillation mit Kali Dichloranilin (HOFMANN). — $C_8H_3Cl_2NO_2.KHSO_3$. Lichtgelbe, kleine Naden; wenig löslich in siedendem Wasser (L.).

m-Bromisatin $C_8H_4BrNO_2$. *Darstellung.* Aus Isatin und Bromwasser (ERDMANN, *J. pr.* 19, 358; HOFMANN, *A.* 53, 40). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 255° (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2095). Gleicht ganz dem Chlorisatin. Wird von Kalilauge, in der Kälte, in Bromisatinsäure übergeführt. Bei der Destillation mit Kali entsteht Bromanilin. Liefert, beim Behandeln mit alkoholischem Schwefelammonium, an der Luft, Bromindigo.

Die Aether des Bromisatins werden ebenso dargestellt wie die Aether des Isatins. Sie wandeln sich, obwohl viel langsamer als die Aether des Isatins, in gebromte Isatoïde um.

Methyläther $C_9H_6BrNO_2 = C_8H_3BrNO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus Bromisatinsilber und CH_3J, wie bei Isatinmethyläther (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2095). — Blutrothe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 147°. In Lösungsmitteln schwerer löslich als Isatinmethyläther. Sehr unbeständig; wandelt sich leicht in **Methylbromisatoïd** um, das bei 230—231° schmilzt.

Aethyläther $C_{10}H_8BrNO_2 = C_8H_3BrNO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Wie der Methyläther (BAEYER, OEKONOMIDES). — Blutrothe, lange, prismatische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 107—109°. Geht beim Behandeln mit Kalilauge erst in Bromisatin und dann in Bromisatinsäure über.

Aethylbromisatoïd $C_{18}H_{12}Br_2N_2O_4 = C_8H_3BrNO_2.C_2H_5 + C_8H_4BrNO_2$. *Bildung.* Bei 4wöchentlichem Aufbewahren von Bromisatinäthyläther oder bei 2tägigem Stehen mit Essigsäureanhydrid (B., O.). — Feine Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmilzt bei 244—245° unter Zersetzung. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas leichter in heißem Alkohol und Aceton. Wird beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, aber nicht durch Behandeln mit Vitriolöl, in Bromisatin umgewandelt.

Isobutyläther $C_{12}H_{12}BrNO_2 = C_8H_3BrNO_2.C_4H_9$. Krystallisirt schlecht (BAEYER, OEKONOMIDES).

Isobutylbromisatoïd $C_{20}H_{16}Br_2O_4 = C_8H_3BrNO_2.C_4H_9 + C_8H_4BrNO_2$. *Bildung.* Beim Stehenlassen von Bromisatinisobutyläther mit Essigsäureanhydrid (B., O.). — Gleicht dem Aethylbromisatoïd. Schmelzp.: 210°.

Acetylbromisatin $C_{10}H_6BrNO_3 = C_8H_3Br(C_2H_3O)NO_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von 5 Thln. Bromisatin mit 8 Thln. Essigsäureanhydrid (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2096). — Lange, strohgelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 170—172°. Löst sich in kalter, verdünnter Kalilauge, dabei offenbar in Acetylbromisatinsäure übergehend. Löst sich in kaltem Vitriolöl unter Bildung von Bromisatin.

Bromisatinchlorid $C_8H_3ClBrNO$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Bromisatin mit PCl_5 und Benzol (BAEYER, *B.* 12, 1315). — Rothbraune, glänzende Nädelchen. Leicht löslich, mit rothbrauner Farbe, in heißem Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform, sehr schwer in Ligroïn. Geht, beim Behandeln mit HJ, in Bromindigo über.

Dibromisatin $C_8H_3Br_2NO_2$. *Darstellung.* Eine bei 100° gesättigte Lösung von Bromisatin in Eisessig wird mit (2 Mol.) Brom versetzt und dann noch 15—20 Stunden lang erhitzt. Das sich ausscheidende Dibromisatin führt man in dibromisatinsaures Kalium über und zerlegt dieses durch Säuren. Das freie Dibromisatin wird aus Alkohol umkrystallisirt (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2098). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol); isomorph mit Isatin. Schmelzp.: 250° (B., O.). Löst sich in Kalilauge mit rother Farbe; geht beim Erwärmen mit Kalilauge in Dibromisatinsäure über (ERDMANN; LAURENT). Liefert bei der Destillation mit Kali Dibromanilin (HOFMANN). — Dibromisatinkalium ist blauviolett, in Wasser sehr schwer löslich und sehr beständig. — $Ag.C_8H_2Br_2NO_2$. Braunviolettes Pulver (B., O.). — $C_8H_3Br_2NO_2.KHSO_3$. Gelb; sehr wenig löslich in Wasser (L.).

Aethyläther $C_{10}H_7Br_2NO_2 = C_8H_2Br_2NO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Dibromisatinsilber und C_2H_5J (BAEYER, OEKONOMIDES). Krystallisirt aus Alkohol in alkoholhaltigen, blutrothen, kugeligen Aggregaten, welche durch Verlust von Alkohol schnell matt werden. Schmelzp.: 87—89°. In Lösungsmitteln viel leichter löslich als Monobromisatinäthyläther. Liefert, beim Behandeln mit kalter, 5procentiger Kalilauge, Dibromisatin.

Nitroisatin $C_8H_4(NO_2)NO_2$. *Darstellung.* Man trägt (1 Mol.) Salpeter in die, im Kältegemisch befindliche, Lösung von 1 Thl. Isatin in 10 Thln. Vitriolöl ein und fällt die Lösung, nach einigen Stunden, mit Eis (BAEYER, *B.* 12, 1312). — Kleine, rosettenartig gruppirte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 226—230°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in Kali mit rothgelber Farbe, die beim Erwärmen nicht heller wird.

Bromnitroisatin $C_8H_3BrN_2O_4 = C_8H_3Br(NO_2)NO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Bromisatin mit KNO_3 und H_2SO_4 (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 53). — Orangegelbe Warzen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 237°. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Benzol und $CHCl_3$.

Isatinsulfonsäure $C_8H_4NO_2.SO_3H + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Indigblausulfonsäure (G. und A. SCHLIEPER, *A.* 120, 1). — *Darstellung.* Man trägt in eine kochende Lösung von 18 Thln. Indigokarmin in 18 Thln. Wasser und 1—2 Thln. H_2SO_4 allmählich so lange (1 Thl.) $K_2Cr_2O_7$ ein, als noch Entfärbung erfolgt. Man filtrirt heiß und setzt zum Filtrat KNO_3; es fällt isatinsulfonsaures Kalium aus, das man in heißem Wasser löst und so lange mit Barytwasser versetzt, bis die Lösung farblos wird. Der überschüssige Baryt wird durch CO_2 entfernt und durch genaues Ausfällen mit H_2SO_4 isatinsulfonsaures Kalium erhalten. Giebt man aber zur Lösung (1 Mol.) HCl und erwärmt, so scheidet sich isatinsulfonsaures Baryum ab. — Gelbe, seideglänzende, krystallinische Masse. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser, unlöslich in Aether. Kräftige Säure. Sehr beständig; wird von kochender Salpetersäure nicht angegriffen; Königswasser (oder HCl und $KClO_3$) erzeugt langsam Chloranil. HJ wirkt nicht ein. Mit H_2S entsteht Hydrindindisulfonsäure. Geht beim Erwärmen mit Alkalien

oder Erden in Sulfoisatinsäure (S. 1029) über. — $NH_4.C_8H_4NSO_5 + H_2O$. Glänzende, hochgelbe Nadeln. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Hochrothe Tafeln; wird aus der wässerigen Lösung durch NaCl gefällt. — $K.\bar{A} + H_2O$. Kleine, goldgelbe Nadeln. Löslich in 20 Thln. kaltem Wasser, leichter in heiſsem, unlöslich in Alkohol. Wird aus der wässerigen Lösung durch Kaliumsalze fast völlig ausgefällt. Zersetzt sich erst oberhalb 180°. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine, goldgelbe Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Scharlachrothes Pulver, aus kleinen Blättchen und Schuppen bestehend. Unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Wasser. Charakteristisches Salz. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Honiggelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Ammoniakderivate des Isatins. Leitet man Ammoniakgas durch eine kochende Lösung von Isatin in absolutem Weingeist, so bildet sich Imesatin (LAURENT, *J. pr.* 25, 457). Die Darstellung dieses Körpers gelang SOMMARUGA und REICHARDT (*B.* 10, 432) nicht. Wendet man wässerigen Alkohol an, so entstehen Isatimid, Imasatin, Isatilim und Amisatin (LAURENT, *J. pr.* 35, 121). Aus Isatin und wässerigem Ammoniak wird Isamsäure gebildet (LAURENT, *J. pr.* 25, 462). Beim Erhitzen von Isatin mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, erhält man Diimidoisatin, Oxydiimidodiamidoisatin und Desoxyimidoisatin (SOMMARUGA, *A.* 190, 371).

a. **Imesatin** $C_8H_6N_2O$. *Bildung.* Man leitet durch, in Alkohol suspendirtes, Isatin Ammoniakgas (LAURENT, *J. pr.* 25, 457). $C_8H_5NO_2 + NH_3 = C_8H_6N_2O + H_2O$. — Dunkelgelbe, gerade Prismen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren, in NH_3 und Isatin.

Chlorimesatin $C_8H_5ClN_2O$. *Darstellung.* Man leitet Ammoniakgas durch eine siedende Lösung von Chlorisatin in absolutem Alkohol (LAURENT). — Gelbe, sechsseitige, prismatische Tafeln. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether; löslich in Kali mit rother Farbe.

Bromimesatin $C_8H_5BrN_2O$. Gelblichbraune, mikroskopische Krystalle (GERICKE, *Z.* 1865, 593).

Isoamylimesatin $C_{13}H_{16}N_2O = C_8H_5(C_5H_{11})N_2O$. *Bildung.* Aus Isoamylamin und Isatin (SCHIFF, *A.* 144, 53). — Gelbes Krystallpulver (aus Aether). Unlöslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt sehr leicht in Isoamylamin und Isatin.

Phenylimesatin $C_{14}H_{10}N_2O = C_8H_5(C_6H_5)N_2O$. *Bildung.* Aus Isatin und Anilin (ENGELHARDT, *J.* 1855, 541); beim Erhitzen von Isatinanilindisulfit (SCHIFF).

Durch Behandeln von Isatin mit Chlor- und Bromanilin (Nitranilin verbindet sich nicht mit Isatin) stellte ENGELHARDT **Chlorphenylimesatin** $C_{14}H_9ClN_2O$ und **Bromphenylimesatin** $C_{14}H_9BrN_2O$ dar. Dieselben bildeten — wie auch das Phenylimesatin — gelbe oder rothgelbe Nadeln, die sich leicht in heiſsem Weingeist lösten.

Aethylphenylimesatin $C_{24}H_{25}N_3O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Isatin mit Aethylanilin und Alkohol (SCHIFF). $C_8H_5NO_2 + 2C_6H_5.NH(C_2H_5) = C_{24}H_{25}N_3O + H_2O$. — Gelbes Pulver oder Blättchen. Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol. Wird von Säuren, Alkalien oder heiſsem Wasser in Isatin und Aethylanilin gespalten.

b. **Imasatin** $C_{16}H_{11}N_3O_3$. *Bildung.* Man erwärmt Isatin gelinde mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Weingeist und leitet Ammoniakgas hindurch, bis Alles gelöst ist (LAURENT, *J. pr.* 25, 459; 35, 114; vgl. SOMMARUGA, REICHARDT, *B.* 10, 433). $2C_8H_5NO_2 + NH_3 = C_{16}H_{11}N_3O_3 + H_2O$. — Gelbe, mikroskopische Krystalle. Unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Löst sich in Kalilauge und wird aus der Lösung durch Säuren oder Salmiak gefällt. Wird von kochender Salzsäure nicht angegriffen.

Dichlorimasatin $C_{16}H_9Cl_2N_3O_3$. *Bildung.* Aus Chlorisatin, Alkohol und NH_3 (LAURENT). — Hellrothes Pulver.

Dibromimasatin $C_{16}H_9Br_2N_3O_3$. *Darstellung.* Aus Bromisatin und alkoholischem Ammoniak (GERICKE, *Z.* 1865, 593). — Bräunlichgelbe, krystallinische Masse. Sehr schwer löslich in heiſsem Alkohol; löst sich etwas in siedendem Wasser unter Entwickelung von NH_3.

Tetrabromimasatin $C_{16}H_7Br_4N_3O_3$. *Bildung.* Aus Dibromisatin, Alkohol und NH_3 (LAURENT). — Rothgelbe, mikroskopische Nadeln. Kaum löslich in Alkohol und Aether, löslich in Kalilauge.

c. **Isatimid** $C_{24}H_{17}N_5O_4$. *Bildung.* Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Imasatin erhalten und scheidet sich beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge ab. Durch Auflösen in kochendem, ammoniakhaltigem Weingeist wird es von beigemengtem Imasatin befreit (LAURENT, *J. pr.* 35, 122). $3C_8H_5NO_2 + 2NH_3 = C_{24}H_{17}N_5O_4 + 2H_2O$. — Gelbe, rhombische Tafeln. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Kali unter Ammoniakentwickelung.

d. **Isatilim** $C_{24}H_{16}N_4O_5$. *Bildung.* Scheidet sich beim Eindampfen, aus dem alko-

holischen Filtrat von der Darstellung des Isatimids, ab (LAURENT). — Gelbe, amorphe Flocken. Löslich in Kali.

e. **Amisatin** $C_{48}H_{39}N_{11}O_9$. *Bildung.* Wird aus der Mutterlauge von der Darstellung des Isatilims durch Wasser gefällt (LAURENT). — Mikroskopische Nadeln, unlöslich in Alkohol, löslich in alkoholischem Kali.

f. **Isamsäure** $C_{16}H_{13}N_3O_4$. *Bildung.* Beim Abdampfen von isatinsaurem Ammoniak (LAURENT, *J. pr.* 25, 462; 35, 115). $2C_8H_7NO_3 + NH_3 = C_{16}H_{13}N_3O_4 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man verdampft die Lösung von isatinsaurem Ammoniak (erhalten durch Vermischen von isatinsaurem Kalium mit Ammoniumsulfat) zum Syrup, kocht denselben mit Alkohol aus und fällt die alkoholische Lösung mit HCl. — Rhomboïdale Lamellen von der Farbe des sublimirten Quecksilberjodids oder rubinrothe, dicke hexagonale Prismen (aus Alkohol). Wenig löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol. Scheidet sich aus verdünnter Salzsäure in violetten Krystallen ab, die mit Wasser in Berührung roth werden. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in NH_3 und Isatin. Das Ammoniaksalz geht beim Erhitzen in Isamid über. — $Ba(C_{16}H_{12}N_3O_4)_2$. Goldgelbe Schuppen. — Ag.Ā. Niederschlag.

Dichlorisamsäure $C_{16}H_{11}Cl_2N_3O_4$. *Bildung.* Durch Verdampfen von chlorisatinsaurem Ammoniak (LAURENT, *J. pr.* 35, 118). — Rothe, mikroskopische Säulen. In Alkohol und Aether leichter löslich als Isamsäure. Löst sich in Säuren mit violetter Farbe.

Tetrachlorisamsäure $C_{16}H_9Cl_4N_3O_4$. *Bildung.* Durch Kochen von Dichlorisamid mit Alkohol (LAURENT). — $Ag.C_{16}H_8Cl_4N_3O_4$. Gelbe Flocken.

Dibromisamsäure $C_{16}H_{11}Br_2N_3O_4$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Dibromisamid in Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl (GERICKE, *Z.* 1865, 594). — Rothes Pulver, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnten Säuren mit violetter Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Bromisatinsäure. — $K.C_{16}H_{10}Br_2N_3O_4$. Kleine, hellgelbe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle.

g. **Isamid** (Amasatin) $C_{16}H_{11}N_4O_3$. *Bildung.* Bildet sich, neben Isamsäure, bei der Einwirkung von NH_3 auf Isatin (LAURENT, *J. pr.* 25, 460) und wird am besten dargestellt durch Verdampfen der Lösung von isamsaurem Ammoniak (LAURENT, *J. pr.* 35, 117). $C_{16}H_{13}N_3O_4.NH_3 = C_{16}H_{11}N_4O_3 + H_2O$. — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser, Aether und verdünntem Ammoniak, sehr wenig löslich in Weingeist. Zersetzt sich beim Schmelzen. Löst sich sehr leicht, mit violetter Farbe, in Salzsäure, dabei in Isamsäure übergehend. Wird von Kalilauge, schon in der Kälte, in NH_3 und Isamsäure gespalten.

Dichlorisamid $C_{16}H_{12}Cl_2N_4O_3$. *Bildung.* Wird durch Abdampfen einer wässerigen Lösung von chlorisamsaurem Ammoniak als gelbes Pulver erhalten (LAURENT, *J. pr.* 35, 119).

Tetrachlorisamid $C_{16}H_{10}Cl_4N_4O_3$. *Bildung.* Durch Abdampfen von dichlorisatinsaurem Ammoniak (L.).

Dibromisamid $C_{16}H_{12}Br_2N_4O_3$ (?). *Darstellung.* Durch Abdampfen von bromisatinsaurem Ammoniak bis zur Teigkonsistenz (GERICKE). — Orangegelb; fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

h. **Diimidoisatin** (Isatindiamid) $C_{16}H_{12}N_4O_2 = \begin{matrix} NH.C_6H_4.CO.C(NH) \\ \dot{N}H.C_6H_4.CO.\dot{C}(NH) \end{matrix}$ (?) (Isomer mit Imesatin). *Bildung.* Aus Isatin und alkoholischem Ammoniak bei 100°. $2C_8H_5NO_2 + 2NH_3 = C_{16}H_{12}N_4O_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Die Lösung von je 10—12 g Isatin in Alkohol (von 96—98%) wird mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und dann, in zugeschmolzenen Röhren, 24 Stunden lang auf 100° erhitzt. Man erhitzt den Röhreninhalt zum Kochen, filtrirt und hat nun im Filtrate Desoxyimidoisatin, auf dem Filter Diimidoisatin und Oxydiimidodiamidoisatin. Man wäscht das Gemenge mit kaltem, ammoniakhaltigem Alkohol und trennt beide Körper durch Wasser oder Alkohol, in welchem sich Diimidoisatin viel schwerer löst. Man löst dasselbe in sehr verdünnter Schwefelsäure, beseitigt die ersten Anschüsse des Sulfates und zerlegt die späteren durch NH_3 (SOMMARUGA, *A.* 190, 371; vgl. *A.* 194, 86; *B.* 12, 980). — Hellgelbe, verfilzte Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in NH_3 und Monamidoisatin. Wird von Natriumamalgam zu Dihydromonamidoisatin reducirt. Das Gemenge von Zinn und Salzsäure wirkt nur sehr wenig ein. Verbindet sich mit Säuren zu Salzen, die sehr beständig sind. Das Sulfat bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert (S., *M.* 1, 578). Mit salpetriger Säure entsteht nur etwas Monamidoisatin. — $C_{16}H_{12}N_4O_2.HCl$. Eigelbes Krystallpulver; fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. — $C_{16}H_{12}N_4O_2.HNO_3$. Eigelbe Nadeln. — $C_{16}H_{12}N_4O_2.H_2SO_4$.

Hellgelbe Nadeln, in Wasser leichter löslich als das salzsaure Salz (S., *A.* 194, 87). — $C_{16}H_{12}N_4O_2.H_2CrO_4$. Orangerothes Krystallpulver (S., *A.* 194, 88).

Monamidoisatin $C_{16}H_{11}N_3O_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diimidoisatin mit verdünnter Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl (SOMMARUGA, *M.* 1, 579). $C_{16}H_{12}N_4O_2 + H_2O = C_{16}H_{11}N_3O_3 + NH_3$. — Kleine, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 250—252°. Kaum löslich in Wasser, leicht in starkem Alkohol und Alkalien. Wird von Natriumamalgam in Dihydromonamidoisatin übergeführt. Verbindet sich mit Basen. — $NH_4.C_{16}H_{10}N_3O_3$. Silberglänzende Schüppchen. — $K.\bar{A} + 1^1/_2 H_2O$. Silberglänzende Nadeln oder Blättchen.

Dihydromonamidoisatin $C_{16}H_{13}N_3O_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von Diimidoisatin oder Monamidoisatin mit Natriumamalgam (SOMMARUGA, *A.* 194, 88). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 213°. Kaum löslich in Wasser und Aether. Wird beim Kochen mit HgO oder mit Eisenchloridlösung zu Monamidoisatin oxydirt (S., *M.* 1, 582). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,27), im Rohr, auf 100°. — $Na.C_{16}H_{12}N_3O_3$. Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $K.\bar{A}$. Breite, silberglänzende Nadeln.

i. **Oxydiimidodiamidoisatin** $C_{16}H_{14}N_6O_3$. *Bildung.* Aus Isatin und alkoholischem Ammoniak bei 100° (SOMMARUGA, *A.* 190, 377). $8C_8H_5NO_2 + 7NH_3 = C_{16}H_{14}N_6O_3 + 3C_{16}H_{11}N_3O_2$ (Desoxyimidoisatin) $+ 7H_2O$. — Lange Nadeln. Bräunt sich bei 260° und schmilzt bei 295—300°. Löslich in Wasser und sehr leicht in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Alkalien, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren und wird aus diesen Lösungen durch NH_3 nicht gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und Natriumamalgam, in NH_3 und Diamidohydrindinsäure. — Die Verbindungen mit Säuren krystallisiren; ihre Lösungen zeigen eine intensive blaurothe Fluorescenz (S., *A.* 194, 92). — $C_{16}H_{14}N_6O_3.HNO_3$. Krystallkörner; reichlich löslich in heifsem Wasser, weniger in kaltem. — $C_{16}H_{14}N_6O_3.H_2SO_4$. Gerade Prismen. In kaltem Wasser weniger löslich als das Nitrat.

Diamidohydrindinsäure $C_{16}H_{16}N_4O_3$. *Bildung.* Man kocht Oxydiimidodiamidoisatin mit Wasser und 3procentigem Natriumamalgam, so lange noch NH_3 entweicht, fällt dann mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (SOMMARUGA, *A.* 194, 95). $C_{16}H_{14}N_6O_3 + 10H = C_{16}H_{16}N_4O_2 + H_2O + 2NH_3$. — Krystallkörner. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 215—217°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Wird von Chromsäuregemisch oxydirt zu

Diimidohydrindincarbonsäure $C_{16}H_{12}N_4O_4$. Glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Bleibt bei 300° unverändert. Liefert beim Erhitzen mit Alkalien CO_2.

f. **Desoxyimidoisatin** $C_{16}H_{11}N_3O_2 = \begin{matrix} NH.C_6H_4.CO.C \\ NH.C_6H_4.CO.C \end{matrix} \rangle NH$ (?). *Bildung.* Siehe Diimidoisatin (SOMMARUGA, *A.* 190, 378). — *Darstellung.* Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Diimidoisatins (S. 1036) wird auf die Hälfte abdestillirt und das ausgeschiedene Harz durch wiederholtes Lösen in kalter, verdünnter Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl gereinigt. — Amorphes Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 209—210°. Leicht löslich in Alkohol, heifsem Wasser und in Alkalien. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wandelt sich beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Erwärmen mit Wasser und etwas Kalilauge auf 100°, im Rohr, um in

Oxyamidohydroisatin $C_{16}H_{13}N_3O_3$ (isomer mit Dihydromonamidoisatin). Hellgelbgraues, amorphes Pulver (SOMMARUGA, *A.* 194, 99). Zersetzt sich bei 187—190°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Isatoxim (Nitrosooxindol) $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(N.OH) \\ N \end{matrix} \rangle C.OH$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine einprozentige, wässerige Oxindollösung (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 34). Beim Kochen von Diazonitrosooxindolchlorid (S. 849) mit Alkohol und HCl (GABRIEL, R. MEYER, *B.* 14, 2332). Aus Isatin und Hydroxylamin (GABRIEL, *B.* 16, 518; BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1706). — Sehr feine, lange, goldgelbe Nadeln. Schmilzt bei 202° unter Zersetzung (B., C.). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Unzersetzt löslich in Kalilauge mit dunkelrothbrauner Farbe; wird durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt. — Im Isatoxim können bis zu zwei Atomen Wasserstoff durch Alkyle vertreten werden. Behandelt man diese beiden Arten von Aethern mit Zinkstaub und Eisessig und dann mit Eisenchlorid, so regeneriren sie leicht Isatin. — $Ag.C_8H_5N_2O_2$. Wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Isatoxim und $AgNO_3$ mit verdünntem NH_3 als orangefarbener, flockiger Niederschlag erhalten, der zu einem ziegelrothen Pulver austrocknet.

Isomer mit Pseudoisatinoxim s. S. 1040.

Aethyläther (Isatoäthyloxim) $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4 \langle \begin{matrix} C(N.OC_2H_5) \\ N \end{matrix} \rangle C.OH$. *Dar-*

stellung. Man übergiefst Isatoximsilber mit Aethyljodid, zieht das Produkt mit Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung. Der Rückstand wird in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung mit CO_2 gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1707). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Unlöslich in kalter Sodalösung, ziemlich leicht in heifser. Löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert.

Diäthyläther (Aethylisatoäthyloxim) $C_{12}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4\langle{C(N.OC_2H_5) \atop N}\rangle C.OC_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz des Monoäthyläthers (dargestellt durch Versetzen der alkoholischen Lösung desselben mit $AgNO_3$ und NH_3) und Aethyljodid, in Gegenwart von trocknem Aether, in der Kälte (BAEYER, COMSTOCK). — Krystalle, die sich bald in eine gelbrothe, schmierige Masse umwandeln. Wird von kalter Natronlauge langsam angegriffen, von kochender Lauge aber sofort in den Monäthyläther übergeführt. Ebenso wirkt Oxalsäurelösung beim Kochen.

Bromisatoxim $C_8H_5BrN_2O_2 = C_6H_3Br\langle{C(N.OH) \atop N}\rangle C.OH$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von Isatoxim mit Bromwasser in der Kälte (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 35). — Krystallbüschel. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Dibromisatoxim $C_8H_4Br_2N_2O_2 = C_6H_2Br_2.C_2H_2N_2O_2$. *Bildung.* Aus Dibromisatin und Hydroxylaminlösung (BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1708). — Dicke, hellgelbe, zugespitzte Nadeln (aus Eisessig). Verkohlt bei 255°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol. Wird aus der Lösung in Kalilauge durch CO_2 gefällt.

Aethyläther $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 = C_6H_2Br_2\langle{C(N.OC_2H_5) \atop N}\rangle C.OH$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Dibromisatoxims und Aethyljodid (BAEYER, COMSTOCK). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Benzol). Färbt sich bei 240° dunkel und schmilzt bei 252°.

Diäthyläther $C_{12}H_{12}Br_2N_2O_2 = C_6H_2Br_2\langle{C(N.OC_2H_5) \atop N}\rangle C.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz des Monoäthyläthers und C_2H_5J (B., C.). — Lange, gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 115—116°. Leichter löslich als der Monoäthyläther. Beständig. Wird durch Reduktion (mit Zinkstaub und Eisessig) und darauf folgende Oxydation (mit Eisenchlorid) in Dibromisatin umgewandelt.

Tribromisatoxim $C_8H_3Br_3N_2O_2 = C_6HBr_3\langle{C(N.OH) \atop N}\rangle C.OH$. *Bildung.* Aus Isatoxim und überschüssigem Brom (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 36). — Schmutzig violette Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol. Beginnt bei 190° in langen, rothen, prismatischen Spiefsen zu sublimiren.

Reduktionsprodukte des Isatins. **Hydroisatin** — s. S. 1030.

Reduktionsprodukte durch HJ: SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1865, 629. a. **Isatochlorin** $C_{32}H_{24}N_4O_5$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Isatin mit (5 Thln.) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,4) auf 140°, entfärbt den Röhreninhalt mit SO_2 und kocht den Niederschlag mit Alkohol aus, wobei Isatochlorin zurück bleibt. Die in Lösung befindlichen Körper, Isaton und Isopurpurin, trennt man durch Aether, welcher nur Isatopurpurin löst. — Schwarzgrüne, amorphe Masse. Unlöslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Zersetzt sich beim Schmelzen. Löst sich beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinn.

b. **Isatopurpurin** $C_{32}H_{28}N_4O_3$. Sehr feine, dunkelrothe Nadeln (aus Eisessig), die beim Trocknen blauroth werden. Liefert mit Zinn und Natronlauge ein farbloses Reduktionsprodukt, das bei der Oxydation wieder in Isatopurpurin übergeht.

c. **Isaton** $C_{32}H_{24}N_4O_3$. Feine, gelblichweifse Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Behandeln von Isatin mit Wasser und PJ_2 entsteht nur wenig Isatochlorin, dafür aber ein gelber, in Alkohol ziemlich löslicher Körper $C_{32}H_{24}NO_5$, der aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, in gelben Flocken gefällt wird, und ein Körper $C_{32}H_{26}N_4O_5$, der sich schwer in Alkohol löst (SCHÜTZENBERGER).

d. **Dioxindol** (Hydrindinsäure) $C_8H_7NO_2 = C_6H_4\langle{CH(OH) \atop NH}\rangle CO$ (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 9) (identisch mit o-Amidomandelsäureanhydrid ?). *Darstellung.* Man kocht eine, mit etwas Salzsäure versetzte, wässerige Lösung von Isatin mit Zinkstaub und zieht das gebildete Dioxindol mit Aether aus (BAEYER, *B.* 12, 1309). — Rhombische Prismen, die aus Alkohol farblos, aus Wasser von gelblicher Farbe erhalten werden. Schmilzt bei 180° zur violetten Flüssigkeit. Löslich in 12 Thln. kalten und in 6 Thln. kochenden Wassers; in 15 Thln. kalten und in 10 Thln. kochenden, absoluten Alkohols. Zersetzt sich bei 195° unter Bildung von Anilin. Oxydirt sich in wässeriger Lösung sehr leicht

und schon an der Luft zu Isatyd und dann zu Isatin. Chlor und Brom wirken substituirend; mit Alkohol und salpetriger Säure entsteht Nitrosodioxindol und dann Benzoësäureäthylester. Wird von Reduktionsmitteln, in saurer Lösung, zu Oxindol reducirt. Beim Erhitzen mit Glycerin erfolgt Wasserabscheidung und Bildung von Indin. Verbindet sich mit Basen und Säuren; das Silbersalz entwickelt bei 60° Bittermandelöl. Ammoniak färbt die alkoholische Lösung violett und giebt beim Kochen einen violetten, in HCl löslichen Niederschlag. Mit PCl_5 entsteht Chloroxindolchlorid $C_8H_5Cl_2N$. — $Na.C_8H_6NO_2 + 2H_2O$. Silberglänzende Schüppchen, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in koncentrirter Natronlauge, unlöslich in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Würfel, schwer löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Verliert das Krystallwasser erst bei 160° unter Gelbfärbung und Entwickelung von Anilin. — $Pb.C_8H_5NO_2 + 2H_2O$. Niederschlag, aus kleinen prismatischen Krystallen bestehend, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleiessig. — $Ag.C_8H_6NO_2$. Weifser, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $AgNO_3$ und NH_3. — Durch Vermischen von Dioxindol mit $AgNO_3$, NH_3 und Alkohol fällt ein gelblichweifser, krystallinischer Niederschlag $Ag_3.C_{16}H_{11}N_2O_4 + 5H_2O$ aus. — $C_8H_7NO_2.HCl$. Grofse Warzen. — $C_8H_7NO_2.H_2SO_4 + H_2O$. Strahlig-krystallinische Masse.

Acetyldioxindol $C_{10}H_9NO_3 = C_8H_6(C_2H_3O)NO_2$. *Darstellung.* Aus Dioxindol und Essigsäureanhydrid bei 140° (SUIDA, *B.* 12, 1326). — Kurze, prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 127°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Wandelt sich beim Lösen in Barytwasser um in

Acetylhydrindinsäure $C_{10}H_{11}NO_4 = NH(C_2H_3O).C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. Entsteht auch beim Behandeln einer essigsauren Lösung von Acetylisatinsäure mit Natriumamalgam (SUIDA, *B.* 11, 586). — Nadeln. Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig, schwer in Aether, unlöslich in Ligroïn. Giebt beim Kochen mit Kali kein Isatin. Beim Behandeln mit HJ oder mit Natriumamalgam entstehen Essigsäure und Oxindol. — Das Bleisalz ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Chlordioxindol $C_8H_6ClNO_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine gesättigte, kalte Dioxindollösung (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 18). — Gelbliche Nadeln. Färbt sich bei 80° bräunlich. In Wasser und Alkohol schwerer löslich als Dioxindol.

Dichlordioxindol $C_8H_5Cl_2NO_2$. Schmutziggrüne Schüppchen (B., K.). Fängt bei 75° an sich zu zersetzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Bromdioxindol $C_8H_6BrNO_2$. Gelbliche, prismatische Nadeln (B., K., *A.* 140, 19). Färbt sich bei 130° violett, schmilzt bei 165°. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Dibromdioxindol $C_8H_5Br_2NO_2$. Röthlichgelbe Blättchen (B., K.). Bräunt sich bei 115°, schmilzt bei 170° und sublimirt in dunkelrothen, prismatischen Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Nitrosodioxindol $C_8H_6(NO)NO_2$. *Darstellung.* Man giefst die Lösung von 1 Thl. Dioxindol in möglichst wenig Alkohol in 10 Thln., vorher mit salpetriger Säure gesättigten, absoluten Alkohols und fügt dann 5 Thle., mit absolutem Alkohol fein geriebenen, Kaliumcarbonats hinzu. Die roth gewordene Masse wird mit absolutem Alkohol gewaschen, getrocknet, in Wasser gelöst und durch HCl gefällt. Durch wiederholtes Lösen in Kali und Fällen mit HCl wird der Niederschlag gereinigt (B., K., *A.* 140, 20). — Gelbes Krystallpulver oder Nadeln. Schmelzp.: 300—310°; sublimirt bei 340° in weifsen Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Färbt sich, beim Kochen mit alkoholischem Ammoniak, nicht violett. Wird von Eisenvitriol und Kali zu Azodioxindol reducirt. — $NH_4.C_8H_5N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.C_8H_4N_2O_3$. Weifser Niederschlag aus mikroskopischen Rhomben bestehend; löslich in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_8H_4N_2O_3$. Gelblichweifser Niederschlag.

Dibromnitrosodioxindol $C_8H_4Br_2N_2O_3 + 3H_2O = C_8H_4Br_2(NO)NO_2 + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen von Nitrosodioxindol mit Bromwasser (BAEYER, KNOP. — Glänzende, prismatische Nadeln. Schmelzp.: 275°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Azodioxindol $C_8H_6N_2O_2$. *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Nitrosodioxindol mit 6 Thln. Eisenvitriol, überschüssiger Kalilauge und sehr viel Wasser und fällt die Lösung mit HCl (BAEYER, KNOP). — Weifse, glänzende, prismatische Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Kalilauge. Schmilzt bei 300°, sublimirt aber schon bei 260° in quadratischen Tafeln. Wird von Natriumamalgam zu Azoxindol reducirt. Giebt mit $AgNO_3$ und NH_3 einen weifsen, krystallinischen Niederschlag $Ag_2.C_8H_4N_2O_2$.

e. **Oxindol** $C_8H_7NO = C_6H_4\left\langle{NH \atop CH_2}\right\rangle CO$ s. S. 858.

Indoxyl $C_8H_7NO = C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{NH}\rangle CH$. *Vorkommen.* Findet sich als Indoxylschwefelsäure im Harn der Herbivoren und in kleinerer Menge im Menschenharn (SCHUNCK, *J.* 1857, 564; HOPPE, *J.* 1863, 656). — *Bildung.* Indoxylschwefelsäure bildet sich im Organismus aus Indol. Wird Indol Hunden subcutan injicirt oder innerlich eingegeben, so treten im Harn grofse Mengen Indoxylschwefelsäure auf (JAFFÉ, *J.* 1872, 942). Beim Erhitzen von Indoxylsäure (S. 921) über den Schmelzpunkt oder besser beim Kochen dieser Säure mit Wasser (BAEYER, *B.* 14, 1744). $C_9H_7NO_3 = C_8H_7NO + CO_2$. o-Nitrophenylacetylen $C_6H_4(NO_2).C_2H$ liefert, beim Kochen mit Ammoniumdisulfit, eine Sulfitverbindung, welche von Zinkstaub und NH_3 in Indoxyl übergeführt wird (BAEYER, *B.* 15, 56). Isatogenschweflige Säure (S. 922) wird von Zinkstaub und Ammoniak zu Indoxyl reducirt (BAEYER). — Oel; nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von Oxydationsmitteln quantitativ in Indigo übergeführt (BAUMANN, TIEMANN, *B.* 13, 415). Oxydirt sich in alkalischer Lösung, an der Luft, rasch zu Indigblau; ebenso mit Eisenchlorid und Salzsäure, während mit Eisenchlorid allein ein weifser, amorpher Körper entsteht, der aber von Salzsäure sofort in Indigblau umgewandelt wird. Ziemlich beständig gegen koncentrirte Salz- oder Schwefelsäure; beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure entsteht ein amorpher, rother Körper. Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in Soda liefert, auf Zusatz von o-Nitrophenylpropiolsäure, beim Erwärmen Indigblau. Wendet man in diesem Falle, statt Soda, Vitriolöl an, so entsteht sofort Indoïn. Versetzt man eine Lösung von Indoxyl und Isatin in Alkohol mit Soda, so bildet sich Indirubin. Liefert mit Brom Tribromanilin (BAUMANN, TIEMANN, *B.* 12, 1192). Verbindet sich, in alkalischer Lösung, mit $K_2S_2O_7$ zu Indoxylschwefelsäure. Beim Ansäuern einer mit Nitriumnitrit versetzten Lösung von Indoxyl scheidet sich das Nitrosoderivat $C_6H_4\langle{}^{C(OH)}_{N(NO)}\rangle CH$ in schwach gelblichen, feinen Nadeln aus. Dasselbe liefert, bei gelindem Erwärmen mit HCl, Indigblau (BAEYER, *B.* 16, 2190). Verbindet sich mit Aldehyden und Ketonsäuren, unter Wasseraustritt, zu Indogeniden.

Aethyläther $C_{10}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{C(OC_2H_5)}_{NH}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Indoxyläthyläthersäure (S. 921) (BAEYER). $C_8H_5N(OC_2H_5).CO_2H = C_8H_6N(OC_2H_5) + CO_2$. — Oel, mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht indolartig. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan braunroth. — Pikrat $C_{10}H_{11}NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Braune Nadeln.

Pseudoisatin-α-Oxim (Isonitrosopseudoindoxyl) $C_8H_6N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C:N.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von Indoxyläthyläthersäure $C_6H_4\langle{}^{C(OC_2H_5)}_{NH}\rangle C.CO_2H$ (S. 921) mit salpetriger Säure (BAEYER, *B.* 14, 1743). $C_{11}H_{11}NO_3 + HNO_2 = C_8H_6N_2O_2 + C_2H_5.OH + CO_2$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung der Indoxyläthyläthersäure in Soda mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit, säuert mit verdünnter H_2SO_4 an und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um (BAEYER, *B.* 15, 782). — Gelbe bis orangegelbe, stark glänzende, flache Nadeln. Sehr beständig; zersetzt sich erst gegen 200°. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO_2 ausgefällt. Giebt mit Phenol und H_2SO_4 nicht die Nitrosoreaktion. Wird von Zinkstaub und Essigsäure in Amidoindoxyl übergeführt, das durch Eisenchlorid oder salpetrige Säure glatt in Isatin umgewandelt wird. Schwache zweibasische Säure. Die neutrale ammoniakalische Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen braunen und mit ammoniakalischer Silberlösung einen violetten Niederschlag.

Isomer mit Isatoxim s. S. 1037.

Aethyläther $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_8H_5N_2O_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Pseudoisatinoxim, 1 Mol. KOH, Alkohol und Aethyljodid (BAEYER, *B.* 15, 782; 16, 2192). — Bräunlichgelbe Blättchen. Schmelzp.: 135°. Löst sich, beim Erwärmen, in verdünnter Natronlauge mit violetter Farbe; die Lösung giebt auf Zusatz von $AgNO_3$ einen blauen Niederschlag. Wird durch Kochen mit konc. HCl nicht verändert. Kann durch Reduktion und darauf folgende Oxydation in Isatin übergeführt werden. Löst sich in Natriumäthylat mit blauer Farbe.

Aethylpseudoisatin-α-Aethyloxim $C_{12}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{N(C_2H_5)}\rangle C:N.OC_2H_5$. *Bildung.* Aus Pseudoisatinoxim, (2 Mol.) Natriumäthylat und (2 Mol.) Aethyljodid (BAEYER, *B.* 16, 2193). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 99°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Wird von Alkalien nicht angegriffen. Unzersetzt löslich in kochender Salzsäure. Liefert durch Reduktion und darauf folgende Oxydation Aethylpseudoisatin. Wird durch alkoholisches Ammoniumsulfhydrat zu Diäthylindigo reducirt.

Nitrosoindoxyläthyläther $C_{10}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4 \langle {C(OC_2H_5) \atop N(NO)} \rangle CH$. *Darstellung.* Man versetzt die alkoholische Lösung von Indoxyläthyläther mit etwas Essigsäure und dann mit $NaNO_2$, fällt mit Wasser krystallisirt den Niederschlag aus Aether um (BAEYER, *B.* 15, 781). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 84—85°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von Reduktionsmitteln in Indoxyläthyläther zurück verwandelt. Liefert, beim Erwärmen mit HCl, Indigblau.

Benzolazoindoxyl (Phenylazoindoxyl) $C_{14}H_{11}N_3O = C_6H_4 \langle {C(OH) \atop N.N_2.C_6H_5} \rangle CH$ (?). *Bildung.* Scheidet sich, beim Zusammenbringen von Indoxyl mit salzsaurem Diazobenzol, in verdünnter, wässeriger Lösung, in rothen Nadeln aus (BAEYER, *B.* 16, 2190). — Orangefarbene, dicke Prismen mit gelbgrünem Metallglanz (aus Alkohol). Schmilzt bei 236° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Löst sich in erwärmter Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Die alkalische Lösung ist rothbraun; sie wird durch Zinkstaub entfärbt und scheidet dann, an der Luft, Indigo ab.

Indoxylschwefelsäure $C_8H_7NSO_4$. *Vorkommen.* Im normalen Hundeharn (G. HOPPE, *H.* 8, 79). — *Bildung.* Indol, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als Indoxylschwefelsäure über (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 254). Durch Versetzen einer Lösung von Indoxyl in Kali mit $K_2S_2O_7$ (BAEYER, *B.* 14, 1745). — *Darstellung.* Der Harn von mit (5 g) Indol (täglich) gefütterten Hunden wird durch Eindampfen von Salzen und Harnstoff befreit und dann mit Alkohol (von 90%) extrahirt. Den alkoholischen Auszug fällt man kalt mit Oxalsäure, filtrirt, versetzt das Filtrat mit alkoholischer Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion, filtrirt abermals und dampft das Filtrat, auf über die Hälfte, ein. Es wird nun mit viel Aether gefällt der syrupartige Niederschlag mit Alkohol (von 96%) ausgekocht und die Lösung mit Aether gefällt. Durch wiederholtes Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether erhält man das Salz rein (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 255). — $K.C_8H_6NSO_4$. Glänzende Tafeln oder Blättchen (aus heifsem Alkohol). Leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol (B., B.). Zersetzt sich sehr leicht beim Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in $KHSO_4$ und Indoxyl; ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 120°. Dagegen bleibt es beim Erhitzen mit Alkalien, selbst auf 170°, unzersetzt. Beim trocknen Erhitzen des Salzes sublimirt Indigo; die Abscheidung des Indigo ist eine quantitative, wenn man das Salz mit Eisenchlorid und hierauf mit etwas Salzsäure versetzt und erwärmt (BAUMANN, TIEMANN, *B.* 12, 1099). Beim Erhitzen des trockenen Salzes mit $Ba(OH)_2$ entweicht Anilin. Beim Behandeln mit Chamäleonlösung treten K_2SO_4 und Anthranilsäure (?) auf (BAUMANN, TIEMANN, *B.* 12, 1192).

Brenztraubensäureindogenid $C_{11}H_9NO_3 = C_6H_4 \langle {CO \atop NH} \rangle C : C(CH_3) . CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer mit Brenztraubensäure vermischten wässerigen Indoxyllosung mit konc. HCl (BAEYER, *B.* 16, 2199). Der bald entstehende Niederschlag wird in NH_3 gelöst, durch die Lösung Luft geleitet und in der vom ausgeschiedenen Indigo abfiltrirten Lösung, durch HCl, das Indogenin gefällt. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 197°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit blauer Farbe. Starke Säure.

Benzaldehydindogenid $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4 \langle {CO \atop NH} \rangle C:CH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 7 Thln. Indoxyl mit 10 Thln. Benzaldehyd auf 110° und dann auf 120° (BAEYER, *B.* 16, 2197). $C_8H_7NO + C_7H_6O = C_{15}H_{11}NO + H_2O$. Man entfernt aus dem Produkt den überschüssigen Benzaldehyd durch Destillation mit Wasser und krystallisirt das Produkt erst aus Alkohol und dann aus Aether um. — Lange, orangegelbe, flache Nadeln. Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, schwieriger in Aether (mit gelbgrüner Fluorescenz). Unzersetzt löslich in Vitriolöl oder konc. HCl mit tiefrother Farbe; unlöslich in wässerigen Alkalien. Löst sich in alkoholischem Kali mit grünblauer Farbe, die auf Zusatz von Alhohol verschwindet.

p-Nitrobenzaldehydindogenid $C_{15}H_{10}N_2O_3 = C_6H_4 \langle {CO \atop NH} \rangle C:CH.C_6H_4(NO_2)$. *Bildung.* Fällt als rother Niederschlag aus, beim Versetzen einer Lösung von Indoxyl in salzsäurehaltigem Wasser mit einer Lösung von p-Nitrobenzaldehyd in Eisessig (BAEYER, *B.* 16, 2199). Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und dann aus Aceton umkrystallisirt. — Rothe Nädelchen. Schmelzp.: 273°. In Aceton leichter löslich als in anderen Lösungsmitteln.

Aethylpseudoisatin-β-Indogenid $C_{18}H_{14}N_2O_2 = C_6H_4 \langle {CO \atop NH} \rangle C:C \langle {CO \atop C_6H_4} \rangle N(C_2H_5)$.

Bildung. Fällt in braunrothen Nadeln aus beim Eingiefsen einer heifsen, wässerigen Indoxyllösung in eine heifse, mit $^1/_4$ des Volumens konc. HCl vermischte Lösung von Aethylpseudoisatin (BAEYER, *B.* 16, 2200). — Kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—198°. Ziemlich schwer löslich in Aceton und in kochenden Alkohol, leichter in $CHCl_3$. Verhält sich wie Indigo; giebt mit Zinkstaub und Alkalien eine Küpe. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe, die beim Erhitzen violett wird.

f. **Indol** C_8H_7N s. Basen $C_nH_{2n-9}N$.

g. **Isatyd** $C_{16}H_{12}N_2O_4$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Isatin mit (alkoholischem) Schwefelammonium (ERDMANN, *J. pr.* 24, 15; 25, 438; LAURENT, *J. pr.* 25, 436); beim Behandeln von Isatin mit Zink und sehr verdünnter Schwefelsäure (LAURENT, *A.* 72, 285). Eine wässerige Dioxindollösung oxydirt sich an der Luft, besonders in der Wärme. leicht zu Isatyd (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 10). — *Darstellung.* Man kocht Isatin mit wenig Eisessig und Zinkstaub, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist (BAEYER, *B.* 12, 1309). — Graulich weifse, mikroskopische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Isatin und Indin, resp. die Reduktionsprodukte des Indins.

Dichlorisatyd $C_{16}H_{10}Cl_2N_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Chlorisatin mit Ammoniumsulfhydrat (ERDMANN, *J. pr.* 22, 261; 24, 6; LAURENT, *J. pr.* 25, 442). — Weifses Pulver. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen auf 220—240°, in Chlorisatin und Chlorindin. Von alkoholischer Kalilauge wird es in Chlorisatin und Chlorhydrindinsäure gespalten.

Tetrachlorisatyd $C_{16}H_8Cl_4N_2O_4$. *Bildung.* Aus Dichlorisatin und $(NH_4)HS$ (ERDMANN, *J. pr.* 22, 262; LAURENT). — Gleicht dem Dichlorisatyd. Giebt beim Erhitzen Dichlorisatin und Dichlorindin und beim Behandeln mit alkoholischem Kali Dichlorisatin und Dichlorhydrindinsäure.

Tetrabromisatyd $C_{16}H_8Br_4N_2O_4$. *Bildung.* Aus Dibromisatyd und $(NH_4)HS$ (ERDMANN, *J. pr.* 22, 262). — Gleicht dem Dichlorisatyd und verhält sich diesem analog beim Erhitzen, sowie gegen Kalilauge.

Thioisatyd (Sulfisatyd) $C_{16}H_{12}N_2O_3S$. *Bildung.* Beim Eingiefsen von Kalilauge in eine alkoholische Lösung von Dithioisatyd (LAURENT, *J. pr.* 25, 444). — Farbloses Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Aether. Liefert mit Kalilauge Indin.

Dithioisatyd (Disulfisatyd) $C_{16}H_{12}N_2O_2S_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine kochende, alkoholische Isatinlösung (ERDMANN, *J. pr.* 24, 16; LAURENT, *J. pr.* 25, 438). — Gelbgraues, amorphes Pulver, unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol oder Aether. Liefert mit Kali Indin, mit Brom Bromindin. Mit Ammoniumdisulfit entstehen Isatin und sulfisatanige Säure.

Dibromdithioisatyd $C_{16}H_{10}Br_2N_2O_2S_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromtrithioisatyd, beim Einleiten von H_2S in eine siedende, alkoholische Lösung von Bromisatin. Hierbei wird das Trithioderivat gefällt, während Dibromdithioisatyd in Lösung bleibt (GERICKE, *Z.* 1865, 595). — Gelblichweifses Pulver. Unlöslich in heifsem Wasser; löslich in heifsem Alkohol und Aether.

Dibromtrithioisatyd $C_{16}H_{10}Br_2N_2OS_3$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Dibromdithioisatyd. — Gelblichweifses Pulver (GERICKE).

Isatan $C_{32}H_{26}N_4O_6$. *Bildung.* Entsteht zuweilen beim Kochen von Dithioisatyd mit Ammoniumdisulfit (LAURENT, *J. pr.* 28, 346). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine, durch H_2SO_4 stets sauer gehaltene, Löung von Isatin (KNOP, *J.* 1865, 584). Wird der sauren Lösung durch Aether entzogen. — Kleine Würfel. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 130°, in Indiretin und Dioxindol. — $Ag_4.C_{32}H_{22}N_4O_6$. Weifser Niederschlag (K.).

Sulfisatanige Säure $C_8H_7NSO_4$ (?). *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Dithioisatyd mit Ammoniumdisulfit entsteht sulfisatanigsaures Ammoniak (LAURENT, *J. pr.* 28, 346). — Die freie Säure bildet kleine, blätterige Nadeln. — $NH_4.C_8H_6NSO_4 + H_2O$. Grofse, blassgelbe Tafeln, Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

h. **Indin** $C_{16}H_{10}N_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isatyd, Thioisatyd oder Dithioisatyd mit alkoholischem Kali; beim Erhitzen von Isatan oder Hydrindin (LAURENT, *J. pr.* 25, 445; *A.* 72, 282). Bei anhaltendem Kochen einer Lösung von Dioxindol mit Glycerin (KNOP, *J.* 1865, 584). $2C_8H_7NO_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O$. — Dunkelrosenrothe, mikroskopische Krystalle (L.); violettrothes, amorphes Pulver (K.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol oder Aether. Giebt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, Hydrindin. — $K.C_{16}H_9N_2O_2$. *Darstellung.* Man erhitzt Indin mit etwas

Alkohol und giebt alkoholisches Kali hinzu (LAURENT, *A.* 72, 283). — Kleine, schwarze Krystalle.

Dichlorindin $C_{16}H_8Cl_2N_2O_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Dichlorisatyd auf 200°, oder durch Erwärmen mit alkoholischem Kali (ERDMANN, *J. pr.* 22, 263). — Schmutzig violettes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure. Löst sich unter Zersetzung in Kalilauge.

Tetrachlorindin $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$. *Bildung.* Aus Tetrachlorisatyd durch Erhitzen oder durch alkoholisches Kali (ERDMANN). — Gleicht ganz dem Dichlorindin.

Tetrabromindin $C_{16}H_6Br_4N_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrabromisatyd (ERDMANN); durch Behandeln von Indin oder Dithioisatyd mit Brom (LAURENT, *J. pr.* 25, 453). — Tief schwarzroth; etwas löslich in Alkohol (E.). Violettschwarzes Pulver; wenig löslich in Alkohol und Aether (L.).

Dinitroindin $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Indin oder Hydrindin mit Salpetersäure (LAURENT, *J. pr.* 25, 452). — Violettrothes, glänzendes Pulver. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether; löslich in Kali mit tiefblauer Farbe.

Indindisulfonsäure $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Durch Oxydation von Hydrindindisulfonsäure (G. und A. SCHLIEPER, *A.* 120, 23). G. und A. SCHLIEPER nehmen in der Säure 1 Mol. Wasser mehr an und geben also der Säure die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_3(SO_3H)_2$. Vielleicht ist die Säure Dioxindolsulfonsäure. $C_{16}H_{10}N_2O_3(SO_3H)_2 + H_2O = 2C_8H_6NO_2(SO_3H)$. — *Darstellung* des Baryumsalzes. Man versetzt eine Lösung von hydrindindisulfonsaurem Baryum mit NH_3, lässt 12 Stunden an der Luft stehen und entfernt dann Beimengungen durch Essigsäure. — Eine wässerige Lösung von hydrindindisulfonsaurem Baryum wird mit etwas Salpetersäure eingedampft, bis sich das Salz der Indinsulfonsäure abscheidet. — Die freie Säure ist ein dunkelrother Syrup, der nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Sie löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, gar nicht in Aether. Von Schwefelammonium wird sie sofort zu Hydrindindisulfonsäure reducirt. Sie bildet meist lösliche Salze. In Kali- oder Natronlauge löst sie sich mit violettrother Farbe; beim Erwärmen mit überschüssigem Alkali wird die Lösung blassröthlich. In derselben Weise verhält sich die Säure gegen Barytwasser. Dieselbe geht augenscheinlich, unter Wasseraufnahme, in eine andere Säure (Flavindindisulfonsäure ?) $C_{16}H_{10}N_2O_3(SO_3H)_2$ (?) über, ganz wie die Isatinsulfonsäure in Sulfoisatinsäure. Versetzt man die blassröthlich gewordene Lösung mit einer Mineralsäure — Essigsäure ist ohne Wirkung —, so tritt Gelbfärbung ein, durch Abscheidung der freien Säure $C_{16}H_{10}N_2O_3(HSO_3)_2$. Dieselbe konnte nicht isolirt werden, da sie beim Erwärmen sofort in Wasser und Indindisulfonsäure zerfällt. — $K_2.C_{16}H_8N_2S_2O_8 + 5H_2O$. Scheidet sich, beim Vermischen einer heifsen, wässerigen Lösung der Säure mit KCl in tief dunkelrothen, metallglänzenden Nadeln ab. Löslich in 8—10 Thln. Wasser mit blutrother Farbe, unlöslich in Kalilauge. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Wird bei der Oxydation von hydrindindisulfonsaurem Baryum mit HNO_3 als ein karminrothes Krystallpulver erhalten. Durch Oxydation einer ammoniakalischen Lösung jenes Salzes an der Luft erhalten, bildet es rothbraune, sehr kleine Nadeln. Ziemlich löslich in reinem Wasser, unlöslich in barythaltigem, in Alkohol und in verdünnten Säuren. — $Ag_2.\bar{A}$. Kleine, braunrothe Nadeln, unlöslich in Salzlösungen.

i. **Hydrindin** $C_{32}H_{22}N_4O_5$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Isatyd, Thioisatyd, Dithioisatyd oder Indin mit alkoholischem Kali (LAURENT, *J. pr.* 25, 449; *A.* 72, 283). Beim Eindampfen der Lösungen krystallisirt Kaliumhydrindin, das schon an Wasser alles Kali abgiebt. — Blassgelbe, kleine Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol. — $K.C_{32}H_{21}N_4O_5 + 3H_2O$. Gelbe, seideglänzende Nadeln.

Hydrindindisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Indindisulfonsäure mit Schwefelammonium (G. und A. SCHLIEPER, *A.* 120, 20). Ist vielleicht Oxindolsulfonsäure. $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2 = 2C_8H_6NO(SO_3H)$. — *Darstellung.* Siehe Leukindindisulfonsäure. — Strahlig-krystallinische Masse; sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Oxydirt sich sehr leicht, schon beim Stehen der alkalischen Lösungen an der Luft, zu Indindisulfonsäure. Die Salze sind meist löslich in Wasser. — $Ba.C_{16}H_{12}N_2S_2O_8 + 4H_2O$. Farbloses Krystallpulver, aus glänzenden Schüppchen bestehend. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Chlorbaryumlösung.

Leukindindisulfonsäure $C_{16}H_{16}N_2O_4(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Isatinsulfonsäure mit Schwefelammonium, aus zunächst gebildeter Hydrindindisulfonsäure(?). $C_{16}H_{12}N_2O_2(SO_3H)_2 + 2H_2O = C_{16}H_{16}N_2O_4(SO_3H)_2$. Die Wasseraufnahme wird durch das Kochen mit Baryt bewirkt (G. u. A. SCHLIEPER, *A.* 120, 33). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Isatinsulfonsäure in 5—6 Thln. H_2O, neutralisirt die Lösung mit NH_3, giebt $(NH_4)_2S$ hinzu und kocht, unter zeitweiligem Zusatz von $(NH_4)_2S$. Wird die Lösung hierauf eingedampft, so krystallisirt hydrindindisulfonsaures Ammoniak aus. Kocht man aber, nach beendeter Reduktion, mit Baryt, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist, entfernt den über-

schüssigen Baryt durch CO_2 und dampft ein, so erhält man leukindindisulfonsaures Baryum. — Weiſse, krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Wird durch Oxydationsmittel nicht in Indindisulfonsäure übergeführt. Kalilauge ist ohne Einwirkung. Beim Abdampfen des Baryumsalzes mit Salz- oder Salpetersäure wird Indindisulfonsäure gebildet. — $Ba.C_{16}H_{16}N_2S_2O_{10} + 5H_2O$. Farblose, stark glänzende Krystalle.

f. **Indiretin** $C_{16}H_{16}N_2O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Isatin mit Zinn und Salzsäure; beim Erhitzen von Isatan mit alkoholischem Kali auf 130° (KNOP, *J.* 1865, 584). $C_{32}H_{26}N_4O_6 + 2KHO = C_{16}H_{16}N_2O_4 + 2C_8H_6NO_2.K$ (Dioxindolkalium). — Harz, das allmählich zu prismatischen Nadeln erstarrt. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Kalilauge; wird aus letzterer Lösung durch Säuren gefällt. — $Ag_2.C_{16}H_{14}N_2O_4$. Scheidet sich, beim Vermischen einer alkoholischen Indiretinlösung mit $AgNO_3$ und NH_3, in gelben Schuppen aus.

Kondensationsprodukt des Isatins. **Indophenin** $C_{12}H_7NOS$. *Bildung.* Beim Schütteln von 1 Thl. Isatin mit Vitriolöl und thiophenhaltigem Benzol (BAEYER, *B.* 12, 1311; 16, 1478). $C_8H_5NO_2 + C_4H_4S = C_{12}H_7NSO + H_2O$. — *Darstellung.* Man schüttelt eine 1procentige Lösung von Thiophen in Benzol mit einer Lösung von überschüssigem Isatin in 20—30 Thln. Schwefelsäure (von 65° B.) bei 0—5° 2 Minuten lang, gieſst dann in Wasser, wäscht den gebildeten Niederschlag mit heiſsem Wasser, kocht ihn dann 6—8 Mal mit Essigsäure von 50% und hierauf 3—4 Mal mit Eisessig aus. Er wird schlieſslich mit Alkohol gewaschen (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2637). — Blaues Pulver, das, wie Indigo, beim Reiben Kupferglanz annimmt. Krystallisirt aus einem Gemisch von Phenol und Alkohol in kleinen Nadeln. Unlöslich in Wasser und Kohlenwasserstoffen, sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer löslich in Eisessig, leicht in Vitriolöl mit blauer Farbe. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu sublimiren. Wird von Zinkstaub und Eisessig (oder Kalilauge) in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das an der Luft wieder Indophenin abscheidet.

Bromindophenin $C_{12}H_6BrNOS$. *Bildung.* Aus Bromisatin, thiophenhaltigem Benzol und Vitriolöl (BAEYER). — Verhält sich ganz wie Indophenin.

Dibromindophenin $C_{12}H_5Br_2NOS$. *Bildung.* Aus Dibromisatin, thiophenhaltigem Benzol und H_2SO_4 (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2638).

p-Methylindophenin $C_{13}H_9NOS$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von p-Methylisatin in Vitriolöl mit viel (rohem) Benzol (P. MEYER, *B.* 16, 2269). — Indigblaues Pulver. Verkohlt beim Erhitzen. Wenig löslich in Wasser mit schwach violetter Farbe, in Alkohol und Eisessig mit tiefblauer Farbe.

Toluisatin $C_{22}H_{19}NO = C_6H_4\left\langle{C(C_6H_4.CH_3)_2 \atop NH.CO}\right.$. *Bildung.* Beim Schütteln einer Lösung von Isatin in Vitriolöl mit überschüssigem, reinem Toluol (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2638). $C_8H_5NO_2 + 2C_7H_8 = C_{22}H_{19}NO + H_2O$. Man fällt mit Wasser, entfernt das freie Toluol durch Destillation mit Wasser und krystallisirt den nicht flüchtigen Rückstand aus Alkohol um. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 200—201°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

Aethyläther $C_{24}H_{23}NO = C_{22}H_{18}NO.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Toluisatin, Natriumäthylat und C_2H_5J; aus Aethylpseudoisatin, Toluol und H_2SO_4 (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2640). — Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 108°. Wird nicht verseift durch Kochen mit alkoholischem Kali, auch nicht durch Salzsäure bei 150°.

Acetylderivat $C_{24}H_{21}NO_2 = C_{22}H_{18}NO.C_2H_3O$. *Bildung.* Durch Kochen von Toluisatin mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2639). — Dünne Nadeln (aus verdünnter Essigsäure). Wird durch Alkalien in Essigsäure und Toluisatin zerlegt.

Tolubromisatin $C_{22}H_{18}BrNO$. *Bildung.* Aus Bromisatin, Toluol und H_2SO_4 (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2641). — Nadeln. Schmelzp.: 235°. Liefert ein bei 156° schmelzendes, in Nadeln krystallisirendes Acetylderivat.

Dimethylanilinisatin $C_{24}H_{25}N_3O = C_6H_4\left\langle{C - [C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 \atop NH > CO}\right.$. *Bildung.* Bei 5—6stündigem Erwärmen von Isatin mit überschüssigem Dimethylanilin und $ZnCl_2$, auf dem Wasserbade (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2642). Man verjagt das überschüssige Dimethylanilin durch Wasserdampf, löst den Rückstand in verdünnter H_2SO_4, fällt mit Natron und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 234°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in verdünnten Säuren.

Phenolisatin $C_{20}H_{15}NO_3 = C_6H_4\left\langle{C(C_6H_4.OH)_2 \atop NH.CO}\right.$. *Bildung.* Man löst Isatin

in überschüssigem Phenol auf und setzt so lange Vitriolöl, unter Umschütteln, zu, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2641). $C_8H_5NO_2 + 2C_6H_5.OH = C_{20}H_{15}NO_3 + H_2O$. Man fällt mit Wasser, löst den gebildeten (und abfiltrirten) Niederschlag in NH_3 und fällt die Lösung mit verdünnter H_2SO_4. Der gebildete Niederschlag wird in trockenem Aether gelöst und die Lösung mit $CHCl_3$ versetzt. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol; leicht löslich in Alkalien.

Acetylderivat $C_{22}H_{17}NO_4 = C_{20}H_{14}NO_3.C_2H_3O$. Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 185° (B., L., *B.* 18, 2642).

Anisolisatin $C_{22}H_{19}NO_3 = C_6H_4\langle{C{=}(C_6H_4.OCH_3)_2 \atop NH{>}CO}$. *Bildung.* Aus Isatin, Anisol und H_2SO_4 (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2642). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Alkalien.

Indigblau (Indigotin) $C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4\langle{CO \atop NH}\rangle C:C\langle{CO \atop NH}\rangle C_6H_4$. *Vorkommen.* Findet sich als farbloses Glykosid (s. Indikan) in verschiedenen Indigoferaarten (Indigofera tinctoria, J. Anil u. a.), in Isatis tinctoria (Waid), in Polygonum tinctorium u. s. w. Aus diesen Pflanzen scheidet sich, beim Gähren an der Luft, Indigblau ab. — *Bildung.* Beim Erwärmen von Isatin $C_8H_5NO_2$ mit PCl_3, Phosphor und etwas Acetylchlorid auf 70—80° (BAEYER, EMMERLING, *B.* 3, 515). Bei der Reduktion von Isatinchlorid C_8H_4ClNO mit Schwefelammonium, Zinkstaub und Essigsäure oder mit HJ (BAEYER, *B.* 11, 1297; 12, 456). Bei der Oxydation von Indoxylschwefelsäure $C_8H_7NSO_4$ mit Eisenchlorid (BAUMANN, BRIEGER, *H.* 3, 257). Beim Kochen von o-Nitrophenylpropiolsäure mit Soda und etwas Glykose (BAEYER, *B.* 13, 2260). $2C_6H_4(NO_2).C:C.CO_2H = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CO_2 + 2O$. Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von o-Nitrophenyloxyakrylsäure für sich oder mit Phenol (BAEYER). $2C_6H_4(NO_2).C_2H(OH).CO_2H = 2[C_8H_5NO + CO_2 + H_2O + O]$. Indoxylsäure $C_9H_7NO_3$ liefert, bei der Einwirkung saurer Oxydationsmittel oder durch Aussetzen ihrer alkalischen Lösung an die Luft, glatt Indigblau; Indoxylsäureäthylester wird beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° quantitativ in Indigosulfonsäure umgewandelt (BAEYER, *B.* 14, 1743). Eine Lösung von Indoxyl C_8H_7NO oder Indoxylsäure in Soda liefert, auf Zusatz von o-Nitrophenylpropiolsäure, beim Erwärmen Indigblau (BAEYER). Diisatogen $C_{16}H_8N_2O_4$ (S. 209) wird von Reduktionsmitteln (Schwefelammonium, Glykose und Alkali, Zinkstaub und Ammoniak oder Essigsäure) mit Leichtigkeit in Indigblau umgewandelt. Mit Schwefelammonium erfolgt die Reduktion quantitativ, und schon in der Kälte (BAEYER, *B.* 15, 53). Beim Behandeln des Additionsproduktes von Aldehyd oder Aceton an o-Nitrobenzaldehyd oder eines Gemenges von Aceton und o-Nitrobenzaldehyd mit verdünnter Natronlauge (BAEYER, DREWSEN, *B.* 15, 2860). $2C_7H_5(NO_2)O + 2C_3H_6O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CH_3.CO_2H + 2H_2O$. Aus o-Nitrocinnamylameisensäure $C_{10}H_7(NO_2)O_3$ (oder einem Gemisch von o-Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure) und Alkali (B., D.). $2C_{10}H_7NO_5 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2C_2H_2O_4$ (Oxalsäure). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Methyl-o-Nitrocinnamylketon erst mit Kali und dann, nach einiger Zeit, mit HCl (B., D., *B.* 15, 2859). $2C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH_3 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2CH_3.CO_2H$. Beim Erhitzen des Anhydrids der o-Nitrophenyl-β-Milchsäure $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH_2.CO_2H$ mit Wasser oder Eisessig (EINHORN, *B.* 16, 2212). Beim Kochen von Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$, Dibromacetophenon $C_6H_5.CO.CHBr_2$ oder Dichlor-o-Nitroacetophenon $C_6H_4(NO_2).CO.CHCl_2$ mit alkoholischem Schwefelammonium (GEVEKOHT, *A.* 221, 330). — *Darstellung.* Aus käuflichem Indigo. Man übergießt in einer 144 Thle. fassenden Flasche 1 Thl. Indigo und 1 Thl. Glykose mit heißem Alkohol (von 75%), giebt die Lösung von 1½ Thln. sehr koncentrirter Natronlauge in heißem Weingeist hinzu, füllt die Flasche völlig mit heißem Alkohol und verschließt dieselbe. Die klar abgezogene Lösung scheidet an der Luft Indigblau ab, das man mit Alkohol und dann mit Wasser wäscht (FRITZSCHE, *A.* 44, 290). Das Indigblau ist dann noch mit Salzsäure zu waschen und wird endlich im Kolben bei 30—40 mm Druck sublimirt (SOMMARUGA, *A.* 195, 305). FRITZSCHE's Verfahren ist gut (SOMMARUGA), man erhält aber Verluste durch zu weit gehende Reduktion. Nach SCHUNCK (*Z.* 1865, 671) lässt man daher besser den Alkohol fort oder reducirt mit Alkohol und alkalischer Zinnchlorürlösung. — Krystallisirt aus Anilin in tiefblauen Krystallen mit kupferrothem Metallglanz (AGUIAR, BAYER, *A.* 157, 367). Sublimirt in rhombischen Krystallen; der Dampf ist feurig roth gefärbt mit einem deutlichen Stiche ins Violette. Dampfdichte = 9,45 (ber. = 9,06) (SOMMARUGA). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien. Löslich in kochendem Anilin, Chloroform (STOKVIS, *J.* 1868, 789), in kochendem, venetianischem Terpentin, und Paraffin, Petroleum (WARTHA, *B.* 4, 334), in Nitrobenzol, Ricinusöl, Chloralhydrat u. s. w. (JACOBSEN, *J.* 1872, 682), in heißem Phenol (MEHU, *J.* 1872, 682). Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl mit gelbgrüner Farbe; beim Stehen, rascher beim Erwärmen,

wird die Lösung blau infolge der Bildung von Indigosulfonsäure. Die Lösung des Indigos in Fuselöl zeigt einen charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen D und d (VOGEL, *B.* 11, 1364). Indigblau sublimirt nur im Vakuum unzersetzt; für sich erhitzt, zersetzt es sich zum Theil unter Bildung von Anilin. Von Oxydationsmitteln wird Indigo in Isatin übergeführt. Nicht nur Chlor ($KClO$, $KClO_3$), HNO_3 u. s. w. zerstören die Farbe der Indigosolution (namentlich in der Hitze), sondern auch Eisenoxydsalze (Eisenoxydsulfat u. s. w.) (vgl. MARGARY, *G.* 13, 375). Mit HNO_3 entstehen nach einander Isatin, Nitrosalicylsäure und endlich Pikrinsäure. Mit feuchtem Chlor entstehen Chlorisatin, Dichlorisatin und daneben Trichloranilin und Trichlorphenol (ERDMANN, *J. pr.* 19, 330). Ebenso wirkt Brom (ERDMANN), Beim Erhitzen mit Kali auf 300° entsteht Salicylsäure (CAHOURS, *A. ch.* [3] 13, 113). Beim Schmelzen von Indigo mit Kali wird Anthranilsäure gebildet; in gröfserer Menge entsteht diese Säure beim Kochen von Indigo mit Kalilauge und Braunstein, wobei zugleich Ameisensäure gebildet wird (BÖTTINGER, *B.* 10, 269). Destillirt man Indigo mit Kali, so geht Anilin über (FRITZSCHE, *A.* 39, 76). Indigo löst sich in einer kochenden Kalilauge (spec. Gew. = 1,45) mit orangegelber Farbe; beim Stehen der mit Wasser verdünnten Lösung fällt Indigblau aus. Offenbar wird das Indigblau hierbei in Isatinsäure und Indigweifs gespalten. $3C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2KOH + 2H_2O = 2K.C_8H_6NO_3 + 2C_{16}H_{12}N_2O_2$. Reduktionsmittel (Natronlauge und Eisenvitriol; Opperment As_2S_3, Natronlauge und Glykose; Natronlauge und Zinnchlorür) wandeln Indigblau in Indigweifs um. Beim Erhitzen mit Natron und hydroschwefligsaurem Natrium auf 170° entsteht der Körper $C_{32}H_{22}N_4O_4$ (S. 1050). Beim Erhitzen von Indigo mit viel gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 275° entsteht wesentlich Heptan C_7H_{16}(?), daneben NH_3, CH_4 und etwas Oktan(?) (BERTHELOT, *Bl.* 9, 189). Indigblau wird durch anhaltendes Kochen mit koncentrirtem Ammoniak nicht verändert (LIUBAWIN, *Ж.* 15, 17).

Käuflicher Indigo. Der Indigo ist schon seit den ältesten Zeiten (in Indien) bekannt. Die blauen Bänder, welche man an ägyptischen Mumien gefunden hat, sind mit Indigo gefärbt. In Europa gewann man bereits im 6. Jahrhundert Indigo aus Waid, die Verwendung des indischen Indigos in Europa stammt aber erst aus dem Anfange des 16. Jahrhunderts.

Zur Darstellung des Indigos werden die Indigoferapflanzen, beim Eintritt der Blüthe, abgeschnitten und mit Wasser übergossen, wodurch eine Gährung erfolgt, nach deren Beendigung man die Flüssigkeit abzapft und durch Schlagen und Rühren möglichst mit Luft in Berührung bringt. Es scheidet sich nun Indigblau ab. — In gleicher Weise kann Indigo aus den Blättern des Waid gewonnen werden, doch dient der Waid jetzt nur als Zusatz zu Indigküpen bei der Blaufärberei. — Der beste Indigo ist der Bengalindigo, dann folgen Guatemala-, Caracasindigo u. a.

Im käuflichen Indigo finden sich, aufser Indigblau, Indigleim, Indigbraun und Indigroth (BERZELIUS, *Berz. Jahresb.* 7, 256).

Quantitative Bestimmung des Indigo. 1. Auf spektralanalytischem Wege nach VIERORDT: WOLFF, *Fr.* 17, 65; 23, 29. — 2. Der Indigo wird zu Indigweifs reducirt, die Lösung des Letzteren an der Luft oxydirt und das ausgeschiedene reine Indigblau gewogen. Das Verfahren giebt meist zu niedrige Resultate, infolge zu weit gehender Reduktion. — 3. Man reducirt die Indigsolution (Indigosulfonsäure, Indigcarmin) durch hydroschwefligsaure Natriumlösung von bekanntem Gehalt und bestimmt den Ueberschuss dieses Salzes durch ammoniakalische Kupferlösung (BERNTHSEN, DREWS, *B.* 13, 2283). Das Verfahren giebt nur dann brauchbare Resultate, wenn dem Indigo blos Nichtfarbstoffe (Stärke, $BaSO_4$ u. s. w.) beigemengt sind. — 4. Man stellt vergleichende Färbeversuche an mit dem zu untersuchenden Material und mit reinem Indigo.

Das Färben mit Indigo geschieht in der Küpe oder nach dem sächsischen Verfahren. Beim Färben in der Küpe wird durch Reduktionsmittel (Eisenvitriol, Opperment, Zinkstaub, Zinnchlorür, hydroschwefligsaures Natrium), in alkalischer Lösung (Kalk, Natron), das Indigblau zu Indigweifs reducirt. Die Zeuge (Wolle) werden ein oder mehrere Male in die Küpe eingetaucht und bedecken sich dann an der Luft mit Indigblau. — Bei der Sächsischblaufärberei werden die Zeuge in eine Lösung von indigodisulfonsaurem Natrium eingetaucht. Das Verfahren ist einfacher als jenes der Küpenfärberei, giebt aber weniger haltbare Waare.

Indigleim. *Darstellung.* Man zieht käuflichen Indigo mit verdünnter Schwefelsäure aus, neutralisirt mit Kalk, verdampft und entzieht dem Rückstande den Leim durch Alkohol (BERZELIUS). — Durchsichtig, gelb. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnten Säuren. Wird durch Tannin und Sublimat gefällt. Entwickelt, bei der trockenen Destillation, NH_3.

Indigbraun. *Darstellung.* Der vom Indigleim befreite Indigo wird mit Kalilauge ausgekocht, die filtrirte Lösung mit Essigsäure neutralisirt, abgedampft und der

Rückstand mit Alkohol ausgekocht (BERZELIUS). — Sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Alkalien. Schwache Säure. Die Lösung des Kalisalzes ist schwarz. Bildet mit Baryt eine schwer lösliche und mit Kalk eine fast unlösliche Verbindung. Stickstoffhaltig.

Indigroth. *Darstellung.* Der von Indigleim und Indigbraun befreite Indigo wird mit Alkohol ausgekocht (BERZELIUS). — Rothbraunes Pulver, unlöslich in Alkalien, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt im Vakuum zum Theil unzersetzt; hierbei entstehen zugleich farblose Krystalle. — Identisch mit Indirubin (?) (s. Indikan).

Indiggelb. *Vorkommen.* Im Bengalindigo und daraus durch Sublimiren darstellbar (BOLLEY, CRINSOZ, *Z.* 1866, 573). — Goldgelbe Nadeln, die sich bei 130° verflüchtigen. Kaum löslich in kaltem Wasser und Alkohol, wenig in kochendem. Löslich in Natronlauge und Salpetersäure.

Tetrachlorindigo $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dichlor-o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton + Natronlauge (GNEHM, *B.* 17, 753). — Gleicht dem Indigo. Liefert beim Erhitzen violettrothe Dämpfe, welche sich zu blauen, kupferglänzenden Nadeln verdichten.

Dibromindigo $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$. *Bildung.* Man stellt Bromisatinchlorid dar durch Kochen von Bromisatin mit (1 Mol.) PCl_5 und 8—10 Thln. $POCl_3$ und giefst die Flüssigkeit in eine überschüssige, 5—10procentige Lösung von HJ in Eisessig. Das Produkt wird durch Auskochen mit Alkohol und Aether gereinigt (BAEYER, *B.* 12, 1315). Beim Kochen von Tribrom-o-Acetamidoacetophenon $NH(C_2H_3O).C_6H_3Br.CO.CHBr_2$ mit Soda (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 968). — Krystallisirt aus einer, mit Alkohol versetzten, Lösung in Phenol in kleinen, schwarzen Nädelchen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, Eisessig, $CHCl_3$. Leicht löslich mit grüner Farbe in Vitriolöl; beim Erwärmen wird die Lösung blau durch Bildung einer Sulfonsäure. Kann in der Küpe reducirt werden wie Indigo. Sublimirt unter starker Verkohlung und Bildung purpurfarbener Dämpfe. Die Lösungen des Bromindigos zeigen das gleiche optische Verhalten wie jene des Indigos.

Dinitroindigo $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man stellt aus Nitroisatin mit PCl_5 und viel $POCl_3$ ein Chlorid dar und zerlegt dieses durch eine Auflösung von HJ in Eisessig (BAEYER). — Dunkelkirschrothes Pulver. Fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig; reichlich löslich in heifsem Nitrobenzol und Phenol. Die Lösungen zeigen einen ähnlichen Absorptionsstreifen wie jene des Indigos. Verpufft schwach beim Erhitzen. Löst sich in Vitriolöl mit veilchenblauer Farbe. Wird durch Reduktionsmittel in Indigweifs übergeführt. Mit alkoholischem Kali entsteht ein schwarzer Körper (Azoindigo?), der, bei der Behandlung mit Zinkstaub und Säuren, in Diamidoindigo übergeht.

Diamidoindigo $C_{16}H_8(NH_2)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Man trägt Dinitroindigo in kochenden Eisessig ein und setzt allmählich Zinkstaub hinzu. Die farblose Lösung (von Diamidoindigo) wird an der Luft blau; durch Zusatz von Soda wird Diamidoindigo gefällt. Man löst denselben in verdünnter Salzsäure und fällt mit Natriumacetat (BAEYER). — Tief dunkelblaue Flocken, die beim Trocknen fast schwarzviolett erscheinen. Fast unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, sehr leicht löslich in Eisessig mit blauer Farbe. Die Lösung zeigt einen ähnlichen Absorptionsstreifen wie der Indigo. Verkohlt beim Erhitzen vollständig. Giebt mit Zinkstaub und Essigsäure eine Küpe. Das salzsaure Salz wird durch Fällen mit koncentrirter Salzsäure als schwarzblauer Niederschlag erhalten, der sich in Wasser löst.

Diäthylindigo $C_{20}H_{18}N_2O_2 = \left[C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\N(C_2H_5)\end{matrix}\right\rangle C:\right]_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Aethylpseudoisatinäthyloxim in Aether mit überschüssigem Ammoniumsulfhydrat, bei Luftabschluss (BAEYER, *B.* 16, 2202). Sowie die Lösung hellgelb geworden ist, leitet man CO_2 hindurch, bis der Geruch nach H_2S verschwunden ist. Dann wird der ausgeschiedene Diäthylindigo abfiltrirt und das Filtrat, nach Zusatz von NH_3, 24 Stunden lang an die Luft gesetzt, wobei noch Diäthylindigo ausfällt. Derselbe wird durch Waschen mit CS_2 und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. — Tiefblaue, schwach kupferglänzende, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Verflüchtigt sich, purpurne Dämpfe bildend. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether, CS_2, Aceton, $CHCl_3$ und Anilin; die Lösungen sind blau und besitzen ein ähnliches Absorptionsspektrum wie Indigolösungen. Löslich in Vitriolöl mit grünblauer Farbe, die beim Erwärmen blau wird (Bildung einer Sulfonsäure). Liefert mit Zinkstaub und Natronlauge eine Küpe, welche bei der Oxydation Diäthylindigo regenerirt.

Dibenzoylindigo $C_{30}H_{18}N_2O_4 = C_{16}H_8(C_7H_5O)_2N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Indigo mit überschüssigem Benzoylchlorid (SCHWARTZ, *J.* 1863, 557). — Braun, amorph. Schmelzp.: 108°. Unlöslich in Wasser und Eisessig, wenig löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Unzersetzt löslich in Vitriolöl.

Indigomonosulfonsäure (Phönicinschwefelsäure, Purpurschwefelsäure)

$C_{16}H_9N_2O_2(SO_3H)$ (CRUM, *Berz. Jahresb.* 4, 189; BERZELIUS, *Berz. Jahresb.* 4, 190; 7, 262). *Darstellung.* Man behandelt 1 Thl. Indigo mit 8—10 Thln. Vitriolöl, lässt das Produkt abtropfen und wäscht es mit salzsäurehaltigem Wasser (DUMAS, *A.* 48, 340). — Man reibt 1 Thl. Indigo mit 20 Thln. Vitriolöl an, lässt stehen, bis ein Tropfen der Lösung Wasser violett färbt, und fällt dann mit Wasser (HAEFFELY, *Gm.* 6, 462). — Purpurfarbig. Löslich in Wasser mit blauer Farbe; unlöslich in verdünnten Säuren. Die Salze sind im trockenen Zustande roth, in Lösung blau; sie sind meist wenig löslich in Wasser und unlöslich in Salzlösungen. — $C_{16}H_9N_2SO_5.K + H_2O$. Purpurfarbene Flocken (DUMAS).

Indigodisulfonsäure (Cörulinschwefelsäure) $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$ (CRUM; BERZELIUS; DUMAS, *A.* 22, 72). *Darstellung.* Man löst Indigo in rauchender Schwefelsäure, fällt aus der Lösung durch Wasser Indigomonosulfonsäure, filtrirt und legt in das Filtrat Wolle, auf der sich Indigodisulfonsäure niederschlägt. Aus der Wolle zieht man die Säure durch Ammoniumcarbonat aus (BERZELIUS). Lässt man die Wolle nicht zu lange in der Schwefelsäure liegen, so schlägt sich nur die Disulfonsäure nieder (JOSS, *Berz. Jahresb.* 14, 316). — Amorphe, blaue Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung zeigt eine kontinuirliche Absorption des Spektrums (VOGEL, *B.* 11, 1365). Reduktionsmittel (H_2S, $SnCl_2$) entfärben die Lösung unter Bildung von Indigweifsdisulfonsäure(?). Die Reduktion erfolgt viel leichter in alkalischer Lösung. Oxydationsmittel erzeugen Isatinsulfonsäure. — Die Salze sind amorph, blau, stark kupferglänzend. Die Alkalisalze lösen sich wenig in kaltem Wasser und gar nicht in Alkohol oder Salzlösungen. Das Natriumsalz kommt als Indigkarmin, in Teigform, im Handel vor. — $K_2.C_{16}H_8N_2S_2O_8$. Löslich in 140 Thln. kalten Wassers. — Ba.Ā. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem.

Nach BERZELIUS (*Gm.* 6, 435) soll bei der Auflösung von Indigo in Schwefelsäure noch eine dritte Säure — die **Indigblauunterschwefelsäure** — entstehen. Ihr Ammoniaksalz ist in Alkohol löslich und unterscheidet sich dadurch vom Ammoniaksalz der Indigodisulfonsäure.

Als **Viridinschwefelsäure** (Purpurin-, Flavinschwefelsäure u. s. w.) beschreibt BERZELIUS verschiedene Zersetzungsprodukte der Indigosulfonsäuren durch Kalk und Baryt.

Indigpurpurin C_8H_5NO (isomer mit Indigo und Indin). *Bildung.* Entsteht, neben Indigblau, beim Behandeln von Isatin mit Acetylchlorid, PCl_3 und Phosphor (BAEYER, EMMERLING, *B.* 3, 515) oder beim Behandeln von Isatinchlorid mit Zinkstaub und Essigsäure (BAEYER, *B.* 12, 459). Es unterscheidet sich durch seine Löslichkeit in Alkohol u. s. w. vom Indigblau. — Gleicht dem Indigblau. Krystallisirt aus $CHCl_3$ in Nadeln. Sublimirt leichter als Indigo in feinen, röthlichen Nadeln. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; leicht löslich in Eisessig. Die Lösungen zeigen ein vom Indigblau verschiedenes Absorptionsspektrum. Giebt eine Küpe. Ist gegen Oxydationsmittel beständiger als Indigblau. SCHUNCK (*B.* 12, 1220) hält das Indigpurpurin für identisch mit dem Indigrubin (s. Indikan).

Dibromindigpurpurin. *Bildung.* Entsteht in sehr geringer Menge, neben Dibromindigo, beim Reduciren von Bromisatinchlorid mit HJ (BAEYER, *B.* 12, 1315). — Löst sich in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in dunklen Nadeln.

Dinitroindigpurpurin. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Nitroindigo, beim Behandeln von Nitroisatinchlorid mit HJ (BAEYER). — Löst sich mit ziegelrother Farbe in Alkohol.

Indirubin $C_{16}H_{10}N_2O_2$ (Isatinindogenin $= C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C:C\langle{}^{C(OH)}_{C_6H_4}\rangle N$) (?). *Bildung.* Durch Versetzen der Lösung von Indoxyl C_8H_7NO und Isatin $C_8H_5NO_2$ in Alkohol mit Soda (BAEYER, *B.* 14, 1745). $C_8H_7NO + C_8H_5NO_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Die aus 1 Thl. Indoxylsäureäthylester erhaltene Indoxylsäure wird mit 100 Thln. Wasser aufgekocht und die gebildete, filtrirte Indoxyllösung in eine kochende Lösung von $^3/_4$ Thln. Isatin in 150 Thln. Wasser gegossen. Dann giebt man etwas Sodalösung hinzu und wäscht das ausgefallene Indirubin mit heifsem Wasser (FORRER, *B.* 17, 976). — Braunrothes Pulver. Ziemlich löslich in Alkohol mit purpurvioletter Farbe, leichter in Eisessig. Geht, beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig, zunächst in Indirubinweifs über, das, in Gegenwart von Alkalien, an der Luft wieder in Indirubin übergeht. Bei längerer Reduktion entstehen Indigo, Indol und Indileucin.

Bromindirubin $C_{16}H_9BrN_2O_2$. *Bildung.* Aus Bromisatin, Indoxyl und Soda (BAEYER). — Gleicht dem Indirubin.

Indileucin $C_{16}H_{12}N_2O$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen (im Verlauf einer Stunde) von 100 g Zinkstaub in ein kochendes Gemisch aus 10 g Indirubin und 150 g Eisessig. Man kocht noch 6 Stunden lang, unter zeitweisem Zusatz von etwas HCl und

Zinkstaub, lässt dann erkalten und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus salzsäurehaltigem Alkohol um (FORRER, *B.* 17, 978). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Bräunt sich oberhalb 220° und ist bei 260° vollständig zersetzt. Schwer löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, etwas leichter in Aceton, ziemlich leicht in Eisessig. Wird aus der Lösung in Vitriolöl nicht durch Wasser gefällt. Spurenweise löslich in warmer Salzsäure, unlöslich in wässerigem Kali, löslich in alkoholischem Kali. Die alkoholische oder eisessigsaure Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv gelbgrün gefärbt.

Pikrat $C_{16}H_{12}N_2O.C_6H_3(NO_2)_3O$. Scheidet sich beim Stehen der eisessigsauren Lösung der Komponenten in orangefarbenen Krystallen ab.

Methyläther $C_{17}H_{14}N_2O = C_{16}H_{11}N_2O.CH_3$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 g Indileucin mit 10 g Alkohol, 2 g Natriumäthylat (mit 0,1 g Natrium) und überschüssigem Methyljodid auf 80—85°. Durch Wasser wird die gebildete Verbindung gefällt, der Niederschlag in Benzol gelöst und aus der Lösung, durch Ligroïn, Beimengungen gefällt. Man verdunstet die filtrirte Lösung und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Aether um (FORRER, *B.* 17, 979). — Grofse, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 191—192° unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von alkoholischem Kali, in der Wärme, verseift.

Triacetylindileucin $C_{22}H_{18}N_2O_4 = C_{16}H_9N_2O(C_2H_3O)_3$. *Bildung.* Ein Gemisch aus 1 Thl. Indileucin, 3 Thln. Natriumacetat und 20 Thln. Essigsäureanhydrid bleibt 10 Tage stehen, wird dann auf 70—80° erwärmt und hierauf mit Wasser gefällt. Man wäscht den Niederschlag mit warmem Benzol und krystallisirt ihn aus $CHCl_3$ um (FORRER, *B.* 17, 980). — Gelbe, flache Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 277—278°.

Indigweifs $C_{16}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(OH).CH.CH.C(OH)\\ \dot{N} \qquad\qquad \dot{N}\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (BAEYER, *B.* 15, 54). *Bildung.* Beim Behandeln von Indigblau mit Reduktionsmitteln, in alkalischer Lösung. Die Reduktion gelingt mit Eisenvitriol und Kalk oder Natron, Opperment und Natron, Glykose und Natron, hydroschwefligsaurem Natrium. Bei den Reduktionen mit Glykose und Eisenvitriol wird ein Theil des Indigblaus zerstört, und man erhält daher einen Verlust (von etwa 13%) an Indigweifs (ULLGREN, *A.* 136, 96). — *Darstellung.* Man bringt 1/2 kg Indigo mit der nöthigen Menge Kalk und Eisenvitriol in ein Gefäfs von 100 l Inhalt, das man mit Wasser vollfüllt. Die klare Lösung wird nach 1—2 Tagen in mit CO_2 gefüllte Flaschen abgezogen, diese dann mit HCl versetzt, verstöpselt und unter Wasser gestellt. Die Lösung wird vom gefällten Indigweifs abgezogen und dieses im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome getrocknet (DUMAS, *A.* 48, 257). — Grauweifse, seideglänzende Masse. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Verhält sich wie eine schwache Säure, reagirt aber neutral. Löst sich in Alkalien und Erden, und diese Lösungen geben mit Metallsalzen Niederschläge. Die Lösungen des Indigweifses bläuen sich rasch an der Luft unter Bildung von Indigblau. Beim Erhitzen von Indigweifs mit $Ba(OH)_2$, Zinkstaub und Wasser auf 180° entsteht Indolin (s. u.).

Indigweifsschwefelsäure. Man erhält das Kaliumsalz, wenn man 25 g feuchtes, gut abgepresstes Indigweifs, im Wasserstoffstrome, in 25 g Kalilauge (1 : 2) löst und dann 1 Stunde lang mit 12—15 g $K_2S_2O_7$ schüttelt. Man giebt hierauf das gleiche Volumen Wasser hinzu, lässt an der Luft stehen, filtrirt vom Indigblau ab, schüttelt das Filtrat mit Aether und giebt dann das sechsfache Volumen Alkohol (von 99%) hinzu. Die noch in Lösung bleibenden Spuren Kaliumsulfat entfernt man durch $BaCl_2$ (BAUMANN, TIEMANN, *B.* 13, 411; BAEYER, *B.* 12, 1600). — Die Lösung des Kaliumsalzes wird durch verdünnte Salzsäure sofort zerlegt unter Abscheidung von Indigweifs. Bei Luftzutritt oder Zusatz von Eisenchlorid erfolgt eine quantitative Fällung von Indigblau. Bei wiederholtem Abdampfen der wässerigen Lösung zersetzt sich das Kaliumsalz vollständig unter Abgabe von Indigblau.

Indolin (Diindol) $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH.NH\\ NH.CH:CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei 48stündigem Erhitzen von Indigweifs mit 2 Thln. krystallisirtem Barythydrat, 1 1/2 Thln. Zinkstaub und 180 Thln. Wasser auf 180° (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1877, 511). Das Produkt wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Zinkstaub erhitzt, wobei Indolin sublimirt. Wird leichter erhalten durch Reduktion von Flavindin (S. 1050), in sehr verdünnter Natronlauge, mit 3procentigem Natriumamalgam (GIRAUD, *J.* 1880, 586). — Sublimirt in langen, blassgelben Nadeln. Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Wasser, löslich mit blauer Fluorescenz in Alkohol und Aether. — Verbindet sich mit Säuren. Das Sulfat bildet braune Krystalle, das Chloroplatinat ist ein brauner, körnig-krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_{16}H_{14}N_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Schwer löslich in Alkohol.

Dichlorindolin $C_{16}H_{12}Cl_2N_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Indolin in $CHCl_3$ (GIRAUD, *J.* 1880, 586).

Dinitroindolin $C_{16}H_{12}(NO_2)_2N_2$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Indolin in warmer Salpetersäure (GIRAUD). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol).

Indolindisulfonsäure $C_{16}H_{12}N_2(SO_3H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Indolin mit rauchender Schwefelsäure auf 180° (G.). — $Na_2.C_{16}H_{12}N_2S_2O_6$. Krystalle.

Gleichzeitig mit Indolin entsteht, wenn das Erhitzen von Indigweifs mit Baryt und Zinkstaub rechtzeitig unterbrochen wird, ein basischer **Körper** $C_{16}H_{12}N_2O$, der sich aus der Barytlösung, beim Stehen an der Luft, in rothen Flocken absetzt. Er krystallisirt aus Alkohol in rothen Körnern, löst sich in verdünnter Salzsäure und wird daraus durch NH_3 gefällt.

Verbindung $C_{32}H_{22}N_4O_4$. *Bildung.* Bei 48stündigem Erhitzen von 50 g Indigo mit 1 l einer, durch Natron alkalisch gemachten, Natriumhydrosulfitlösung auf 175—180° (GIRAUD, *Bl.* 34, 530). Die Lösung setzt beim Stehen einen Niederschlag ab, aus welchem Alkohol den Körper $C_{32}H_{22}N_4O_4$ aufnimmt und Indigblau zurücklässt. — Dunkelroth, fast schwarz. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe; beim Kochen wird die Lösung gelb, und Säuren fällen dann gelbes, flockiges **Flavindin** $C_{32}H_{24}N_4O_5$, welches beim Erhitzen mit Zinkstaub Indolin liefert. Auch beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Flavindin mit Natriumamalgam wird Indolin gebildet. LAURENT (*A.* 72, 284) erhielt Flavindin bei längerem Kochen von Indin oder Dithioisatyd mit alkoholischem Kali. Es löste sich wenig in kochendem Alkohol und krystallisirte daraus in gelblichen, mikroskopischen Nadeln.



Indigodicarbonsäure $C_{18}H_{10}N_2O_6 = CO_2H.\dot{C}_6H_3.\dot{C}O.\dot{C}O.\dot{C}_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitroterephtalaldehydsäure $CHO.C_6H_3(NO_2).CO_2H$ mit Aceton und Natronlauge (W. LÖW, *B.* 18, 950). Beim Erhitzen von Nitrophenylpropiolcarbonsäure $CO_2H.C_6H_3(NO_2).C \vdots C.CO_2H$ mit Natronlauge und Glykose (LÖW). — Tiefblauer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, löslich in Vitriolöl mit tiefblauer Farbe. Die Lösung in Alkalien ist blaugrün und zeigt dasselbe Absorptionsspektrum wie Indigo. Die Salze sind meist grün oder blau. — $Ba.C_{18}H_8N_2O_6$. — $Ag_4.C_{18}H_6N_2O_6$. Sepiabraun.

Diäthylester $C_{22}H_{18}N_2O_6 = C_{18}H_8N_2O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von m-Nitroterephtalaldehydsäureäthylester mit Aceton und Natronlauge (LÖW, *B.* 18, 951). — Tiefblaue Flocken. Sublimirt in Tafeln. Kaum löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in Vitriolöl mit tiefblauer Farbe.

Anthroxanaldehyd $C_8H_5NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C-COH}_{\dot{N}>O}$ (?). *Bildung.* Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen beim Kochen von 1 Thl. o-Nitrophenyloxyakrylsäure mit 40 Thln. Wasser (SCHILLINGER, WLEÜGEL, *B.* 16, 2222). $C_9H_7NO_5 = C_8H_5NO_2 + CO_2 + H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Gewichtstheile o-Nitrophenyloxyakrylsäure und Eisessig einige Stunden lang auf dem Wasserbade, bis keine CO_2 mehr entweicht, neutralisirt dann mit Kreide und destillirt so lange, bis das Destillat sich auf Zusatz von NH_3 und Zinkstaub nicht mehr röthet. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über $CaCl_2$ entwässert und verdunstet. Den ausgeschiedenen Aldehyd befreit man vom beigemengten Anthranil durch Umkrystallisiren aus Ligroïn. — Lange, gelbliche Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 72,5°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Riecht schwach aromatisch, stechend. Leicht löslich in heifsem Wasser und anderen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroïn. Leicht löslich in $NaHSO_3$. Färbt fuchsinschweflige Säure intensiv roth. Verbindet sich lebhaft mit NH_3. Wird durch Oxydationsmittel leicht in Anthroxansäure übergeführt. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Die Lösung in sehr verdünntem, wässerigem NH_3 färbt sich, auf Zusatz von Zinkstaub, bei gelindem Erwärmen, intensiv rothviolett.

Anthroxansäure $C_8H_5NO_3 = C_6H_4\langle{}^{C-CO_2H}_{\dot{N}>O}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Anthroxanaldehyd in sehr verdünnter Natronlauge mit der theoretischen Menge Chamäleonlösung (SCHILLINGER, WLEÜGEL). — Feine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190—191°. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Leicht löslich in Aceton, schwieriger in Eisessig und noch weniger in Benzol. Liefert beim Erwärmen mit verdünntem Ammoniak und Eisenvitriollösung Isatin $C_8H_5NO_2$.

b. **m-Amidobenzoylameisensäure** $C_8H_7NO_3 = NH_2.C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erwärmen der m-Nitrobenzoylameisensäure mit Eisenvitriol und Barytwasser (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1946). — Prismen und Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 270—280°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, fast unlöslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Giebt mit Benzol und Schwefelsäure dieselbe Färbung wie Benzoylameisensäure. Starke Säure; ihre Salze werden nicht durch Essigsäure zerlegt.

— Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, in jedem Verhältniss in heifsem. — $Ag.C_8H_6NO_3$. Käsiger Niederschlag; wandelt sich nach kurzem Stehen in ein Krystallpulver um. — $C_8H_7NO_3.HCl$. Leicht lösliche, flache Prismen. Verbindet sich mit Platinchlorid.

c. **p-Amidobenzoylameisensäure** $C_8H_7NO_3$. **Dimethylamidobenzoylameisensäure** $C_{10}H_{11}NO_3 = N(CH_3)_2.C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Eintragen von Aethyloxalsäurechlorid in (2 Mol.) auf 100° erwärmtes Dimethylanilin (MICHLER, HANHARDT, *B.* 10, 2081). — Kleine Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 187°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in $CHCl_3$ und Aether. — $Na.C_{10}H_{10}NO_3$ (bei 150°). Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 150°). Wird durch Verseifen des Aethylesters mit Barytwasser dargestellt. Blättchen.

Aethylester $C_{12}H_{15}NO_3 = C_{10}H_{10}NO_3.C_2H_5$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 95° (M., H.). Nicht unzersetzt destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol. Wird durch Alkalien leicht verseift.

2. **o-Phtalaldehydsäure** $CHO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. (bromfreiem) Bromphtalid $C_6H_4\langle{CHBr \atop CO}\rangle O$ mit 5 Thln. Wasser (RACINE, *A.* 239, 81). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und nimmt den Rückstand in Soda auf. Beim Kochen von ω_2-Pentachlor-o-Xylol mit 150—200 Thln. Wasser 12 Stunden lang (COLSON, GAUTIER, *Bl.* 45, 509). — Viereckige, monokline Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 97,2°; spec. Gew. = 1,404 (C., G.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalsäure oxydirt. Nicht destillirbar. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat. Verbindet sich mit (alkoholischem) Ammoniak zu $C_{24}H_{18}N_2O_6$. Mit Anilin entsteht eine Verbindung $C_8H_6O_2.N.C_6H_5$. Mit Hydroxylamin erhält man $C_8H_6O_2.N.OH$. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Einbasische Säure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Dünne, monokline Prismen (RACINE). Reichlich löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Feine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Methylester $C_9H_8O_3 = C_8H_5O_3.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 44° (RACINE).

Aethylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_8H_5O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Säure oder von Bromphtalid mit Alkohol (RACINE). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 66°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Anhydrid (Diphtalidäther) $C_{16}H_{10}O_5 = O\left[CH\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO\right]_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Phtalaldehydsäure, beim Behandeln von Bromphtalid mit Wasser, und bleibt hierbei ungelöst. Entsteht auch beim Erhitzen von Bromphtalid mit Phtalaldehydsäure (RACINE, *A*, 239, 90). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 221°. Unlöslich in Wasser. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung.

Acetylaldehydophtalanhydrid $C_{10}H_8O_4 = C_6H_4\langle{CH(O.C_2H_3O) \atop CO}\rangle O$ (?). *Bildung.* Aus Phtalaldehydsäure und Essigsäureanhydrid bei 200° (RACINE, *A.* 239, 84). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 60—63°. Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Beständig gegen Wasser; wird von Alkalien in Essigsäure und Phtalaldehydsäure zerlegt.

Verbindung $C_{24}H_{18}N_2O_6 = [CO_2H.C_6H_4.CH]_3N_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung von Phtalaldehydsäure (RACINE, *A.* 239, 88). So wie die Lösung schwach alkalisch geworden ist, fällt man sie durch Wasser. — Nadeln. Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. Löst sich, beim Erwärmen mit Alkalien, unter Entwickelung von NH_3.

Anilid $C_{14}H_{11}NO_2 = CO_2H.C_6H_4.CH:N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Phtalaldehydsäure mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Anilin (RACINE, *A.* 239, 89). — Krystallpulver. Schmelzp.: 174°. Wenig löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Basen.

Benzaldoxim-o-Carbonsäure $C_8H_7NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CH:N.OH$. *Bildung.* Beim Vermischen der wässerigen Lösungen von Phtalaldehydsäure und $NH_3O.HCl$ (RACINE, *A.* 239, 85). — Feine Nadeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 120° unter Bildung von Phtalimid. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich gut in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$. Löst sich gut in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

3. **Terephtalaldehydsäure** $COH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Man versetzt eine heifs gesättigte wässerige Lösung von 4 Thln. Terephtalaldehyd mit Schwefelsäure und der wässerigen Lösung von 3 Thln. $K_2Cr_2O_7$, erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbade und lässt langsam erkalten. Der gebildete Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und mit Sodalösung erwärmt. Man fällt die Sodalösung mit H_2SO_4 und entzieht dem Nieder-

schlage, durch $CHCl_3$, die Terephtalaldehydsäure (W. Löw, *A.* 231, 366). Entsteht auch beim Behandeln von ω_2-Dibrom-p-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$ mit rauchender Salpetersäure (Löw, *B.* 18, 2074). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 246°. Sublimirt in kleinen Nadeln. Nicht leicht löslich in $CHCl_3$ und Aether, schwer in heifsem Wasser. Reducirt nur sehr schwer ammoniakalische Silberlösung. Reagirt nicht mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat. Liefert mit NH_3 kein dem Hydrobenzamid analoges Derivat $N_2(CH.C_6H_4.CO_2H)_3$. Diese Säure entsteht aber aus Terephtalaldehyd (s. d.). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ entsteht das Zinksalz der Leukomalachitgrüncarbonsäure. — Das Phenylhydrazinderivat der Terephtalaldehydsäure schmilzt bei 226° (L.).

Der Aethylester $C_8H_5O_3.C_2H_5$ wird durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl erhalten. Er krystallisirt und ist viel reaktionsfähiger als die freie Säure. Reducirt, beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung und liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat Zimmtcarbonsäuremonoäthylester $C_{10}H_7O_4.C_2H_5$.

Nitroterephtalaldehydsäuren $C_8H_5NO_5 = CHO.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. a. o-Nitrosäure ($CO_2H : NO_2 : COH = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Entsteht, in geringerer Menge, neben der m-Säure, beim allmählichen Eintragen der Lösung von 3 Thln. KNO_3 in Vitriolöl in eine auf 105° erwärmte Lösung von 4 Thln. Terephtalaldehydsäure in 48 Thle. Vitriolöl (W. Löw, *A.* 231, 368). Man giefst das erkaltete Gemisch in 150 Thle. kalten Wassers, filtrirt die gefällte Terephtalaldehydsäure ab, sättigt das Filtrat mit NaCl und schüttelt mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und löst ihn in heifsem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt die m-Nitrosäure aus; gelöst bleibt die o-Nitrosäure. — Schmelzp.: 184°.

b. m-Nitrosäure ($CO_2H : NO_2 : CHO = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Siehe die o-Nitrosäure (Löw, *A.* 231, 368). — Grofse, vierseitige, nadelförmige Prismen. Schmelzp.: 160°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Liefert mit Aceton und Natronlauge Indigodicarbonsäure.

2. Säuren $C_9H_8O_3$.

1. **o-Cumarsäure** (o-Oxyzimmtsäure) $OH.C_6H_4.CH : CH.CO_2H$. *Vorkommen.* Im Steinklee (Melilotus officinalis), in den Fahamblättern (Angrecum fragans) (Zwenger, *A. Spl.* 8, 30). — *Bildung.* Cumarin $C_9H_6O_2$ geht beim Erhitzen mit koncentrirter Kalilauge oder leichter mit Natriumalkoholat (Ebert, *A.* 226, 351) in Cumarsäure über (Delalande, *A.* 45, 333; Bleibtreu, *A.* 59, 183). Beim Behandeln von o-Amidozimmtsäure mit salpetriger Säure (E. Fischer, *B.* 14, 479). — *Darstellung.* Man versetzt eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. o-Amidozimmtsäure in 30 Thln. H_2O und 1 Thl. H_2SO_4 mit etwas weniger als der theoretischen Menge Natriumnitrit und erhitzt zum Sieden. Die ausgefällte Cumarsäure wird aus Wasser umkrystallisirt (E. Fischer, Kuzel, *A.* 222, 274). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 207—208° (Perkin, *A.* 147, 232). Schmilzt unter Zersetzung bei 200—202° (Ebert, *A.* 216, 146). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, leicht in Alkohol. Unlöslich in $CHCl_3$ und CS_2, sehr schwer löslich in reinem Aether. Verflüchtigt sich nicht mit den Wasserdämpfen. Lässt sich zwischen Uhrgläsern sublimiren. Zerfällt bei der Destillation zum gröfsten Theile und liefert Phenol. Wird beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Salicylsäure zerlegt. Löst sich in verdünntem Ammoniak (und festen Alkalien) zur gelblichen Flüssigkeit, die im reflektirten Licht maigrün gefärbt erscheint (empfindliche Reaktion). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydrocumarsäure $C_9H_{10}O_3$ über (Tiemann, Herzfeld, *B.* 10, 286). In Gegenwart von CS_2 verbindet sich Cumarsäure langsam, in der Kälte, mit Brom. Das gebildete Additionsprodukt verliert, beim Stehen über KOH, HBr und hinterlässt β-Dibromcumarin (Ebert, *A.* 226, 352). Cumarsäure wird durch Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt), schon nach 24 Stunden, völlig in Cumarin umgewandelt (E., *A.* 226, 351). Mit P_2S_5 entsteht Thiocumarin.

Salze: Zwenger. — Das Silbersalz scheidet beim Erhitzen freie Cumarsäure aus, während das Zink- und Bleisalz Cumarin entwickeln. Die Säure giebt mit Eisenchlorid einen gelben oder gelbrothen Niederschlag. Die Lösungen der Alkalisalze fluoresciren. — $Ba(C_9H_7O_3)_2 + H_2O$. Warzen. Leicht löslich in Wasser. — $Zn.\bar{A}_2$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem. — $Pb.\bar{A}_2$. Krystallinischer Niederschlag, löslich in überschüssigem Bleiacetat. Geht beim Kochen mit Wasser in ein gelbes, basisches Salz über. — $Ag.\bar{A}$. Sehr voluminöser Niederschlag.

Von der o-Cumarsäure leiten sich zwei Reihen isomerer (Mono- oder Di-) Alkylderivate ab. Die α-Reihe entsteht aus Cumarin, Natron und Alkyljodiden. Durch Kochen gehen die α-Derivate in die isomeren β-Derivate über. Diese entstehen ebenfalls durch Behandeln der Aether des Salicylaldehyds mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Doch auch aus Cumarin (resp. Cumarinsäure), Natron und Alkyljodiden sind β-Derivate, neben den α-Derivaten beobachtet worden. Durch Aufnahme von Wasserstoff

gehen beide Reihen von Derivaten in ein und dieselben Derivate der Melilotsäure über. Durch Addition von Brom entstehen aber zwei Reihen isomerer Derivate der Dibrommelilotsäure. Bei der Oxydation liefern beide Reihen von Cumarsäurealkylderivaten einerlei Produkte. Die Isomerie der beiden Reihen von Aethersäuren erklärt sich durch die verschiedene Lagerung der Gruppen im Raume (WISLICENUS, *räumliche Anordnung der Atome*, Leipzig, 1887, S. 53). In der α-Reihe liegen sich die Gruppen C_6H_4.OR und CO_2H gegenüber, in der β-Reihe sind sie aber diametral entgegengesetzt gelagert.

Methyläthersäuren $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. a. α-Säure. *Bildung.* Beim Erhitzen von Natriumcumarin $C_9H_6O_2.2NaOH$ mit (1 Mol.) Methyljodid auf 150°; wendet man überschüssiges Methyljodid an, so resultirt der Methylester $C_{10}H_9O_3.CH_3$ (PERKIN, *J.* 1877, 793; *Soc.* 39, 409). — Monokline Krystalle (FLETCHER, *Soc.* 39, 448). Schmelzp.: 88—89°. Mäſsig löslich in Ligroïn und Essigsäure (von 50%), sehr leicht in Alkohol. Geht beim Kochen in die β-Säure über; ebenso beim Aussetzen der koncentrirten alkoholischen Lösungen an die Sonne. Liefert mit Natriumamalgam Melilotmethyläthersäure. Verbindet sich mit Brom (in Gegenwart von CS_2) zu α-Dibrommelilotmethyläthersäure; mit freiem Brom entsteht Tribrommelilotmethyläthersäure. Das Chlorid der α-Säure giebt mit NH_3 β-Amid. Auch durch Erhitzen des Methylesters mit NH_3 auf 150° wird nur das Amid der β-Säure erhalten. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Salicylmethyläthersäure. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinisch.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_2O_2.CH_3$. Flüssig. Siedet bei 275—276° (P., *Soc.* 39, 411); spec. Gew. = 1,1404 bei 15°, = 1,1277 bei 30°.

b. β-Säure. *Bildung.* Beim Erhitzen von (2 Thln.) Salicylaldehydmethyläther $CH_3O.C_6H_4.CHO$ mit 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid auf 175° (PERKIN, *J.* 1877, 793). Die freie α-Cumarmethyläthersäure, sowie ihr Methylester, gehen beim Erhitzen in β-Säure, resp. β-Methylester über. — Kleine, monokline (FLETCHER) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. Ziemlich löslich in Alkohol. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. Liefert mit Natriumamalgam Melilotmethyläthersäure. Verbindet sich mit Brom zu β-Dibrommelilotmethyläthersäure und mit überschüssigem Brom zu Tribrommelilotmethyläthersäure. Wird bei der Oxydation mit $KMnO_4$ zu Salicylmethyläthersäure oxydirt (TIEMANN, WILL, *B.* 15, 2078).

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_2O_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Chlorid der β-Säure und Holzgeist; entsteht auch bei der Darstellung des Methylesters der α-Säure, und bei längerem Digeriren von Natriumcumarin mit Methyljodid, namentlich bei etwas überschüssigem Methyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 411). — Dickes, stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 293°. Spec. Gew. = 1,1486 bei 15°, = 1,1362 bei 30° (P.). Dampfdichte = 6,5 (ber. = 6,6) (EBERT, *A.* 226, 354).

Amid $C_{10}H_9O_2.NH_2$. Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191—192° (PERKIN).

Aethyläthersäuren $C_{11}H_{12}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. a. α-Säure (Cumarinäthyläthersäure). *Bildung.* Aus Cumarin, Natron und Aethyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 412). — Blättchen oder kleine, glänzende Krystalle (aus Wasser); ziemlich groſse, stark glänzende Tafeln (aus einem Gemisch aus gleichen Theilen Wasser und Alkohol). Schmelzp.: 101—102° (E.); 103—104° (P.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heiſsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Mäſsig löslich in heiſsem Ligroïn, leicht in kochendem Schwefelkohlenstoff. Wandelt sich durch Erhitzen in die β-Säure um (EBERT, *A.* 216, 142). Wird von Chromsäuregemisch total verbrannt. Bei der Oxydation von $KMnO_4$ entsteht Aethoxysalicylaldehyd $C_2H_5O.C_6H_4.CHO$, resp. Salicyläthyläthersäure $C_2H_5O.C_6H_4.CO_2H$. Wird von Natriumamalgam in Melilotäthyläthersäure $C_2H_5O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ übergeführt. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf.

Salze: EBERT. — $Ca(C_{11}H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln. 100 g der wässerigen Lösung halten bei 21° 2,15 g wasserfreies Salz. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Sehr lange, feine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heiſsem Alkohol, schwer in kaltem.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 290—291°; spec. Gew. = 1,084 bei 15°, = 1,074 bei 30° (PERKIN).

b. β-Säure (Cumaräthyläthersäure). *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bei 160° (PERKIN). Beim Destilliren der α-Säure oder bei längerem Erhitzen dieser Säure auf höhere Temperatur. Der Aethylester entsteht beim Behandeln von o-Cumarsäure mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (2 Mol.) Aethyljodid (EBERT, *A.* 216, 146). — Sehr feine, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 132—133° (E.); 135° (P.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heiſsem. Verhält sich gegen Chromsäuregemisch, $KMnO_4$, Natriumamalgam oder Brom wie die α-Säure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Groſse Nadeln (aus Wasser). 100 Thle. der wässe-

rigen Lösung halten bei 21° 0,43 g wasserfreies Salz (EBERT). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Glänzende Krystallwarzen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, äufserst leicht in Alkohol. Leicht löslich in Benzol und in kochendem Alkohol, viel weniger in der Kälte.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid der Säure und Alkohol (PERKIN). — Flüssig. Siedep.: 302—304°.

Acetcumarsäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem, gelindem Erhitzen von 3 Thln. Salicylaldehyd mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 4 Thln. Natriumacetat (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 284). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 146°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Essigsäure und Cumarin. Wird beim Kochen mit Wasser, und leichter durch verdünnte Natronlauge, in Essigsäure und Cumarsäure zerlegt.

o-Cumaroxyessigsäure $C_{11}H_{10}O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 1 Thl. o-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ mit 5—6 Thln. Essigsäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat (RÖSSING, *B.* 17, 2997). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 190°. Schwer löslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether. Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf. Liefert beim Kochen mit koncentrirter Phosphorsäure ein Anhydrid. — $Ag_2.\bar{A}$. Schwer löslich.

Anhydrid $C_{11}H_8O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH.CO\\O.CH_2.CO\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von o-Cumaroxyessigsäure mit koncentrirter Phosphorsäurelösung (RÖSSING, *B.* 17, 3001). Man wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus verdünntem Alkohol um. — Krystalle. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Riecht in der Wärme zimmtartig. Wird durch Alkalien in Cumaroxyessigsäure zurückverwandelt.

Cumarin $C_9H_6O_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-CO\\CH:CH\end{matrix}\right.$ *Vorkommen.* In den Tonkabohnen (den Samen von Dipterix odorata) (BOULLAY, BOUTRON, *Berz. Jahresb.* 7, 237); im Steinklee (Melilotus officinalis) (FONTANA, *Berz. Jahresb.* 14, 311; GUILLEMETTE, *A.* 14, 328). Im Kraut von Asperula odorata (Waldmeister) (KOSSMANN, *A.* 52, 387), von Anthoxanthum odoratum (BLEIBTREU, *A.* 59, 197); in den Fahamblättern (GOBLEY, *A.* 76, 354). — *Bildung.* Beim Erwärmen von Natriumsalicylaldehyd $C_7H_5O_2.Na$ mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *A.* 147, 230) oder einfacher durch Kochen von Salicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 8, 1599). $NaO.C_6H_4.CHO + (C_2H_3O)_2O = NaO.C_6H_4.CH{:}CH.CO_2.C_2H_3O + H_2O = C_9H_6O_2 + Na.C_2H_3O_2 + H_2O$ (FITTIG, *Z.* 1868, 595; *A.* 153, 360). Acetylcumarsäure zerfällt beim Erhitzen in Essigsäure und Cumarin (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 287). $C_2H_3O_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H = C_2H_4O_2 + C_9H_6O_2$. Beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Aepfelsäure mit Vitriolöl (PECHMANN, *B.* 17, 929). $C_6H_6O + C_4H_6O_5 = C_9H_6O_2 + CO + 3H_2O$. Aus Cumarsäure (s. d.) und HBr. Beim Ueberleiten von Bromdämpfen bei 170° über Melilotsäureanhydrid (HOCHSTETTER, *A.* 226, 360). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O-CO\\CH_2.CH_2\end{matrix}\right. + Br_2 = C_9H_6O_2 + 2HBr$. — *Darstellung.* Fein zerschnittene Tonkabohnen werden mit dem gleichen Volumen Alkohol (von 80 %) längere Zeit nahe zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand nochmals mil Alkohol behandelt. Die alkoholischen Auszüge werden destillirt, bis der Rückstand sich zu trüben anfängt, und dann das vierfache Volumen Wasser dazu gegeben. Man kocht auf und filtrirt (WÖHLER, *A.* 98, 66). Ausbeute: 1,4 % der Tonkabohnen. — Man verdampft den koagulirten Saft der Blätter des Riesenklees (Melilotus vulgaris) zur Extraktkonsistenz und zieht das Cumarin mit Aether aus (REINSCH, *J.* 1867, 439). — Rhombische Krystalle (aus Aether) (PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] 6, 353; SCACCHI, *G.* 14, 569). Schmelzp.: 67° (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 148). Siedep.: 290—290,5° (PERKIN, *A.* 147, 232). Riecht gewürzhaft (Anwendung des Cumarins in der Parfümerie: zur Darstellung von Waldmeisteressenz u. s. w.). Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem, sehr leicht in Alkohol. Geht beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge in Cumarsäure $C_9H_8O_3$ über und zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Essigsäure und Salicylsäure. Leichter als durch wässerige Kalilauge erfolgt die Umwandlung des Cumarins durch Natriumäthylat (EBERT, *A.* 226, 351). Cumarin löst sich beim Kochen mit Potaschelösung und wird aus dieser Lösung durch Aether nicht aufgenommen. Beim Verdunsten der Lösung bleibt ein Gemenge von K_2CO_3 und Cumarin. Auch in Barytwasser löst sich Cumarin beim Kochen und wird dieser Lösung ebenfalls nicht durch Aether entzogen. Die Lösung hält keine Cumarsäure; beim Einleiten von CO_2 fallen $BaCO_3$ und Cumarin nieder (EBERT, *A.* 216,

139). Liefert mit Hydroxylamin keine sticktsoffhaltige Verbindung (SPIEGLER, *M.* 5, 201). Von P_2S_5 wird Cumarin in Thiocumarin C_9H_6OS umgewandelt. Wird von Natriumamalgam, in wässeriger Lösung, in Melilotsäure $C_9H_{10}O_3$ übergeführt. Lässt man aber Natriumamalgam auf überschüssiges Cumarin, in alkoholischer Lösung, einwirken, so entsteht Hydrocumarinsäure $C_{18}H_{18}O_6$. Verbindet sich mit Basen (R. WILLIAMSON, *J.* 1876, 587). Cumarin giebt mit Jod und Kali kein Jodoform; durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht kein Acetylderivat (SCHIFF, *B.* 5, 665). Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf. Bildet mit HBr bei 0° ein krystallisirtes, äufserst unbeständiges Additionsprodukt (EBERT, *A.* 226, 347). — $C_9H_6O_2.2NaOH$ (bei 120°). Zerfliefslich. Wird durch CO_2 langsam zersetzt. Geht bei 150° über in $C_9H_6O_2.Na_2O$. — $C_9H_6O_2.2KOH$. — $C_9H_6O_2.Ba(OH)_2$ (bei 200°). Gummiartig; zerfliefslich. — $C_9H_6O_2.2PbO$. Wird durch Fällen der Natronverbindung mit Bleinitrat erhalten. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Bleinitrat. — $C_9H_8O_2.Ag_2O$. Gelber Niederschlag.

Melilotsaures Cumarin $C_{18}H_{16}O_5 = C_9H_6O_2.C_9H_{10}O_3$. *Vorkommen.* Im Steinklee, welcher kein freies Cumarin enthält (ZWENGER, BODENBENDER, *A.* 126, 257). — *Darstellung.* Man kocht den fein zerschnittenen Steinklee aus, dampft ein und schüttelt den dünnen Extrakt mit Aether aus. — Tafeln oder (bei raschem Krystallisiren) Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 128°. Wird von NH_3 in seine Bestandtheile zerlegt.

Cumarinchlorid $C_9H_6O_2.Cl_2$. *Bildung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cumarin in Chloroform (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Honigartiger Syrup. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit alkoholischem Kali in HCl und α-Chlorcumarin.

Bromid $C_9H_6O_2.Br_2$. *Bildung.* Durch Eintragen von 14 Thln. Cumarin in eine Lösung von 16 Thln. Brom in CS_2 (PERKIN, *A.* 157, 116). — Schiefe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 105° und verliert bei 120° Brom (FITTIG, EBERT, *A.* 216, 163). Löslich in Aether und CS_2, leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Wird von alkoholischem Kali in HBr und α-Bromcumarin gespalten. Beim Kochen mit Wasser wird viel Cumarin regenerirt; daneben entstehen β-Bromcumarin und α-Dibromcumarin (EBERT, *A.* 226, 348).

Cumaroxim $C_9H_7NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\ O\ .\ \dot{C}:N.OH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Thiocumarin mit $NH_3O.HCl$ und Soda und erwärmt, bis kein H_2S mehr entweicht. Dann verdunstet man die Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um (TIEMANN, *B.* 19, 1662). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 131°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Säuren und Alkalien. Sehr beständig gegen Alkalien; wird durch längeres Erhitzen mit HCl in Cumarin und NH_3O zerlegt. Wird von Natriumamalgam in Hydrocumaroxim $C_9H_9NO_2$ übergeführt.

Aethyläther $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\ O\ .\ \dot{C}:N.OC_2H_5\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei 4—5 stündigem Kochen von Cumaroxim mit C_2H_5ONa und C_2H_5J (TIEMANN, *B.* 19, 1664). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 50°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Chlorcumarine $C_9H_5ClO_2$. a. α-Chlorcumarin $= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O.CO\\ \diagup\\ C_2HCl\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Durch Erhitzen oder Behandeln mit alkoholischem Kali von Cumarinchlorid; durch Erhitzen von Cumarin mit PCl_5 auf 200° (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 122—123°. Ziemlich löslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Cumarilsäure $C_9H_6O_3$ über.

b. β-Chlorcumarin $C_6H_3Cl.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Beim Destilliren der Natriumverbindung des Chlorsalicylaldehyds $NaO.C_6H_3Cl.CHO$ mit Essigsäureanhydrid (BAESECKE, *A.* 154, 85). — Krystalle. Schmelzp.: 162°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in der Wärme. Sehr leicht löslich in CS_2 und Benzol. Geht beim Kochen mit Kalilauge langsam in Chlorcumarsäure über. Unlöslich in NH_3. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid gelblich gefärbt.

Tetrachlorcumarin $C_9H_2Cl_4O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Cumarin und Jod in CCl_4 (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145°. Schwer löslich in Alkohol. Wird von alkoholischem Kali in KCl und eine besondere Säure zerlegt.

Bromcumarinsäure $C_9H_7BrO_3$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_9BrO_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Dibrommelilotmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2H_2Br_2.CO_2H$ mit 50procentiger Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 39, 422). — Kleine, glänzende Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 169,5—171°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, wenig löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich

in kaltem. 100 Thle. CS_2 lösen bei 14° 0,32 Thle. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, in HBr und Cumarilmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2.CO_2H$.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{11}BrO_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrommelilotsäurediäthylat $C_2H_5O.C_6H_4.C_2H_3Br_2.CO_2.C_2H_5$ mit kalter, alkoholischer Kalilauge (PERKIN). — Flache, quadratische Prismen. Schmelzp.: 164°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in CS_2, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Cumariläthyläthersäure (?) $C_2H_5.O.C_6H_5.C_2.CO_2H$.

Bromcumarine $C_9H_5BrO_2$. a. α-Bromcumarin $C_6H_4.C_3HBrO_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cumarinbromid mit alkoholischem Kali (PERKIN, *A.* 157, 118). — Prismen. Schmelzp.: 110°. Geht beim Behandeln mit alkoholischem Kali in Cumarilsäure über.

b. β-Bromcumarin $C_6H_3Br.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Aus Natrium-Bromsalicylaldehyd $C_7H_4BrO_2.Na$ und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — Flache Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°.

Dibromcumarine $C_9H_4Br_2O_2$. a. α-Dibromcumarin $C_6H_3Br.C_3HBrO_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Cumarin mit Brom und etwas Jod (PERKIN, *A.* 157, 117; *Z.* 1871, 178). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 183° (P.); 179° (EBERT, *A.* 226, 350). Destillirt fast unzersetzt. In siedendem Alkohol leicht löslich, in kaltem weniger als α-Monobromcumarin. Wird von alkoholischem Kali in Bromcumarilsäure $C_9H_5BrO_3$ übergeführt.

b. β-Dibromcumarin $C_6H_2Br_2.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Aus Natriumdibromsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Z.* 1871, 178). Aus o-Cumarsäure (s. S. 1052) und Brom (EBERT, *A.* 226, 353). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 176°. In Alkohol schwer löslich. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt.

(a-)m-**Nitrocumarinsäure** ($C_2H_3:OH:NO_2 = 1:2:5$). **Methyläthersäure** (m-Nitro-o-Methoxylzimmtsäure) $C_{10}H_9NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 6stündigem Kochen von 5 Thln. m-Nitrosalicylaldehydmethyläther $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CHO$ mit 15 Thln. Essigsäureanhydrid und 5 Thln. Natriumacetat (SCHNELL, *B.* 17, 1383). Man behandelt das Produkt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Soda geschüttelt und die Sodalösung durch HCl gefällt. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 238°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag; löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; ziemlich schwer löslich in Wasser.

Nitrocumarin $C_9H_5NO_4 = C_6H_3(NO_2)\left\langle\begin{matrix}O-CO\\CH:CH\end{matrix}\right.$ ($CH:O:NO_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Auflösen von Cumarin in kalter, rauchender Salpetersäure (DELALANDE, *A.* 45, 337; BLEIBTREU, *A.* 59, 191). Beim Kochen von (a-)m-Nitrosalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf freiem Feuer (TÄGE, *B.* 20, 2110). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 183° (TÄGE, *B.* 20, 2110). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu (a-)m-Nitrosalicylsäure oxydirt. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. — $2C_9H_5NO_4.3PbO$. Pomeranzengelber Niederschlag, löslich in sehr viel Wasser (B.). — $C_9H_5NO_4.Ag_2O$. Orangefarbener Niederschlag (B.).

Dinitrocumarinsäure $C_9H_6(NO_2)_2O_3$. **Methyläthersäure** $C_{10}H_8N_2O_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)_2.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von α- oder β-Cumarinmethyläthersäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5). Entsteht am leichtesten und in gröfster Menge aus der β-Säure (PERKIN, *Soc.* 39, 416). — Orangebraune Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193°. Zersetzt sich wenig unterhalb des Schmelzpunktes. Fast unlöslich in $CHCl_3$, wenig löslich in kaltem Alkohol und kochendem Benzol.

Dibromnitrocumarin $C_9H_3Br_2NO_4$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln von (a-)m-Nitrocumarin mit dampfförmigem Brom (TÄGE, *B.* 20, 2110). — Schmelzp.: 271°.

Amidocumarin $C_9H_7NO_2 = NH_2.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}O-CO\\CH:CH\end{matrix}\right.$ ($CH:O:NH_2 = 1:2:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von Nitrocumarin mit Essigsäure und Eisenfeile (FRAPOLLI, CHIOZZA, *A.* 95, 253). — Röthlichgelbe, lange Nadeln. Schmelzp.: 168—170° (FR., CH.); 161° (TÄGE, *B.* 20, 2110). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem und in kochendem Alkohol. — $(C_9H_7NO_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

(a-)m-**Amidocumarinsäure** $C_9H_9NO_3 = OH.C_6H_3(NH_2).C_2H_2.CO_2H$ ($C_2H_2:CH:NH_2 = 1:2:5$). **Methyläthersäure** $C_{10}H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_3(NH_2).C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Digeriren einer ammoniakalischen Lösung von m-Nitro-o-Methoxylzimmtsäure mit $FeSO_4$ (SCHNELL, *B.* 17, 1384). Die ammoniakalische Lösung wird mit Essigsäure über-

sättigt. — Nadeln. Schmelzp.: 189°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Liefert mit salpetriger Säure Oxymethoxylzimmtsäure $CH_3O.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H$.

Benzoylimidocumarin $C_{16}H_{11}NO_3 = C_6H_4.\overset{N.C_7H_5O}{CH.CH}.CO$ (mit O-Brücke zwischen C_6H_4 und CO). *Bildung.* Entsteht durch einstündiges Kochen des Kondensationsproduktes $C_{32}H_{24}N_2O_7$ (s. u.) mit Eisessig und einigen Tropfen koncentrirter Salzsäure (PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* 18, 1184). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 170—171°. Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit koncentrirten Alkalien, in NH_3 und Salicylglycidsäure $C_9H_8O_4$.

Kondensationsprodukt $C_{32}H_{24}N_2O_7 = O(CO.\overset{N.C_7H_5O}{CH.CH}.C_6H_4.OH)_2$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von Salicylaldehyd mit Hippursäure und überschüssigem Essigsäureanhydrid (PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* 18, 1184). — Schmelzp.: 160°. Wandelt sich beim Kochen mit salzsäurehaltigem Eisessig in Benzoylimidocumarin um.

Nach REBUFFAT (*G.* 15, 527) kommt dem Kondensationsprodukt die Formel $C_{16}H_{13}NO_4$ zu. Man erhält es durch Kochen von 62 g hippursaurem Natrium mit 40 g Salicylaldehyd und 120 g Essigsäureanhydrid. Es krystallisirt aus Alkohol in kanariengelben Prismen. Schmelzp.: 135—136°. Beim Erwärmen mit 10procentiger Kalilauge scheidet sich ein Theil des Körpers $C_{16}H_{13}NO_4$ als Benzoylimidocumarin ab. Aus der alkalischen Lösung wird durch HCl eine **Säure** $C_{16}H_{13}NO_4$ gefällt, die aus Alkohol in Prismen krystallisirt und bei 185° unter Gasentwickelung schmilzt.

Thiocumarin $C_9H_6SO = C_6H_4\langle{}^{CH:CH.CS}_{O}$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines innigen Gemenges aus gleichen Theilen Cumarin und P_2S_5 auf 120°; aus o-Cumarsäure und P_2S_5 (TIEMANN, *B.* 19, 1661). Man kocht das Produkt mit Benzol aus, verdunstet die Benzollösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol von 50% um. — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 101°. Sublimirt unzersetzt. Geruchlos. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Geht durch Kochen mit Kalilauge rasch in Cumarin über. Liefert mit NH_3O Cumaroxim und ebenso mit Phenylhydrazin das Derivat $C_9H_6O.N_2H.C_6H_5$. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen.

Cumarinsulfonsäure $C_9H_6SO_5 + 2H_2O = SO_3H.C_6H_3.C_3H_2O_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Cumarin in rauchender Schwefelsäure (PERKIN, *Z.* 1871, 94). — Glänzende Oktaëder.

Salze: PERKIN, *Z.* 1871, 179. — $Sr(C_9H_5SO_5)_2 + H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

Cumarindisulfonsäure $C_9H_6S_2O_8 = (SO_3H)_2.C_6H_2.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cumarin mit überschüssiger Schwefelsäure (PERKIN, *Z.* 1871, 94 u. 179). — $Ba.C_9H_4S_2O_8 + H_2O$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem (Trennung der Disulfonsäure von der Monosulfonsäure).

2. **m-Cumarsäure** (m-Oxyzimmtsäure) $OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von m-Diazozimmtsäurenitrat mit Wasser (GABRIEL, *B.* 15, 2297); beim Kochen des zugehörigen Acetates (s. u.) mit Kalilauge (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2049). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 191°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser und in Alkohol, Aether und Benzol.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus m-Oxybenzaldehydmethyläther mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid oder besser aus m-Cumarsäure, KOH und CH_3J (TIEMANN, LUDWIG). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 115°. Unschwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetat $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 5stündigem Kochen eines Gemisches aus 1 Thl. m-Oxybenzaldehyd, 7 Thln. $Na.C_2H_3O_2$ und 5 Thl. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2048). — Nadeln. Schmelzp. 151°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Phenoxyessigsäure-m-Akrylsäure (m-Cumaroxyessigsäure) $C_{11}H_{10}O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei 5stündigem, gelindem Sieden von m-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ mit der gleichen Menge Natriumacetat und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid (ELKAN, *B.* 19, 3047). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 219°. — $Ag_2.C_{11}H_8O_5$.

p-Nitro-m-Cumarmethyläthersäureäthylester $C_{12}H_{13}NO_5 = CH_3O.C_6H_3(NO_2).C_2H_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Cumarmethyläthersäureäthylester mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,46) bei 0° (ULRICH, *B.* 18, 2572). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 163°.

3. **p-Cumarsäure** (p-Oxyzimmtsäure) $OH.C_6H_4.CH:CH.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Aloë mit verdünnter Schwefelsäure (HLASIWETZ, *A.* 136, 31). Aus p-Oxybenzaldehyd — s. Acetyl-p-Cumarsäure. Beim Behandeln von p-Amidozimmtsäure mit salpetriger Säure (GABRIEL, *B.* 15, 2301). Beim Kochen von Naringenin mit koncentrirter Kalilauge (WILL, *B.* 18, 1324; 20, 299). $C_{15}H_{12}O_5 + H_2O = C_9H_8O_3 + C_6H_6O_3$ (Phloroglucin). — *Darstellung.* Man kocht 2 Stunden lang, in einer Schale, 2,5 kg Aloë mit 5 kg Wasser und 400 g Vitriolöl, unter Ersatz des verdampfenden Wassers. Man dekantirt, nach dem Erkalten, und kocht den Rückstand nochmals mit 2 kg Wasser. Die wässerigen Auszüge werden bis auf 2 kg verdampft und dann mit Aether ausgeschüttelt (EIGEL, *B.* 20, 2528). — Man erhitzt 12 Stunden lang, im Rohr, auf 175° 5 Thle. p-Oxybenzaldehyd mit 8 Thln. Natriumacetat und 10 Thln. Essigsäureanhydrid (EIGEL). — Krystallisirt aus heifsem Wasser in wasserfreien, körnigen Krystallen aus kalter Lösung, mit $1 H_2O$, in langen, dünnen, seideglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 206° (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 66). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in heifsem Alkohol oder Aether. Wenig löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgoldbraune Färbung. Reducirt weder Silberlösung noch FEHLING'sche Lösung. Wird von Natriumamalgam in Hydro-p-Cumarsäure $C_9H_{10}O_3$ übergeführt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali oder mit Natron (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259), p-Oxybenzoësäure. — Salze: HLASIWETZ. — $NH_4.C_9H_7O_3 + H_2O$. Breite, monokline Tafeln. — $Cd(C_9H_7O_3)_2 + 3H_2O$. Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Grünlichblaue Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag.

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd $CH_3O.C_6H_4.CHO$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 792) auf 175—180° (EIGEL, *B.* 20, 2530). Entsteht, neben anderen Produkten, beim Behandeln von Tyrosin mit Kali und Methyljodid (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 11, 549). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 171°. Mäfsig löslich in Alkohol und heifser Essigsäure, sehr wenig in Wasser. Zersetzt sich beim Sieden unter Entwickelung von CO_2 und Bildung des Phenoläthers $CH_3O.C_8H_7$ (?). — $Na.C_{10}H_9O_3$. Krystallinisch. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_{10}H_9O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (PERKIN, *Soc.* 39, 439). — Ziemlich grofse, unregelmäfsige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 89°. Siedep.: 303°. Leicht löslich in kochendem Alkohol, viel weniger in kaltem.

Chlorid $C_{10}H_9O_2.Cl$. Schmelzp.: 50° PERKIN).

Amid $C_{10}H_9O_2.NH_2$. Schuppige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 186° (P.).

Paracumarhydrin $C_9H_8O_3$ — s. Cotoïn.

Acet-p-Cumarsäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.C_3H_3O_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem, gelindem Sieden von (8 Thln.) Natrium-p-Oxybenzaldehyd $C_7H_5O_2.Na$ mit (5 Thln.) Natriumacetat und (20 Thln.) Essigsäureanhydrid (TIEMANN, HERZFELD, *B.* 10, 65). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Sublimirt unzersetzt, schon vor dem Schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Benzol; löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge, in Essigsäure und p-Cumarsäure.

Phenoxyessigsäure-p-Akrylsäure (p-Cumaroxyessigsäure) $C_{11}H_{10}O_5 = CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von p-Aldehydophenoxyessigsäure $CO_2H.CH_2.O.C_6H_4.CHO$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Elkan, *B.* 19, 3046). — Warzen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in $CHCl_3$.

4. **Hydrocumarilsäure** $C_6H_4\langle{}^{O}_{CH_2}\rangle CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cumarilsäure $C_9H_6O_3$ mit Natriumamalgam (FITTIG, EBERT, *A.* 216, 166). Man neutralisirt das freie Alkali von Zeit zu Zeit mit Säure, übersättigt dann mit HCl, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Kleine, perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 116,5°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 298,5—300,5°. Mit Wasserdämpfen viel flüchtiger als Cumarilsäure. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Liefert beim Glühen mit Kalk etwas Phenol $C_6H_5.OH$. — $Ca(C_9H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Tafeln, die erst bei 125° wasserfrei werden. Leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und daraus in kleinen Krystallen sich ausscheidend.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O_3.C_2H_5$. Krystallmasse. Schmelzp.: 23°; Siedep.: 273° (FITTIG, EBERT). Wird von Essigsäureanhydrid nicht verändert.

5. *α*-**Phenyloxyakrylsäure** $C_6H_5.CH:C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der isomeren Phenylglycidsäure, beim Behandeln von Phenyl-*β*-Brommilchsäure $C_6H_5.CHBr.CH(OH)CO_2H$ mit alkoholischem Kali (PLÖCHL, *B.* 16, 2821). — Zerfällt leicht unter Bildung von Phenylacetaldehyd und Phenylglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$. Das in Aether suspendirte Natriumsalz absorbirt HCl unter Bildung von Phenyl-*β*-Chlor-*α*-Milchsäure.

Phenyläthersäure (*α*-Phenoxylzimmtsäure) $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5.CH:C(OC_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von (10 Thln.) phenoxylessigsaurem Natrium mit (8 Thln.) Benzaldehyd und (28 Thln.) Essigsäureanhydrid auf 150—160° (OGLIALORO, *J.* 1880, 875). $C_6H_5O.CH_2.CO_2H + C_6H_5.CHO = C_{15}H_{12}O_3 + H_2O$. Die entstandene Säure wird von der gleichzeitig gebildeten Zimmtsäure durch Auskochen mit Wasser befreit und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Glänzende, ziemlich große Prismen, Schmelzp.: 179—180°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. — Das Baryumsalz bildet große, durchsichtige Krystalle; die Lösung verharzt leicht beim Erwärmen. — Ag.Ā. Krystallpulver, scheidet sich aus viel heißem Wasser in kleinen Prismen aus.

Thiophenyloxyakrylsäure (Sulfhydrylzimmtsäure) $C_9H_8SO_2 = C_6H_5.CH:C(SH).CO_2H$. *Bildung.* Bei $1^1/_2$stündigem Erwärmen von 1 Thl. Benzylidenrhodaninsäure mit 25 Thln. Barytwasser (von 20%), auf dem Wasserbade (BONDZYNSKI, *M.* 8, 350). $C_6H_5.CH:C(SH).CO.S.CN + H_2O = C_9H_8SO_2 + HSCN$. Man fällt die Lösung durch HCl. — Krystalle. Schmelzp.: 119°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Benzol und Ligroïn. Wird von Jod, in Gegenwart von Wasser, zu Disulfidzimmtsäure $C_{18}H_{14}S_2O_4$ oxydirt. — Die Salze sind meist amorph. — $Ag_2.C_9H_6SO_2$. Gelblicher, amorpher Niederschlag.

Nitrothiophenyloxyakrylsäure $C_9H_7NSO_4 = C_6H_4(NO_2).CH:C(SH).CO_2H$. *Bildung.* Man trägt 10 g Benzylidenrhodaninsäure allmählich in ein eiskaltes Gemisch aus 100 g Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) und 150 g Vitriolöl ein. Nach zweitägigem Stehen fällt man mit Wasser und bindet die gefällte Säure an Baryt (BONDZYNSKI, *M.* 8, 355). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 240°. — $Ba(C_9H_6NSO_4)_2$. Lange Nadeln.

o-**Amidothiophenyloxyakrylsäure** $C_9H_9NSO_2 = NH_2.C_6H_4.CH:C(SH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Amidobenzylidenrhodaninsäure mit alkoholischem Schwefelammonium (BONDZYNSKI, *M.* 8, 360). — Krystallinisch. Löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Disulfidzimmtsäure $C_{18}H_{14}S_2O_4 = [C_6H_5.CH:C(CO_2H).S—]_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Thiophenyloxyakrylsäure in CS_2 abwechselnd mit Jod und Wasser (BONDZYNSKI, *M.* 8, 351). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol, fast unlöslich in Ligroïn. — $Na_2.C_{18}H_{12}S_2O_4$. Orangegelber, flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Säure $C_{18}H_{14}O_4S = S\left(C\left\langle{CH.C_6H_5 \atop CO_2H}\right.\right)_2$. *Bildung.* Man erwärmt 15 g Thiodiglykolsäure mit 20 g Benzaldehyd und 40 g Essigsäureanhydrid, giebt zur klaren Lösung 5—10 g geschmolzenes (nicht gepulvertes) Natriumacetat und kocht $^3/_4$—1 Stunde lang (LOVÉN, *B.* 18, 3242). Man gießt das Produkt in Wasser, saugt das gefällte, bald erstarrte Oel ab, löst es in Natron, reinigt das gebildete Natriumsalz durch Umkrystallisiren und zerlegt es durch HCl. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, sehr leicht in Aether. Brom wirkt erst in der Wärme ein und erzeugt dann ein Dibromderivat $C_{18}H_{12}Br_2O_4S$. — $Na_2.C_{18}H_{12}SO_4 + 2^1/_2H_2O$. Silberglänzende, dünne Tafeln. Fast unlöslich in koncentrirter Sodalösung.

6. *β*-**Phenyloxyakrylsäure** (Phenylglycidsäure) $C_6H_5.\overset{O}{\overline{CH.CH}}.CO_2H = C_6H_5.C(OH):CH.CO_2H$. *Bildung.* Chlor- oder Bromphenylmilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ zerfallen schon beim Uebergießen mit kalter, alkoholischer Kalilauge in HCl (resp. HBr) und Phenyloxyakrylsäure (GLASER, *A.* 147, 98). — Die freie Säure wird aus der koncentrirten Lösung ihrer Salze durch starke Säuren ölig gefällt. Sie krystallisirt bei 0° in glänzenden Flitterchen, ist aber sehr unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in CO_2 und *α*-Toluylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$ (ERLENMEYER, *B.* 13, 308). Beim Kochen der Säure mit Wasser entstehen CO_2, *α*-Toluylaldehyd und Phenylglycerinsäure $C_9H_{10}O_4$. Verbindet sich, in der Kälte, nicht mit HCl oder HBr. Verbindet sich,

bei 100°, nicht mit NH_3. PBr_5 wirkt lebhaft ein, ohne HBr zu entwickeln (MELIKOW, Ж. 13, 232). Beim Behandeln des Aethylesters mit Natriumamalgam entsteht β-Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CO_2H$. — $Na.C_9H_7O_3$. Nadeln. In Alkohol viel weniger löslich als das Kaliumsalz. — K.Ā. Blättchen. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Stehen und scheidet ein Harz aus. — Ag.Ā. Niederschlag; fällt aus kochender, wässeriger Lösung als krystallinisches Pulver nieder.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (GLASER). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 273° (kor. 279,5°). Wird beim Kochen mit Barytwasser zersetzt unter Bildung von $BaCO_3$.

Nitrophenyloxyakrylsäuren $C_9H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2).\overbrace{CH.CH}^{O}.CO_2H$. a. o-Säure $C_9H_7NO_5 + H_2O$. *Bildung.* Durch Stehenlassen von o-Nitrophenylchlormilchsäure $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CHCl.CO_2H$ mit alkoholischem Kali (BAEYER, *B.* 13, 2262). Entsteht auch bei der Einwirkung von koncentrirtem NH_3 auf o-Nitrophenylbrommilchsäure $C_6H_4(NO_2).CH(OH).CHBr.CO_2H$ (MORGAN, *B.* 17, 219) oder beim Kochen von o-Nitrophenyl-α-Chlormilchsäure mit Sodalösung (LIPP, *B.* 19, 2649). Aus o-Nitrophenyl-β-Chlormilchsäure $C_6H_4(NO_2).CHCl.CH(OH).CO_2H$ und alkoholischem Kali (LIPP). — Rektanguläre Prismen (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 94°. Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser und schmilzt dann bei 108°. Leicht löslich in heifsem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen unter Entbindung von CO_2 und Bildung von Indigoblau. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Anthroxanaldehyd $C_8H_5NO_2$, CO_2 und Anthranil C_7H_5NO. Verbindet sich leicht mit HCl zu o-Nitro-β-Chlorphenylmilchsäure. Beim Stehen mit rauchender Bromwasserstoffsäure scheiden sich o-Nitro-β-Bromphenylmilchsäure, Indigblau und ein (aus Eisessig) in Nadeln krystallisirender Körper aus, während in der Bromwasserstoffsäure ein Körper $C_6H_4(NO_2).CBr:CH_2$ (?) gelöst bleibt, welcher durch Wasser ausgefällt werden kann und (aus Aceton) in bei 255° schmelzenden, scharlachrothen Prismen krystallisirt (M.). — $NH_4.C_9H_6NO_5 + H_2O$. Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser oder Alkohol (M.). — $Ag.C_9H_6NO_5$. Beständiger, weifser, krystallinischer Niederschlag (B.).

b. p-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben Chlor-p-Nitrostyrol und p-Nitrophenylchlormilchsäure, durch Eintragen einer Lösung von unterchloriger Säure in eine Lösung von p-nitrozimmtsaurem Natrium (ERLENMEYER, *B.* 14, 1868). Bei einstündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenyl-α-Chlormilchsäure $C_6H_4(NO_2)CH(OH).CHCl.CO_2H$ mit (2 Mol.) alkoholischem Kali (LIPP, *B.* 19, 2644). Man verdünnt mit dem 6—8 fachen Vol. Wasser und fällt durch H_2SO_4. Entsteht auch glatt beim Behandeln der p-Nitrophenylchlormilchsäure $C_6H_4(NO_2).CHCl.CH(OH).CO_2H$ mit alkoholischem Kali (LIPP). — Atlasglänzende Blättchen. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 186—188°. Schwer löslich in kochendem Wasser und in kaltem Alkohol. Geht durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in p-Nitrophenylglycerinsäure über. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu p-Nitrophenylchlormilchsäure $C_6H_4(NO_2).CHCl.CH(OH).CO_2H$.

7. **Phenylglycidsäure** (Phenylbrenztraubensäure) $C_6H_5.CH_2.CO.CO_2H = C_6H_5.\overbrace{CH.CH}^{O}.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Benzoylimidozimmtsäure mit (mindestens 2 Mol.) Kalilauge oder beim Erhitzen dieser Säure mit verdünnter Salzsäure, im Rohr auf 120°, bis die feste Säure ölig geworden ist (PLÖCHL, *B.* 16, 2817). $C_7H_5O.N\langle{CH.C_6H_5 \atop CH.CO_2H} + 2H_2O = NH_3 + C_7H_5O.OH + C_9H_8O_3$. Aus der alkalischen Lösung des Produktes wird durch HCl zunächst Benzoësäure und dann Phenylglycidsäure gefällt. Entsteht, in kleiner Menge, neben α-Oxyzimmtsäure, beim Behandeln von Phenyl-β-Brommilchsäure mit alkoholischem Kali (PLÖCHL). Beim Kochen von Phenyloxalessigester $(CO_2.C_2H_5).CH(C_6H_5).CO.CO_2.C_2H_5$ (dargestellt durch Eintropfen von Phenylessigester $C_7H_7O_2.C_2H_5$ in ein Gemisch aus Diäthyloxalat, absolutem Aether und Natrium) mit Schwefelsäure (von 10%) (W. WISLICENUS, *B.* 20, 592). — Atlasglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Sehr wenig löslich selbst in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt unter Entwickelung von CO_2 bei 154—155°. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Verbindet sich nicht mit HBr. Liefert mit NH_3 Phenyl-β-Amidomilchsäure (?). Wird von Natriumamalgam in α-Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$ übergeführt.

8. o-**Acetylbenzoësäure** (Acetophenoncarbonsäure) $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Benzoylessig-o-Carbonsäure zerfällt beim Schmelzen oder bei längerem Kochen mit Wasser in CO_2 und Acetylbenzoësäure: $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H = CO_2H.C_6H_4.CO.CH_3 + CO_2$; Phtalylessigsäure zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in CO_2 und

Acetylbenzoësäure (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1554). $C_6H_4(CO)_2.CH.CO_2H + H_2O = C_9H_8O_3 + CO_2$. Phtalylessigsäure zerfällt bei der Destillation im Vakuum in CO_2 und das Anhydrid der Acetylbenzoësäure (GABRIEL, *B.* 17, 2521). — Breite Krystalle. Schmelzp.: 114—115°. Schmeckt süfs. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, eine bei 204—210° schmelzende Imidoverbindung $C_{18}H_{17}N_3O_3$ (GABRIEL, *B.* 18, 1258). Liefert beim Erhitzen mit Brom und Eisessig auf 100° Methylenphtalid $C_9H_6O_2$, Brommethylenphtalid $C_9H_5BrO_2$ und wenig eines Körpers $C_9H_6O_3$. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_9H_7NO_2$ (S. 1062). Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Isomethylenphtalid und von Diacetophenoncarbonsäure. — Das Baryum- und Bleisalz sind syrupartig und trocknen im Vakuum zu glasigen Massen ein.

Anhydrid (Methylenphtalid) $C_9H_6O_2 = C_6H_4\langle{C:CH_2 \atop CO.O}\rangle$. *Bildung.* Bei der Destillation von Phtalylessigsäure im Vakuum. Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phtalylessigsäure erhalten (GABRIEL, *B.* 17, 2522). — *Darstellung.* Man kocht 7 Stunden lang 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und $^1/_3$ Thl. Natriumacetat, giebt dann das doppelte Volum Eisessig hinzu und giefst das Ganze in viel siedenden Wassers. Der erhaltene Niederschlag wird im Vakuum destillirt und das Destillat mit Wasserdämpfen destillirt. — Kleine, glasglänzende Rhomben. Schmelzp.: 58—60°. Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Wandelt sich bei längerem Aufbewahren oder bei wiederholtem Kochen mit Wasser in ein nicht flüchtiges Harz um. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Wandelt sich beim Erwärmen mit Kalilauge in Acetylbenzoësäure um.

Bromid $C_9H_6Br_2O_2 = C_6H_4\langle{CBr.CH_2Br \atop C.O_2}\rangle$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung des Anhydrids in $CHCl_3$ mit einer Lösung von Brom in $CHCl_3$ (GABRIEL, *B.* 17, 2523). Man verdunstet die Lösung, löst den Rückstand in heifsem Chloroform und zersetzt mit heifsem Ligroïn. — Diamantglänzende Krystalle. Schmelzp.: 98—99°. Zersetzt sich beim Auflösen in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in HBr und Methylenphtalidoxyd.

Methylenphtalidoxyd $C_9H_6O_3$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Methylenphtalidbromid $C_9H_6Br_2O_3$ mit 15 Thln. Wasser (GABRIEL, *B.* 17, 2524). Man verdampft die Lösung und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Lange, gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—146°.

Isomethylenphtalid $C_{18}H_{12}O_4$. *Bildung.* Bei längerem Stehen einer Lösung von 1 Thl. Acetophenoncarbonsäure in 15 Thln. Vitriolöl (ROSER, *B.* 17, 2620; GABRIEL, *B.* 17, 2666). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag, nach dem Auskochen mit Wasser, erst aus Alkohol und dann aus verdünnter Essigsäure. — Blättchen. Schmelzp.: 213—215° (R.); 215—216,5° (G.). Unlöslich in Wasser und in kalten Alkalien, wenig löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_{18}H_{13}NO_4$.

Verbindung $C_{18}H_{13}NO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Isomethylenphtalid mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 150—160° (GABRIEL, *B.* 17, 2666). — Krystallkörner (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 179—180°.

Diacetophenoncarbonsäure $C_{18}H_{14}O_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Isomethylenphtalid, bei 1—2tägigem Stehen von 1 Thl. Acetophenoncarbonsäure mit 15 Thln. Vitriolöl (GABRIEL, *B.* 17, 2667). $2C_9H_8O_3 = C_{18}H_{14}O_5 + H_2O$. Man versetzt mit Wasser, filtrirt von Isomethylenphtalid ab und lässt das Filtrat 1 Tag lang stehen. — Feine Kryställchen (aus sehr verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 132—135°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in Alkalien. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Isomethylenphtalid über. — Einbasische Säure.

Essigacetylbenzoësäureanhydrid $C_{11}H_{10}O_4 = C_9H_7O_2.O.C_2H_3O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Acetylbenzoësäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 920). — Lange, platte Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 70,5—71°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn; unlöslich in Alkalien.

Anilid $CH_3.CO.C_6H_4.CO.NHC_6H_5$ s. Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$.

Trichloracetylbenzoësäure $C_9H_5Cl_3O_3 = CCl_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Durchleiten von Chlor durch eine erwärmte Lösung von Phtalylessigsäure in verdünntem Eisessig (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1556). $C_{10}H_6O_4 + H_2O + 6Cl = C_9H_5Cl_3O_3 + CO_2 + 3HCl$. — Schmelzp.: 144°. Zerfällt durch Alkalien sofort in Chloroform und Phtalsäure $C_8H_6O_4$.

Bromacetylbenzoësäure $C_9H_7BrO_3$. **Anhydrid** (Brommethylenphtalid) $C_9H_5BrO_2 = C_6H_4\langle{C:CHBr \atop CO.O}\rangle$. *Bildung.* Entsteht, neben Oxymethylenphtalid, beim

Erhitzen von 2 Thln. Acetophenoncarbonsäure mit 2 Thln. Brom und 40 Thln. Eisessig auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1010). Das Reaktionsprodukt wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand in warmem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Brommethylenphtalid. Phtalylbromessigsäure $C_{10}H_{15}BrO_4$ zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, in CO_2 und das Anhydrid $C_9H_5BrO_2$ (GABRIEL, *B.* 17, 2525). — Lange, breite Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Eisessig, Benzol, CS_2, $CHCl_3$; unlöslich in Wasser und in kalten wässerigen Alkalien. Wird von alkoholischer Kalilauge zersetzt unter Bildung von KBr. Durch Zink und Essigsäure wird das Brom nicht eliminirt.

Bromid $C_9H_5Br_3O_2 = C_6H_4\langle{}^{CBr.CHBr_2}_{CO.O}\rangle$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Brommethylenphtalid mit Brom und $CHCl_3$ auf 100° (G., M.). — Rhomboëderartige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 117,5—118,5°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Eisessig.

Oxymethylenphtalid $C_9H_6O_3 = C_6H_4.C_2O_2.CH(OH)$ (?). *Darstellung.* Die alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Brommethylenphtalids werden mit Wasser versetzt und das gefällte Oel mit Wasser destillirt. Den nicht flüchtigen, festen Rückstand krystallisirt man aus Alkohol um (G., M.). — Lange, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Sublimirt unter Zersetzung.

Tribromacetylbenzoësäure $C_9H_5Br_3O_3 = CBr_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phtalylessigsäure mit verdünntem Eisessig und Brom (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1555). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt, unter vorherigem Erweichen, bei 159,5—160°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Alkalien in Bromoform und Phtalsäure gespalten. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin.

Phenylmethylacetoxim-o-Carbonsäureanhydrid $C_9H_7NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{CO_2}\rangle N$. Bei zweitägigem Stehen von Acetophenoncarbonsäureester (dargestellt durch Behandeln dieser Säure mit Alkohol und HCl) mit Hydroxylamin, in alkoholischwässeriger Lösung (GABRIEL, *B.* 16, 1995). $C_9H_7O_3.C_2H_5 + NH_3O = C_9H_7NO_2 + C_2H_5.OH + H_2O$. Beim Schmelzen der Verbindung $C_{10}H_7NO_4$ (aus Benzoylessigcarbonsäure $C_{10}H_8O_5$ und NH_3O) oder bei mehrtägigem Stehen einer wässerig-alkoholischen Lösung von Benzoylessigcarbonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin (GABRIEL). $C_{10}H_7NO_4 = CO_2 + C_9H_7NO_2$. — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 157—159°. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Dibromderivat $C_9H_5Br_2NO_2$. *Bildung.* Beim Kochen der Verbindung $C_{10}H_7NO_4$ (aus Benzoylessigcarbonsäure und NH_3O) mit Eisessig und überschüssigem Brom (GABRIEL). — Zackige Schuppen (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 223—223,5°. Aeufserst schwer löslich in siedendem Alkohol, besser in siedendem Eisessig.

9. **p-Acetylbenzoësäure** (Acetophenoncarbonsäure) $CH_3.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Terephtalsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. Oxypropylbenzoësäure $CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_3)_2$ mit 2 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 3 Thln. H_2SO_4 und 5 Thln. H_2O (R. MEYER, *A.* 219, 260). Man löst das Rohprodukt in NH_3 und erhält, durch Verdunsten, zunächst Krystalle von acetylbenzoësaurem Ammoniak. Siehe das Nitril. — Nadeln (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 200°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, ziemlich schwer in Alkohol und Aether. — $Ba.\bar{A}_2 + \frac{1}{4}H_2O$. Grofse, glänzende Blätter. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in heifsem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Amorpher Niederschlag. — $Ag.C_9H_7O_3$. Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_9H_7O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (MEYER). — Kleine Nadel (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 92°. Etwas löslich in kochendem Wasser. In Alkohol und Holzgeist viel leichter löslich als Terephtalsäuremethylester.

Nitril (p-Cyanacetophenon) $C_9H_7NO = CH_3.CO.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus p-Amidoacetophenon $CH_3.CO.C_6H_4.NH_2$ durch Austausch von NH_2 gegen CN (AHRENS, *B.* 20, 2955). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 60—61°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali in NH_3 und p-Acetylbenzoësäure zerlegt. Verbindet sich mit einem Molekül Hydroxylamin.

Hydroxylaminderivat $C_9H_8N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C_6H_4.CN$. *Bildung.* Bei zweitägigem Kochen einer alkoholischen Lösung des Nitrils C_9H_9NO mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natron (AHRENS, *B.* 20, 2956). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 160°. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin.

10. **o-Toluylcarbonsäure** (o-Toluylameisensäure) $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$.

p-Methylisatin $C_9H_7NO_2 = CH_3.C_6H_3.C_2HNO_2$. *Bildung.* p-Methylisatin-p-Toluyl-

imid (s. S. 1064) zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in p-Methylisatin und p-Toluidin (P. MEYER, *B.* 16, 2265). — Glänzende, rothe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 187° (M.); 184° (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 58). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifser Salzsäure. Löst sich in Alkalien mit tiefvioletter Farbe; die Lösung wird beim Erwärmen gelb unter Bildung von methylisatinsaurem Salz. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren p-Methylisatin. Verbindet sich mit Basen unter Wasseraustritt. Liefert mit Vitriolöl und rohem Benzol p-Methylindophenin. Wird von CrO_3 zu o-Amido-m-Toluylcarbonsäure $C_9H_7NO_3$ oxydirt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetylmethylpseudoisatin $C_{11}H_9NO_3$.

p-**Methylnitrosooxindol** $C_9H_8N_2O_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von (1 Mol.) p-Methylisatin, (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (½ Mol.) Soda (MEYER, *B.* 16, 2268). — Lange, durchsichtige, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 225—226°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Kali.

Methylpseudoisatin $C_9H_7NO_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von Methylindol C_9H_7N oder Methylindolcarbonsäure mit einer Lösung von Brom in Natronlauge scheidet sich eine bromhaltige Verbindung aus, welche beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge Methylpseudoisatin liefert (E. FISCHER, HESS, *B.* 17, 564). Man versetzt die Lösung mit Wasser, verdunstet den Alkohol und zerlegt den Rückstand mit HCl. Das ausgeschiedene Methylpseudoisatin wird in Aether gelöst, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand aus Wasser umkrystallisirt. — Rothe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 134°. Mit rohem Benzol und H_2SO_4 liefert es ein Indophenin.

Methylpseudo-o-Tolisatin $C_{10}H_9NO_2 = CH_3.C_6H_3\langle{N(CH_3) \atop CO}\rangle CO$. *Bildung.* Man behandelt eine schwach alkalische Lösung von Methyl-o-Tolindolcarbonsäure (s. u.) mit NaClO und kocht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser (HEGEL, *A.* 232, 221). — Ziegelrothe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 157°.

Methyl-o-Tolindolcarbonsäure $C_{11}H_{11}NO_2$. *Bildung.* Man versetzt eine schwach salzsaure Lösung von Methyl-o-Tolylhydrazin mit Brenztraubensäure, filtrirt das nach einiger Zeit sich ausscheidende Oel ab und erwärmt es mit der 20fachen Menge Phosphorsäure (spec. Gew. = 1,17) auf dem Wasserbade (HEGEL, *A.* 232, 220). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 209—210°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

p-**Aethylmethylpseudoisatin** (Aethylpseudo-p-Tolisatin) $C_{11}H_{11}NO_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen des Aethylderivates des p-Tolyl-p-Methylimesatin (S. 1064) mit koncentrirter Salzsäure (DUISBERG, *B.* 18, 199). $C_{16}H_{13}N_2O.C_2H_5 + H_2O = C_{11}H_{11}NO_2 + C_7H_9N$ (p-Toluidin). Entsteht auch beim Versetzen einer schwach alkalischen Lösung von Aethyl-p-Tolindolcarbonsäure $C_{12}H_{13}NO_2$ mit NaClO und Kochen des gebildeten Niederschlages mit Wasser (HEGEL, *A.* 232, 219). — Blutrothe Nadeln und Prismen (aus Wasser oder Ligroïn). Schmelzp.: 109—110°. Destillirt unzersetzt (?). Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroïn und in heifsem Wasser. Löslich in Natronlauge. Giebt mit rohem Benzol und Vitriolöl die Indopheninreaktion. Lässt sich durch Reduktionsmittel u. s. w. nicht in einen indigoartigen Körper überführen.

Acetylmethylpseudoisatin $C_{11}H_9NO_3$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen des Acetylderivates des p-Tolyl-p-Methylimesatin mit kalter, koncentrirter Salzsäure (DUISBERG, *B.* 18, 197). $C_{18}H_{16}N_2O_2 + H_2O = C_{11}H_9NO_3 + C_7H_9N$ (p-Toluidin). Die ausgeschiedene Verbindung wird wiederholt aus Benzol umkrystallisirt. Aus p-Methylisatin und Essigsäureanhydrid (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 71). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 172°. Schwer löslich in Wasser, absolutem Alkohol, Aether, CS_2 und Ligroïn, leichter in $CHCl_3$ und Benzol. Leicht löslich in kalter Natronlauge, dabei in Acetylmethylisatinsäure übergehend.

Acetylmethylisatinsäure $C_{11}H_{11}NO_4$. *Bildung.* Beim Auflösen von Acetylmethylpseudoisatin in kalter Natronlauge (DUISBERG, *B.* 18, 197). Man fällt die Lösung mit HCl. — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 172° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Aether, CS_2, Benzol und Ligroïn, leichter in heifsem Wasser und Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Eisessig, Acetylmethylpseudoisatin.

Aethylester $C_{13}H_{15}NO_4 = C_{11}H_{10}NO_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Beim Kochen von Acetylpseudoisatin mit wässerigem Alkohol (DUISBERG, *B.* 18, 198). — Fettglänzende Blättchen. Schmelzp.: 78—79°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in anderen Lösungsmitteln.

Ammoniakderivate des p-Methylisatins. p-**Methylimesatin** (p-Methylisatinimid, Diimido-p-Methylisatin) $C_9H_8N_2O = C_9H_7NO.NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von p-Methylisatin-p-Tolylimid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (P. MEYER, *B.* 16, 2264). — Aeufserst feine, seideweiche Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Wird durch Säuren oder Basen nicht in Methylisatin zurück verwandelt.

p-Methylisatinphenylimid $C_{15}H_{12}N_2O = C_9H_7NO.N(C_6H_5)$. *Bildung.* Durch Versetzen einer heifsen Lösung von p-Methylisatin in absolutem Alkohol mit Anilin (P. MEYER, *B.* 16, 2267). — Dicke, gelbrothe, durchsichtige Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 239—240°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Wasser. Wird von HCl leicht in Anilin und Methylisatin gespalten. Mit warmer Natronlauge entsteht p-Methylisatinsäure.

p-Methylisatin-o-Tolylimid $C_{16}H_{14}N_2O = C_9H_7NO.N(C_7H_7)$. *Bildung.* Aus p-Methylisatin und o-Toluidin (MEYER). — Rothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 191°.

p-Methylisatin-p-Tolylimid $C_{16}H_{14}N_2O = C_9H_7NO.N(C_7H_7) = CH_3.C_6H_4.N:C\,.\,C_6H_3.CH_3$ (C und C_6H_3 verbunden durch CO.NH). *Bildung.* Aus p-Methylisatin und p-Toluidin. Beim Digeriren einer alkoholischen Lösung von Dichloressigsäure mit (4 Mol.) p-Toluidin (P. MEYER, *B.* 16, 2262). $2C_7H_9N + C_2H_2Cl_2O_2 = C_{16}H_{14}N_2O + 2HCl + H_2O + H_2$. Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Goldglänzende Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 259° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Wird durch kalte koncentrirte Salzsäure in p-Methylisatin und p-Toluidin gespalten. Auch mit Aethylnitrit entsteht p-Methylisatin (DUISBERG, *B.* 18, 198). Liefert mit alkoholischem NH_3 bei 100° Methylisatinimid.

Aethylderivat $C_{18}H_{18}N_2O = C_{16}H_{13}N_2O.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Methylisatin-p-Tolylimid mit Natriumäthylat und Aethylbromid (DUISBERG, *B.* 18, 198). Man verdunstet die abfiltrirte Lösung, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Grofse, orangerothe Prismen. Schmilzt bei 151—152° zu einer blutrothen Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Eisessig. Wird durch Kochen mit Alkalien nur langsam verändert, aber koncentrirte Salzsäure bewirkt, schon in der Kälte, Zerlegung in Toluidin und Aethyl-p-Methylpseudoisatin $C_{11}H_{11}NO_2$ (S. 1063).

Acetylderivat $C_{18}H_{16}N_2O_2 = C_{16}H_{13}N_2O.C_2H_3O$. *Darstellung.* Man löst p-Methylisatin-p-Tolylimid in viel überschüssigem, heifsem Essigsäureanhydrid, erhitzt noch so lange, bis beim Erkalten keine unveränderte Substanz mehr auskrystallisirt, versetzt dann mit Eiswasser und neutralisirt nahezu mit Na_2CO_3. Das ausgefällte Produkt wird in heifsem Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser versetzt (DUISBERG, *B.* 18, 196). — Hochrothe, stark glänzende Nädelchen. Schmelzp.: 121—122°. Unlöslich in Wasser, Alkalien, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von kalter koncentrirter Salzsäure in p-Toluidin und Acetylmethylpseudoisatin (S. 1063) zerlegt.

p-Methylisatin-m-Brom-p-Tolylimid $C_{16}H_{13}BrN_2O = C_9H_7NO.NC_6H_3Br.CH_3$. *Bildung.* Aus p-Methylisatin und m-Brom-p-Toluidin (MEYER, *B.* 19, 2267). — Ziegelrothe Nadeln und Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 210°.

Acetylmethylisatinamid $C_{11}H_{11}N_2O_3$. *Bildung.* Beim Vermischen von Acetylmethyl(pseudo)isatin mit einer Lösung von NH_3 in absolutem Alkohol (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 72). — Rhombische Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Phenylhydrazinmethylisatin $C_{15}H_{13}N_3O$. *Bildung.* Aus p-Methylisatin und Phenylhydrazin (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 73). — Goldgelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). Sublimirt unzersetzt bei 240°. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und $CHCl_3$.

Diphenylhydrazinmethylisatin $C_{21}H_{19}N_5$ (?). *Bildung.* Aus Acetylmethyl(pseudo)isatin und Phenylhydrazin (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 74). — Gelbe Säulen (aus Alkohol). Schmilzt bei 255° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

p-Tolylamido-p-Methyloxindol $C_{16}H_{16}N_2O = CH_3.C_6H_4.NH.CH.C_6H_3.CH_3$ (?) (CH und C_6H_3 verbunden durch CO.NH). *Bildung.* Beim Vermischen von (1 Mol.) Dichloressigsäure (oder Dibromessigsäure) mit (2 Mol.) p-Toluidin (DUISBERG, *B.* 18, 191). $C_2H_2Cl_2O_2 + 2C_7H_9N = C_{16}H_{16}N_2O + 2HCl + H_2O$. Man wäscht das Produkt mit heifsem Wasser und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus absolutem Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 166 bis 167° zu einer röthlichen Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Unlöslich in wässerigem Kali, löslich in alkoholischem Kali mit tiefblutrother Farbe. Geht durch Oxydationsmittel und schon beim Kochen mit Alkohol an der Luft in p-Methylisatin-p-Tolylimid über. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam wird p-Toluidin abgespalten. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen p-Toluidin und Methylindol C_9H_9N. Liefert ein Nitrosoderivat und ein Diacetylderivat. — $C_{16}H_{16}N_2O.HCl$. Krystallpulver. Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, sehr schwer in koncentrirter Salzsäure.

Nitrosoderivat $C_{16}H_{15}N_3O_2 = C_{16}H_{15}N_2O(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer verdünnten alkoholischen Lösung von Tolylamidomethyloxindol mit überschüssiger Salzsäure und dann mit (1 Mol.) $NaNO_2$ (DUISBERG, *B.* 18, 193). — Kleine, hellgelbe Nädelchen (aus absolutem Alkohol). Schmilzt oberhalb 220° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Ligroïn und Benzol, leichter in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Diacetylderivat $C_{20}H_{20}N_2O_3 = C_{16}H_{14}N_2O(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Tolylamidomethyloxindol mit Essigsäureanhydrid (DUISBERG, *B.* 18, 193). — Seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Weingeist). Schmelzp.: 147°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Eisessig, schwerer in Alkohol und Aether.

11. **Toluylcarbonsäure** (p-Tolylglyoxylsäure) $CH_3.C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Der Isoamylester entsteht beim allmählichen Eintragen von (35 g) Aluminiumchlorid in ein Gemenge von (60 g) Toluol und (50 g) Oxalsäureisoamylesterchlorid (ROSER, *B.* 14, 1750). $C_6H_5.CH_3 + COCl.CO_2.C_5H_{11} = CH_3.C_6H_4.CO.CO_2.C_5H_{11} + HCl$. Bei 6stündigem Behandeln, in der Kälte, von p-Methyltolylketon $CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$ mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz (BUCHKA, IRISH, *B.* 20, 1763). — Grofse, flache Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 95—97° (B., J.). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn (CLAUS, KROSEBERG, *B.* 20, 2049), fast unlöslich in kaltem Wasser. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von Natriumamalgam in eine Säure $C_9H_{10}O_3$ und durch HJ in eine Säure $C_9H_{10}O_2$ umgewandelt. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Wird von $KMnO_4$ zu p-Toluylsäure und Terephtalsäure oxydirt. Versetzt man die Lösung der Säure im Vitriolöl mit Benzol, so färbt sich die Lösung tiefroth und dann blauviolett, durch Verdünnen mit Wasser und Verdunsten des Benzols wird nun ein rothes Pulver gefällt. Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 144° (B., J.). — $Na\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (Cl., Kr.). — $K.\bar{A}$. Perlmutterglänzende Blättchen (B., J.). — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Undeutliche Schuppen (Cl., Kr.). — $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Nadeln (B., J.). Krystallisirt wasserfrei (Cl., Kr.). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. — $Ag.\bar{A}$. Lange Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (R.).

Aethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O_3.C_2H_5$. Flüssig. Schmelzp.: 260—270° (CL., KR.).

Amid $C_9H_9NO_2 = C_9H_7O_2.NH_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160° (CL., KR.).

12. **Benzoylessigsäure** $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Fällen einer Lösung von Phenylpropiolsäureester in Vitriolöl durch Eis (BAEYER, *B.* 15, 2705). $C_9H_5O_2.C_2H_5 + H_2O = C_9H_7O_3.C_2H_5$. Bei 12stündigem Stehen von Dehydrobenzoylessigsäure mit koncentrirtem, alkoholischem Kali, in der Kälte (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 66). $C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O = 2C_9H_8O_3$. Der Aethylester entsteht beim Kochen von Diazoessigsäureäthylester mit Benzaldehyd und Toluol (BUCHNER, CURTIUS, *B.* 18, 2373). $CHN_2.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CHO = C_9H_7O_3.C_2H_5 + N_2$. Beim Behandeln von α-Bromzimmtsäureester mit Vitriolöl, dann mit Wasser (MICHAEL, BROCONE, *B.* 19, 1393). $C_6H_5:CH:CBr.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_9H_7O_3.C_2H_5 + HBr$. Ebenso aus Poly-$\beta$-Bromzimmtsäure und H_2SO_4 (STOCKMEIER, Dissertation, 1883; S. 84). Beim Versetzen von Aethylbenzoat mit (alkoholfreiem) Natriumäthylat und dann mit Aethylacetat und Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade, oder einfacher durch Erhitzen eines Gemisches von Aethylbenzoat und Aethylacetat mit Natrium (CLAISEN, LOWMAN, B. 20, 653). Beim Vermischen von Acetophenon mit Diäthylcarbonat und alkoholfreiem Natriumäthylat (CLAISEN, *B.* 20, 656). $C_6H_5.CO.CH_3 + CO(OC_2H_5)_2 = C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Der Aethylester entsteht beim Erwärmen von salzsaurem Benzoylacetimidoäthyläther mit wässerigem Alkohol (HALLER, *Bl.* 48, 25). $C_6H_5.CO.CH_2.C(NH).OC_2H_5.HCl + H_2O = NH_4Cl + C_9H_7O_3.C_2H_5$. — *Darstellung.* Man lässt Phenylpropiolsäureäthylester 24 Stunden lang mit verdünnter Natronlauge stehen, übersättigt dann bei 0° mit verdünnter H_2SO_4, schüttelt die Lösung mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und trocknet den Rückstand über H_2SO_4 im Vakuum (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2128; PERKIN, *Soc.* 45, 174). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt bei 103—104°, unter Abgabe von CO_2. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und Ligroïn. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Erwärmen mit Alkalien werden Benzoësäure und Acetophenon gebildet. Löst sich in Vitriolöl mit goldgelber Farbe, beim Erwärmen verschwindet die Färbung. Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit verdünnter H_2SO_4 in CO_2 und Acetophenon. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. Etwas löslich in Wasser (PERKIN).

Methylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_9H_7O_3.CH_3$. *Darstellung.* Wie der Aethylester (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 154). — Flüssig. — $Na.C_{10}H_9O_3$. Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser und in heifsem Alkohol. Sehr beständig.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O_3\,C_2H_5$. Flüssig. Siedet fast unzersetzt bei 165 bis 175° bei 20 mm (CLAISEN, LOWMAN). Destillirt, bei raschem Erhitzen, unter geringer Zersetzung bei 265—270°. Riecht nach Acetessigester. Zersetzt sich, bei 7—8 Minuten langem Sieden, in Alkohol und Dehydrobenzoylessigsäure $C_{18}H_{12}O_4$. Kocht man 15 Minuten lang, so entstehen daneben Essigsäure, Acetophenon, ein krystallisirter Körper $(C_9H_6O_2)_3$, der bei 273—275° schmilzt, sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol löst und eine amorphe Säure $(C_9H_6O_2)_x$ bildet, die oberhalb 300° schmilzt und sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht löst, wohl aber in Natron (PERKIN, *Soc.* 47, 280. Beim Stehen mit Aldehydammoniak entweicht NH_3, und es entsteht ein bei 82° schmelzender Körper (Aethylidenbenzoylessigäther $CH_3CH[CH(C_7H_5O).CO_2C_2H_5]_2$?) (ENGELMANN, *A.* 231, 68). Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in CO_2, Alkohol und Acetophenon $CH_3.CO.C_6H_5$. Verbindet sich sehr leicht mit Phenylhydrazin (s. d.) zu Diphenylpyrazolon $C_{15}H_{12}N_2O$. Verhält sich vielfach dem Acetessigester analog. Giebt mit PCl_5 α-Chlorzimmtsäurechlorid $C_6H_5.CH:CCl.COCl$. Bei der Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz des Benzoylessigsäureesters entsteht Dibenzoylbernsteinsäureester $C_{18}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen β-Phenylmilchsäure und ein bei 102° schmelzender Körper $(C_5H_4O)_x$ (PERKIN, *Soc.* 47, 254). — $Na.C_{11}H_{11}O_3$. Fällt beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Aethylesters mit Natriumäthylat krystallinisch nieder (CURTIUS, Dissertation, München 1886. S. 74).

Nitrosoderivat $C_{11}H_{11}NO_4 = C_6H_5.CO.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man versetzt eine unter 0° abgekühlte Lösung des Aethylesters in verdünnter Natronlauge mit $NaNO_2$ und dann mit verdünnter H_2SO_4, macht wieder alkalisch und wiederholt die Operation (BAEYER, PERKIN; PERKIN, *Soc.* 47, 244). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120—121°. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe, bleibt die Lösung längere Zeit stehen, so hält sie Benzoylglykolsäure $C_9H_8O_4$. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Nitril $C_6H_5.CO.CH_2.CN$ s. Acetophenon $C_6H_5.CO.CH_3$.

p-**Nitrobenzoylessigsäure** $C_9H_7NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 15 stündigem Erwärmen von 50 g p-Nitrophenylpropiolsäureäthylester $C_6H_4(NO_2).C:C.CO_2.C_2H_5$ mit 2—3 kg Vitriolöl (von 80—85%) auf 35—40° (W. PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 443). Man giefst die Lösung auf Eis und schüttelt sofort mit Aether aus. Man wäscht die ätherische Lösung mit H_2O, entwässert sie über $CaCl_2$ und dampft ab. Den Rückstand krystallisirt man aus Benzol um. — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 135°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn, schwer in Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv röthlichbraun gefärbt. Zerfällt beim Erhitzen für sich, mit Alkalien, oder mit verdünnter H_2SO_4, in CO_2 und p-Nitroacetophenon. — Die Salze sind unbeständig.

Methylester $C_{10}H_9NO_5 = C_9H_6NO_5.CH_3$. Monokline Prismen (HAUSHOFER, *Soc.* 49, 445). Schmelzp.: 106—107° (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 445). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid bräunlich-violett gefärbt. — $Na.C_{10}H_8NO_5$. Gelbe Krystalle. Unzersetzt löslich in Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{11}NO_5 = C_9H_6NO_5.C_2H_5$. *Darstellung.* Man sättigt ein Gemisch der Säure und überschüssigem, absolutem Alkohol mit Salzsäuregas bei höchstens 20°, giest nach 2 Stunden auf Eis und schüttelt das Gemisch mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit H_2O gewaschen, entwässert, verdunstet und der Rückstand aus wenig kochendem Alkohol umkrystallisirt (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 447). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Monokline Tafeln (aus 1 Thl. Benzol + 2 Thln. Ligroïn) (HAUSHOFER, *Soc.* 49, 447). Schmelzp.: 74—76°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid bräunlich-violett gefärbt. — $Na.C_{11}H_{10}NO_5$. Schmeckt sehr bitter. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Unzersetzt, aber schwer löslich in Wasser.

Nitrosoderivat $C_{11}H_{10}N_2O_6 = C_6H_4(NO_2).CO.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine abgekühlte Lösung von p-Nitrobenzoylessigsäureäthylester in trockenem Aether (P., B., *Soc.* 49, 449). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Leicht löslich in Natronlauge, Alkohol, Aether und Aceton, schwerer in Benzol und Ligroïn.

Cyanbenzoylessigsäure $C_{10}H_7NO_3 = C_6H_5.CO.CH(CN).CO_2H$. **Aethylester** $C_{12}H_{11}NO_3 = C_{10}H_7NO_3.C_2H_5$. *Bildung.* Man verlegt die Lösung von 2,4 g Natrium in 30 g absoluten Alkohols mit 20 g Benzoylessigsäureäthylester und leitet dann CNCl hindurch bis zu neutraler Reaktion der Lösung. Man säuert an und schüttelt mit Aether aus (HALLER, *Bl.* 45, 271). — Durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 37,5°. Löslich in Alkohol, Aether und Soda. Reagirt sauer. Zerfällt beim Kochen mit sehr viel Wasser

in CO_2, Alkohol und Cyanacetophenon. Beim Einleiten von Salzsäugegas in die alkoholische Lösung entstehen Essigäther und Benzoësäureester.

13. **Phenylformylessigsäure** $CHO.CH(C_6H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{12}O_3 = C_9H_7O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht in zwei isomeren Formen, wenn frisch bereitetes, trocknes Natriumäthylat, das in 3 Thln. absoluten Aethers vertheilt ist, mit einem äquivalenten Gemisch von Ameisenester und Phenylessigester vermischt wird (WISLICENUS, *B.* 20, 2931). $H.CO_2.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_9H_7O_3.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Man lässt mehrere Tage stehen, schüttelt dann mit Eiswasser, säuert die erhaltene wässerige Lösung, unter Abkühlen, an und schüttelt mit Aether aus. Dieser ätherische Auszug wird mit Soda neutralisirt und dann im Vakuum verdunstet. Den Rückstand filtrirt man. Hierbei bleibt der β-Ester auf dem Filter; das ölige Filtrat wird im Vakuum destillirt.

a. α-Ester. Flüssig. Siedep.: 144—145° bei 16 mm. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Natronlauge, in Alkohol, Phenylessigsäure und Ameisensäure. Verbindet sich leicht mit 1 Mol. Phenylhydrazin zu der Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O$.

b. β-Ester. Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Verbindet sich langsam mit Phenylhydrazin zu derselben Verbindung, wie der α-Ester. Wird von Natron in Phenylessigsäure und Ameisensäure zerlegt. Wandelt sich, bei gewöhnlicher Temperatur, langsam, rasch beim Schmelzen (bei 69—71°) in den flüssigen α-Ester um.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_3$.

1. **Aethylbenzoylameisensäure** $C_2H_5.C_6H_4.CO.CO_2H$.

p-Aethylisatin $C_{10}H_9NO_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Phenäthyl-p-Aethylimesatin (s. u.) mit Salzsäure (PAUKSCH, *B.* 17, 2805). Die Lösung wird mit NH_3 versetzt. — Lange, rothe Nadeln. Schmelzp.: 137°.

p-Phenäthyl-p-Aethylimesatin $C_{18}H_{18}N_2O$. *Bildung.* Aus p-Amidoäthylbenzol $NH_2.C_6H_4.C_2H_5$ und Dichloressigsäure (PAUKSCH, *B.* 17, 2805). — Krystalle. Wird durch Erhitzen mit HCl zerlegt unter Bildung von p-Aethylisatin.

2. o-**Propioncumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CO_2H$. **Propioncumarin** $C_{10}H_8O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Natriumsalicylaldehyd $C_7H_5O_2.Na$ mit Propionsäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1875, 590). — Rhombische Krystalle (FLETCHER, *Soc.* 39, 446) (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Siedep.: 292,5° (PERKIN, *Soc.* 39, 439). Riecht wie Cumarin. Wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in kalter Kalilauge. Giebt bei starkem Schmelzen mit Aetzkali Salicylsäure; vielleicht entsteht dabei zuvor Propioncumarsäure. Verbindet sich mit Brom zu einer klebrigen Flüssigkeit ($C_{10}H_8O_2.Br_2$?), welche mit Alkalien wieder Propioncumarin erzeugt.

Methyläthersäuren $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$. a. α-Säure. *Bildung.* Der Methylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Natriumpropioncumarin mit Methyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 429). — Monokline Krystalle (aus Alkohol) (FLETCHER, *Soc.* 39, 449). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol, mäfsig leicht in heifsem Ligroïn. Liefert, beim Behandeln mit H_2SO_4 oder PCl_5, Propioncumarin. Zersetzt sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. — Das Baryumsalz ist amorph und in Wasser äufserst leicht löslich.

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.CH_3$. Flüssig. Siedep.: 274—275°; spec. Gew. = 1,1112 bei 15°, = 1,1061 bei 30° (PERKIN). Wandelt sich beim Destilliren nicht um in den Ester der β-Säure.

b. β-Säure. *Bildung.* Aus Salicylaldehydmethyläther, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (PERKIN; vgl. *J.* 1877, 793). — Monokline Krystalle (FLETCHER). Schmelzp.: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger in Ligroïn. Liefert mit PCl_5 das Chlorid $C_{11}H_{11}O_2.Cl$. Wird durch H_2SO_4 polymerisirt (?) — Das Calciumsalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Ba(C_{11}H_{11}O_3)_2$ (bei 150°). Feine Nadeln, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$. Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid der Säure und Holzgeist (PERKIN). — Dickes Oel. Siedep.: 286°; spec. Gew. = 1,1279 bei 15°, = 1,1136 bei 30°.

β-**Aethyläthersäure** $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydäthyläther, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (PERKIN). — Ziemlich grofse Tafeln oder flache Prismen. Schmelzp.: 133°. Leicht löslich in Alkohol. — Das Baryumsalz bildet feine Nadeln, die sich mäfsig leicht in kaltem Wasser lösen.

β-**Brompropioncumarin** $C_{10}H_7BrO_2 = C_6H_3Br.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim Auflösen von Propioncumarin in Brom oder aus Natriumbromsalicylaldehyd $C_7H_4BrO_2.Na$ und

Propionsäureanhydrid (PERKIN). — Lange, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Dibrompropioncumarin $C_{10}H_6Br_2O_2 = C_6H_2Br_2.C_4H_4O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Propioncumarin mit (2 Thln.) Brom und CS_2 auf 150° (PERKIN). — Krystalle. Wird von Kali erst beim Schmelzen angegriffen.

Propioncumarinsulfonsäure $C_{10}H_7O_2(SO_3H)$. *Bildung.* Durch Auflösen von Propioncumarin in rauchender Schwefelsäure (PERKIN). — $Ba(C_{10}H_7SO_5)_2 + xH_2O$. Glänzende Krystalle.

3. **Propion-p-Cumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_3H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154°. Zerfällt beim Sieden in CO_2 und Anethol $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$ (?). — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$.

4. **o-β-Methylcumarsäure** $OH.C_6H_4.C(CH_3):CH.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure β-Methylcumarin $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4\langle{}^{O \quad\quad CO}_{C(CH_3):CH}$ entsteht beim Versetzen eines äquivalenten Gemisches aus Phenol und Acetessigester mit Vitriolöl (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2127). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 125—126°.

5. **Homocumarsäure** $CH_3.C_6H_3(OH).CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Aus (a-)o-Oxy-m-Toluylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (?) (SCHOTTEN, *B.* 11, 787).

6. **p-Propenylsalicylsäure** $CH_2:C(CH_3).C_6H_3(OH).CO_2H$ ($CO_2H:OH:C_3H_5 = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Erwärmen von Oxyisopropylsalicylsäure $OH.C(CH_3)_2.C_6H_3(OH).CO_2H$ mit verdünnter HCl (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3313). Man krystallisirt das Produkt erst aus Alkohol (von 50%) und dann aus CS_2 um. — Feine Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 145—146°. Sublimirt bei 150° unter geringer Zersetzung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in siedendem CS_2. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. Wird von Natriumamalgam in Isooxycuminsäure $C_{10}H_{12}O_3$ umgewandelt. — $Cu(C_{10}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine, grüne Krystalle. Fast unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Fein krystallinischer Niederschlag.

Poly-p-Propenylsalicylsäure $(C_{10}H_{10}O_3)_x$. *Bildung.* Bei ½stündigem Kochen einer wässerigen Lösung von Oxyisopropylsalicylsäure $C_{10}H_{12}O_4$ mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3314). — Schmilzt bei 230° unter Abgabe von CO_2. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in (heifsem) Wasser und CS_2. Ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig, in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blauviolett gefärbt. Wird von Natriumamalgam nicht verändert.

Salze: HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 20, 2391. — $Cu(C_{10}H_9O_3)_2 + 1\frac{1}{4}H_2O$. Schmutziggelber, flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch und grün wird. Unlöslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Unlöslicher Niederschlag.

7. **Phenyl-α-Oxycrotonsäure** $C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Durch 50 bis 60stündiges Kochen von 1 Thl. Zimmtaldehyd mit 100—150 Thln. Wasser, 5—6 Thln. Blausäure (von 12%) und 7—8 Thln. koncentrirter Salzsäure (MATSMOTO, *B.* 8, 1145). Wird leichter und in gröfserer Menge erhalten durch Kochen des entsprechenden Nitrils (Zimmtaldehydhydrocyanid) mit verdünnter Salzsäure (PEINE, *B.* 17, 2114). — Nadeln. Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Ba(C_{10}H_9O_3)_2 + xH_2O$. Krystalle. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem (Trennung der Phenyloxycrotonsäure von der Zimmtsäure).

Methylester $C_{11}H_{12}O_3 = C_{10}H_9O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (PEINE, *B.* 17, 2115). — Hellgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 290°.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_9O_3.C_2H_5$. Hellgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 295° (PEINE, *B.* 17, 2115).

Nitril (Zimmtaldehydhydrocyanid) $C_{10}H_9NO = C_6H_5.CH:CH.CH(OH).CN$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von Zimmtöl mit absoluter Blausäure (PINNER, *B.* 17, 2010). Beim Eintröpfeln von konc. HCl auf ein Gemenge von (etwas mehr als 1 Mol.) KCN und Zimmtaldehyd, gelöst in wenig Aether (PEINE, *B.* 17, 2113). Der gebildete Niederschlag wird mit Aether gewaschen, in warmem Benzol gelöst und aus der Lösung durch Ligroïn gefällt. — Krystallkörner. Schmelzp.: 80—81° (PINNER); 75° (PEINE). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether und $CHCl_3$, sehr wenig in Ligroïn. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter HCl, in NH_3 und Phenyl-α-Oxycrotonsäure.

Phenylvinyloxäthenylamidoxim $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH(OH).C(NH_2):N.OH$. *Bildung.* Entsteht, neben Zimmtaldoxim, bei 12stündigem Stehen bei 7° von

Zimmtaldehydhydrocyanid mit $NH_3O.HCl$, Na_2CO_3 und wässerigem Alkohol (Bornemann, *B.* 19, 1513). Man läfst den Alkohol an der Luft verdunsten und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether. — Kleine Blättchen oder dicke Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Fängt bei 136° an sich zu zersetzen und zerfliefst bei 141° zu einer schwarzen Masse. Löslich in Alkohol.

Phenylcrotonnitrilharnstoff $C_{11}H_{11}N_3O = C_6H_5.CH:CH.CH(CN).NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei langsamem Erhitzen auf 96° von 1 Mol. Zimmtaldehydhydrocyanid mit 1 Mol. Harnstoff (Pinner, Lifschütz, *B.* 20, 2353). Sobald die Masse ganz erstarrt ist, wird sie aus Alkohol umkrystallisirt. — Grofse Nadeln. Schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Löst sich, unter Zersetzung, bei längerem Kochen mit Wasser. Wird durch Kochen mit verdünnter HCl in Styryl-m-Pyrazolon umgewandelt.

Styryl-m-Pyrazolon $C_{11}H_{10}N_2O_2 = C_6H_5.CH:CH.CH\langle{CO.NH \atop NH.CO}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Phenylcrotonnitrilharnstoff mit 60—80 Thl. verdünnter HCl (Pinner, Lifschütz, *B.* 20, 2353). — Glänzende Blättchen. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in koncentrirter Natronlauge, wird aber daraus durch Säuren nicht wieder gefällt. Schmilzt bei 171—172° und wandelt sich dabei in eine isomere Verbindung um. Auch beim Erwärmen mit alkalihaltigem Wasser entsteht eine isomere Verbindung.

Die beim Schmelzen entstehende isomere Verbindung schmilzt bei 194—195°, löst sich leicht in verdünnten Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Erhitzt man die bei 171—172° schmelzende Verbindung 1 Minute lang mit Wasser und einigen Tropfen NaOH zum Kochen, so wird, durch Essigsäure, eine isomere Verbindung gefällt, die bei 190° erweicht, bei 198° schmilzt und in Alkohol sich schwerer löst als die Stammsubstanz.

8. o-**Propiophenoncarbonsäure** $CH_3.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Phtalylpropionsäure zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Alkali, in CO_2 und Propiophenoncarbonsäure (Gabriel, Michael, *B.* 11, 1014). $C_{11}H_8O_4 + H_2O = CO_2 + C_{10}H_{10}O_3$. Siehe das Anhydrid (s. u.). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 91—92°. — $Ag.C_{10}H_9O_3$. Ziemlich in Wasser lösliche, lange, feine Nadeln.

Anhydrid (Phtaläthyliden, Aethylidenphtalid) $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4\langle{C:CH.CH_3 \atop CO>O}$. *Bildung.* Beim Destilliren des Anhydrides der β-Benzoylpropion-o-Carbonsäure (Roser, *B.* 18, 3117). $C_{11}H_8O_4 = C_{10}H_8O_2 + CO_2$. Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Bernsteinsäure und Natriumacetat auf 250—260° (Gabriel, *B.* 19, 838). — Kleine, glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 67—69° (R.); 63—64° (G.). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol. Geht beim Kochen mit Alkalien in Propiophenoncarbonsäure über. Nimmt direkt N_2O_4 auf.

Dinitrür $C_{10}H_8N_2O_6 = C_6H_4\langle{C(NO_2).CH(NO_2).CH_3 \atop CO>O}$. *Bildung.* Beim Einleiten von NO_2 in die Lösung von 1 Thl. Phtaläthyliden in 5 Thln. Benzol (Gabriel, *B.* 19, 839). Man verdunstet das Benzol und fällt den Rückstand mit dem 3fachen Volumen Alkohol. — Kleine, wasserhelle Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°

Amid $C_{10}H_{11}NO_2 = C_2H_5.CO.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Anhydrid und alkoholischem NH_3 bei 100° (Gabriel, *B.* 19, 840). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 159°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in kaltem Benzol, CS_2 und $CHCl_3$, fast unlöslich in Ligroïn.

9. o-**Xylylglyoxylsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Methyl-o-Xylylketon $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_3$ mit einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz, in der Kälte (Buchka, Irish, *B.* 20, 1766). — Schmelzp.: 92°. — $Ba.\bar{A}_2$. Feine Nadeln.

10. p-**Xylylglyoxylsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$ ($CO:CH_3:CH_3 = 1:2:5$). *Bildung.* Bei einstündigem Schütteln von 15 g Methyl-p-Xylylketon $CH_3.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit der Lösung von 31,6 g $KMnO_4$ in 3—4 l Wasser (Claus, Wollner, *B.* 18, 1859). — Wird aus den Salzen, durch Säuren, als ein Oel gefällt, das im Exsiccator langsam strahlig-krystallinisch erstarrt. Zerfliefst an der Luft. Schmelzp.: 70—80°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt oberhalb 200° in CO_2 und p-Dimethylbenzaldehyd $(CH_3)_2.C_6H_3.COH$. Wird von verdünnter HNO_3 zu p-Dimethyl-Benzoësäure oxydirt. — Die Alkalisalze zersetzen sich leicht beim Erwärmen. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

11. **Methylbenzoylessigsäure** $C_6H_5.CO.CH(CH_3)CO_2H$. **Aethylester** $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_9O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Man versetzt allmählich und unter Kühlung die Lösung von 11 g Natrium in 120 g absolutem Alkohol mit einem Gemisch aus 80 g CH_3J und 90 g Benzoylessigsäureäthylester und erhitzt das Ganze 3 Stunden lang auf 100° (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 156). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 226—227° bei 225 mm; 235° bei 300 mm. Liefert mit PCl_5 α-Methyl-β-Chlorzimmtsäureester $C_6H_5.CCl:C(CH_3).CO_2:C_2H_5$.

12. **β-Benzoylpropionsäure** $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Bernsteinsäureanhydrid und Benzol mit Chloraluminium (BURCKER, *A. ch.* [5] 26, 435). $C_4H_4O_3 + C_6H_6 = C_{10}H_{10}O_3$. Bei der Reduktion von Benzoylakrylsäure (PECHMANN, *B.* 15, 889). Benzoylbernsteinsäurediäthylester zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Benzoylpropionsäure, CO_2 und Alkohol (PERKIN, *Soc.* 47, 245). $C_7H_5O.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = C_{10}H_{10}O_3 + CO_2 + 2C_2H_5.OH$. β-Benzoylisobernsteinsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2H)_2$ zerfällt beim Erwärmen glatt in CO_2 und β-Benzoylpropionsäure (KUES, PAAL, *B.* 18, 3325). Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Benzol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1375). — *Darstellung.* Man lässt ein Gemenge von 10 Thln. Benzol, 1 Thl. Bernsteinsäureanhydrid und 1½ Thln. Chloraluminium 4 Tage lang in der Kälte stehen, trägt es dann allmählich in viel Wasser ein, schüttelt und setzt von Zeit zu Zeit etwas HCl hinzu. Die Benzollösung wird abgehoben, wiederholt mit kleinen Mengen Kalilauge geschüttelt und die alkalische Lösung mit HCl gefällt. Die ausgeschiedene Säure reinigt man durch Umkrystallisiren aus Aether und dann aus Wasser (BURCKER). — Krystallisirt aus Wasser mit $1H_2O$ in orthorhombischen Prismen. Schmelzp.: 116° (B.); die geschmolzene Substanz färbt sich bei weiterem Erhitzen orangegelb. Destillirt theilweise unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol; krystallisirt aus diesen Lösungen in wasserfreien Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Wasser von 70°. Zerfällt beim Behandeln mit CrO_3 oder HNO_3 und beim Schmelzen mit Kali in Propionsäure und Benzoësäure. Liefert mit P_2S_3 (oder P_2S_5) 1,2-Phenylthiophen $C_6H_5.C_4H_3S$. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein in Blättern krystallisirendes, gemischtes Säureanhydrid (P.). Wird von Zinkstaub und Essigsäure in bei 165° schmelzende Krystalle übergeführt, die unzersetzt flüchtig sind. Mit Natriumamalgam entsteht Phenyloxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3$. Die Alkalisalze sind amorph, sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Orthorhombische, prismatische Nadeln (B.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Warzen. Löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (B.). — $Co.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, rothe Krystallwarzen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (B.). — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, der beim Erhitzen mit viel Wasser schmilzt, sich dann löst und beim Erkalten in federbartartigen Nadeln auskrystallisirt. Färbt sich rasch am Lichte.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_3 = C_{10}H_9O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (BURCKER). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 30—32°; Siedep.: 160°.

Benzoyldibrompropionsäure $C_{10}H_8Br_2O_3$ s. S. 1077.

13. **Phenylacetessigsäure** $CH_3.CO.CH(C_6H_5).CO_2H$. **op-Dinitrophenylacetessigsäure** $C_{10}H_8N_2O_7 = C_2H_3O.CH[C_6H_3(NO_2)_2].CO_2H$. *Bildung.* Der Aethyester entsteht beim Behandeln von Natriumacetessigäther mit Bromdinitrobenzol ($Br:NO_2:NO_2 = 1:2:4$) (HECKMANN, *A.* 220, 131).

Aethylester $C_{12}H_{12}N_2O_7 = C_{10}H_7N_2O_7.C_2H_5$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von (1 At.) Natrium in der 10fachen Menge absoluten Alkohols mit (1 Mol.) Acetessigester und dann mit ($1\frac{1}{10}$ Mol.) Bromdinitrobenzol, gelöst in möglichst wenig warmem, absolutem Alkohol und lässt 6—7 Tage lang bei 20—25° stehen. Dann fällt man die Lösung mit Wasser, löst den erhaltenen Niederschlag in kalter, verdünnter Kalilauge, filtrirt die Lösung rasch und fällt durch eine Säure. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (H.). — Bernsteingelbe Blättchen (aus Alkohol); dicke Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in kalter verdünnter Kalilauge. Zerfällt, beim Kochen mit Schwefelsäure (von 10%), in Alkohol, Dinitrophenylessigsäure und Essigsäure. Bei 3stündigem Kochen mit alkoholischem Kali (von 20%) entstehen KNO_2, NH_3 und die Säure $C_{21}H_{14}N_3O_{10}$, die ein in Wasser unlösliches, schwarzes Pulver darstellt, und deren Silbersalz, beim Erhitzen, heftig explodirt. Kocht man 5—6 Stunden lang, mit ganz koncentrirtem, alkoholischem Kali, so entsteht die schwarze Säure $C_{48}H_{32}N_6O_{19}$, deren Silbersalz $Ag_3.C_{48}H_{29}N_6O_{19}$ beim Erhitzen nicht explodirt.

14. **p-Aldehydhydrozimmtsäure** $CHO.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Dibromaldehydhydrozimmtsäure** $C_{10}H_8Br_2O_3 = CHO.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Aldehydzimmtsäure $C_{10}H_8O_3$ und Brom (W. LÖW, *A.* 231, 376). — Prismen (aus Holzgeist).

Schmilzt bei 176° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

15. op-**Dimethylbenzoylameisensäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CO_2H.(CO:CH_3:CH_3 = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Ketons $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_3$ durch $KMnO_4$, in der Kälte (CLAUS, *B.* 19, 231). — Flüssig; erstarrt bei längerem Stehen im Exsiccator krystallinisch und schmilzt dann bei 85°. Zerfällt bei 200° in CO_2 und den Aldehyd der Xylylsäure. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag. Krystallisirt aus heißem Wasser in kleinen Nadeln.

16. **Trichloräthylenphenylenglykolsäure** (Trichloroxyhydrindonaphtencarbonsäure) $C_{10}H_7Cl_3O_3 = C_6H_4\langle{}^{C(OH).CO_2H}_{CHCl..CCl_2}$. *Bildung.* Beim Auflösen von Trichlordiketohydronaphtalin in kalter, verdünnter Natronlauge oder in erwärmter Sodalösung (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* 20, 2894). $C_6H_4\langle{}^{CO\ .\ CO}_{CHCl.CCl_2} + H_2O = C_{10}H_7Cl_3O_3$. — Flüssig. Wird von CrO_3 zu dem Keton $C_9H_5Cl_3O$ oxydirt.

Methylester $C_{11}H_9Cl_3O_3 = C_{10}H_6Cl_3O_3.CH_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (Z., FR.). — Glänzende, monokline Krystalle. Schmelzp.: 150°. Liefert mit Acetylchlorid ein bei 114—116° schmelzendes **Acetylderivat.**

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_3$.

1. o-**Butyrcumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Einkochen und schließlichem Schmelzen von Butyrcumarin (s. u.) mit Kalilauge (PERKIN, *A.* 150, 84). — Flache Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 174°. Schwer löslich in Wasser uud Chloroform (Trennung von Butyrcumarin); äußerst löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $Ag.C_{11}H_{11}O_3$. Blassgelber Niederchlag, der bald fast weiß und krystallinisch wird.

Anhydrid (Butyrcumarin) $C_{11}H_{10}O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Natriumsalicylaldehyd mit Buttersäureanhydrid (PERKIN, *A.* 147, 233). Entsteht auch beim Kochen von Butyrylsalicylaldehyd mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid (PERKIN, A. 150, 84). — Monokline Krystalle (FLETCHER, *Soc.* 39, 447). Schmelzp.: 70—71°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 299° (PERKIN, *Soc.* 39, 439). Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Aether. Riecht wie Cumarin. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

Butyrcumarmethyläthersäuren $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$. a. α-Säure. *Bildung.* Der Methyläther entsteht beim Behandeln von Natriumbutyrcumarin mit Methyljodid (PERKIN, *Soc.* 39, 435). — Durchsichtige, monokline Krystalle (aus Alkohol) (FLETCHER, *Soc.* 39, 451). Schmelzp.: 88°. Mäßig löslich in kochendem Ligroïn, sehr leicht in Alkohol. Liefert mit H_2SO_4 oder mit PCl_5 Butyrcumarin. — Das Baryumsalz ist sehr löslich in Wasser. — Das Silbersalz ist ein Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

Methylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.CH_3$. Dickes Oel. Siedep.; 282°; spec. Gew. = 1,1044 bei 15°, = 1,0882 bei 30° (PERKIN). Liefert mit H_2SO_4 Butyrcumarin.

b. β-Säure. Beim Erhitzen von Salicylaldehydmethyläther mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 793). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Ligroïn. — Das Baryumsalz ist in Wasser weniger löslich als das Salz der α-Säure. Das Silbersalz ist durchaus amorph (P., *Soc.* 39, 437).

Methylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid der Säure und Holzgeist (PERKIN). — Dickes Oel. Siedep.: 292°; spec. Gew. = 1,1100 bei 15°, 1,1008 bei 30°.

2. p-**Butyrcumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_4H_6.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumbutyrat und Buttersäureanhydrid (PERKIN, *J.* 1877, 792). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 123—124°.

3. $\beta\beta$-**Dimethylcumarsäure** $CH_3.C_6H_3(OH).C(CH_3):CH.CO_2H(C:OH:CH_3 = 1:2:5)$. Das **Anhydrid** (Dimethylcumarin) $C_{11}H_{10}O_2$ dieser Säure entsteht aus p-Kresol, Acetessigester und Vitriolöl (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2127). — Das Anhydrid bildet lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 148° (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2188).

Bromdimethylcumarin $C_{11}H_9BrO_2 = CH_3.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):CBr\\O\ ——\ CO\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von Dimethylcumarin in CS_2 mit Brom (HANTZSCH, LANG, *B.* 19, 1299). — Krystalle. Schwer löslich in Alkohol. Liefert mit alkoholischem Kali Dimethylcumarilsäure $C_{11}H_{10}O_3$.

4. **Benzylacetessigsäure** $CH_3.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester $C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$ entsteht bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumacetessigester (EHRLICH, *A.* 187, 12). — *Darstellung.* Wie Aethylacetessigester $C_6H_9O_3.C_2H_5$ (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 179). — Die freie Säure ist ein stark sauer reagirendes, aromatisch riechendes Oel. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in CO_2 und Benzylaceton $CH_3.CO.CH_2(C_7H_7)$ (CERESOLE, *B.* 15, 1875). — Das Baryumsalz ist in Wasser löslich. Es reducirt, in der Wärme, Silberlösung. Mit Eisenchlorid giebt es einen braunen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Salpetrige Säure liefert damit Nitrosobenzylaceton.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 276°; spec. Gew. = 1,036 bei 15,5° 16,5° (C., B.). Wird durch sehr koncentrirte, alkoholische Kalilauge in Weingeist, CO_2 und das Keton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_5$ zerlegt. Mit Natriumamalgam (und wässerigem Alkohol) entsteht Benzyloxybuttersäure $C_{11}H_{14}O_3$. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Methylindonaphtencarbonsäure $C_{11}H_{10}O_2$ gebildet.

Chlorbenzylacetessigester $C_{13}H_{15}ClO_3$ s. Benzalacetessigester $C_{11}H_9O_3.C_2H_5$ S. 1080.

Dibrombenzylacetessigester $C_{13}H_{14}Br_2O_3$ s. Benzalacetessigester $C_{11}H_9O_3.C_2H_5$ S. 1080.

5. **om-Dimethylbenzoylessigsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Xylylcarbonsäure, beim allmählichen Eintragen einer Lösung von 31,6 g $KMnO_4$ in ein Gemisch aus 16 g Aethyl-p-Xylylketon $C_2H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ und 4 l H_2O (CLAUS, FICKERT, *B.* 19, 3183). Man säuert die filtrirte Lösung mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangenen Säuren werden an Baryt gebunden. Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst das Salz der Dimethylbenzoylessigsäure. — Grofse Nadeln (aus $CHCl_3$ + Ligroïn). Schmelzp.: 132°. Wenig löslich in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Krusten. Leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Grofse, glasglänzende Säulen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

6. **Aethylbenzoylessigsäure** $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht durch Vermischen, unter Abkühlen, von 10 g Benzoylessigester mit der Lösung von 1,2 g Natrium in absolutem Alkohol, Zusatz von 10 g Aethyljodid und Kochen (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2130; PERKIN, *Soc.* 45, 179). Der gebildete Aethylester bleibt einige Tage mit alkoholischem Kali stehen, dann wird mit Wasser verdünnt, mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die in den Aether übergegangene freie Säure wird abgepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 112—115° unter geringer Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Der Aethylester zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter alkoholischer Kalilauge, in Benzoësäure, Alkohol und Buttersäure und beim Kochen mit verdünntem, alkoholischem Kali in CO_2, Alkohol und Propylphenylketon $C_3H_7.CO.C_6H_5$.

Aethylester $C_{13}H_{16}O_3 = C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 210—211° bei 90 mm; 223—224° bei 150 mm; 231—232° bei 225° (PERKIN, *Soc.* 47, 241).

Aethyl-p-Nitrobenzoylessigsäure $C_{11}H_{11}NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.CH(C_2H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{13}H_{15}NO_5 = C_{11}H_{10}NO_5.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen des Natriumsalzes des p-Nitrobenzoylessigsäureäthylesters mit Aethyljodid und etwas Alkohol auf 100° (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 450). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 39—40°. Selbst sehr verdünnte Kalilauge bewirkt sofort Zerlegung bis zu p-Nitrobenzoësäure. Mit Jod entsteht Dinitrodibenzoylbernsteinsäurediäthylester $C_{18}H_{10}(NO_2)_2O_6(C_2H_5)_2$. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

7. **Phenylacetpropionsäure** (α-Phenyllävulinsäure) $CH_3.CO.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenylacetbernsteinsäureester mit verdünnter H_2SO_4 (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 72). $C_{12}H_{12}O_5 = C_{11}H_{12}O_3 + CO_2$. — Büschelförmig vereinigte Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 126° Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von Natriumamalgam in die Säure $C_{11}H_{14}O_3$ umgewandelt. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit P_2S_3 oder P_2S_5 entsteht 1-2,4-Methylphenylthiophen $CH_3.C_4H_2S.C_6H_5$. — Das charakteristische Zinksalz krystallisirt in langen Nadeln.

8. **p-Toluyl-β-Propionsäure** $CH_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus p-Toluol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127°.

9. **Isobutyrylbenzoësäure** (Benzoylisopropyl-o-Carbonsäure) $(CH_3)_2.CH.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Pthalylisopropyliden (s. u.) mit Kalilauge und etwas Alkohol (ROSER, *B.* 17, 2777). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 120—121°. Liefert mit Natriumamalgam das Anhydrid $C_{11}H_{12}O_2$ einer Säure $C_{11}H_{14}O_3$.

Anhydrid (Phtalylisopropyliden) $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C:C(CH_3)_2}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 3 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Brenzweinsäure und 1 Thl. Natriumacetat auf 240—250° (ROSER, *B.* 17, 2776). $C_8H_4O_3 + C_5H_8O_4 = C_{11}H_{10}O_2 + 2CO_2 + H_2O$. Man kocht das Produkt mit Wasser aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 96°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht in Alkohol. Geht durch Kochen mit Kalilauge in Isobutyrylbenzoësäure über.

10. **Benzylaceton-o-Carbonsäure** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei halbstündigem Kochen von je 1 g Benzylacetessigester-o-Carbonsäure mit 100 ccm kaltgesättigtem Barytwasser (BÜLOW, *A.* 236, 192). $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_{11}H_{12}O_3 + C_2H_5.OH + CO_2$. — Feine, leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.: 114°.

5. Säuren $C_{12}H_{14}O_3$.

1. **Valeriancumarsäure** $OH.C_6H_4.C_5H_8.CO_2H$. **Valeriancumarin** $C_{12}H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Natriumsalicylaldehyd mit Valeriansäureanhydrid (PERKIN, *A.* 147, 235). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 301°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure.

2. **o-Oxycumenylakrylsäure** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(OH).CH:CH.CO_2H$ $(C_2H_2.CO_2H : OH : C_3H_7 = 1:2:4)$. *Bildung.* Aus o-Amidocumenylakrylsäure und salpetriger Säure (WIDMAN, *B.* 19, 268). — Schiefe Tafeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 176°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol.

3. **m-Oxycumenylakrylsäure** $(CH_3)_2.CH.C_6H_3(OH).CH:CH.CO_2H$ $(C_2H_2.CO_2H : OH : C_3H_7 = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Amidocumenylakrylsäure mit salpetriger Säure (WIDMAN, *B.* 19, 417). — Platte Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 205—206°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

4. **Methylpropylbenzoylameisensäure** $CH_3.C_6H_3(C_3H_7).CO.CO_2H$ $(CO : CH_3 : C_3H_7 = 1:2:5)$. *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Ketons $(CH_3,C_3H_7)C_6H_3.CO.CH_3$ mit $KMnO_4$, in der Kälte (CLAUS, *B.* 19, 233). — Dickflüssiges Oel, das im Exsiccator allmählich fest wird. Zerfällt leicht in CO_2 und den Aldehyd $C_{11}H_{14}O$. Wird von verdünnter HNO_3 in die Säure $CH_3.C_6H_4(CO_2H)_2$ übergeführt.

5. **a-Tetramethylphenylglyoxylsäure** $(CH_3)_4.C_6H_4CO.CO_2H$ $(CO : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:3:4:6)$. *Bildung.* Beim Behandeln des entsprechenden Ketons $CH_3.CO.C_6H(CH_3)_4$ mit $KMnO_4$, in der Kälte (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3099). — Hellgelbes Oel. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Undeutliche Krusten. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Körner. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine Warzen. — $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Kleine, hellgrüne Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

6. **s-Tetramethylphenylglyoxylsäure** $(CH_3)_4.C_6H.CO.CO_2H$ $(CO : CH_3 : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1:2:3:5:6)$. *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Ketons $CH_3.CO.C_6H(CH_3)_4$ mit $KMnO_4$ in der Kälte (CLAUS, FOECKING, *B.* 20, 3102). — Kleine, perlmutterglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. — $K.\bar{A} + 5H_2O$. Krystallinisch. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 9H_2O$. Undeutliche Warzen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Warzen. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

7. **Propylbenzoylessigsäure** $C_6H_5.CO.CH(C_3H_7).CO_2H$. **Aethylester** $C_{14}H_{18}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzoylessigsäureäthylester, Natriumäthylat und Propyljodid bei 100° (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 160). — Flüssig. Siedep.: 238—239° bei 225 mm; 250—252° bei 300 mm. Liefert mit PCl_5 α-Propyl-β-Chlorzimmtsäureester $C_6H_5.CCl : C(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$.

8. **Isopropylbenzoylessigsäure** $C_6H_5.CO.CH(C_3H_7).CO_2H$. **Aethylester** $C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzoylessigsäureäthylester, $C_2H_5O.Na$ und Isopropyljodid (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 164). — Flüssig. Siedep.: 236—237° bei 225 mm.

9. **op-Dimethylbenzoyl-p-Propionsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ $(CO : CH_3 : CH_3 = 1:2:4)$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus m-Xylol, Succinylchlorid,

CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1376). — Nadeln. Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig. — Na.Ā + 4 H_2O. Feine Nadeln. — K.Ā + 4 H_2O. Krusten. Leicht löslich in Wasser. — Ba.A_2 + 3 H_2O. Kurze Nadeln. — Pb.$Ā_2$. Pulveriger Niederschlag. Kaum löslich in Wasser. — Ag.Ā. Kleinkrystallinischer Niederschlag.

10. p-**Xylyl-γ-Ketoncarbonsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ ($CO : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus p-Xylol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Nadeln. Schmelzp.: 84°.

11. **Methylbenzylacetessigsäure** $CH_3.CO.C(CH_3)(C_6H_5.CH_2).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester $C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$ bildet sich, wenn Benzylacetessigester mit Natriumäthylat und dann mit Methyljodid versetzt wird, oder aus Natriummethylacetessigester und Benzylchlorid (BISCHOFF, CONRAD, *A.* 204, 180).

Aethylester $C_{14}H_{18}O_3 = C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$. Flüssig. Siedep.: 287°; spec. Gew. = 1,046 bei 23° 17,5°. Zerfällt, beim Erhitzen mit höchst koncentrirter Kalilauge, in Weingeist, Essigsäure und Methylbenzylessigsäure $C_{10}H_{12}O_2$.

6. Säuren $C_{13}H_{16}O_3$.

1. o-**Methyl-p-Propylcumarinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CH:CH.CO_2H$ ($CH : CH_3 : C_3H_7 : OH$ = 1 : 2 : 5 : 6). *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Thymol und Aepfelsäure mit Vitriolöl (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 1647). Man gießt das Produkt in Wasser, übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand destillirt, das Destillat, durch Abkühlen, zum Erstarren gebracht, dann abgepresst und aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt.

Anhydrid $C_{13}H_{14}O_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 53°; Siedep.: 220—230°. Riecht nach Thymol und Cumarin. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig.

2. p-**Thymoakrylsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CH:CH.CO_2H$ ($CH : CH_3 : OH : C_3H_7$ = 1 : 2 : 4 : 5). Das Acetat dieser Säure entsteht bei 5stündigem Sieden eines Gemenges von 2 Thln. p-Thymotinaldehyd $OH.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).CHO$, 1 Thl. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid (KOTEK, *B.* 16, 2104). — Mikroskopische Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 280°.

Methyläthersäure $C_{14}H_{18}O_3 = CH_3O.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7).C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus dem Methyläther des p-Thymotinaldehyds mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (KOTEK). — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

3. **Aethylbenzylacetessigsäure** $CH_3.CO.C(C_2H_5)(C_6H_5.CH_2).CO_2H$. **Aethylester** $C_{13}H_{15}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzylacetessigester, Natriumäthylat und Aethyljodid (CONRAD, *B.* 11, 1057). — Siedep.: 295—298°.

4. **Diäthylbenzoylessigsäure** $C_6H_5.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln der Natriumverbindung des Aethylbenzoylessigesters $C_6H_5.CO.C(C_2H_5)Na.CO_2.C_2H_5$ mit Aethyljodid (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2131). — Diäthylbenzoylessigsäure ist eine krystallinische Masse. Schmelzp.: 128—130°. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünntem, alkoholischem Kali in CO_2 und Diäthylacetophenon $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5)_2$.

5. **Isobutylbenzoylessigsäure** $C_6H_5.CO.CH(C_4H_9).CO_2H$. **Aethylester** $C_{15}H_{20}O_3 = C_{13}H_{15}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzoylessigsäureäthylester, $C_2H_5O.Na$ und Isobutyljodid (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 165). — Flüssig. Siedep.: 246—247° bei 225 mm.

6. **Pseudocumyl-γ-Ketoncarbonsäure** $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ ($CO : CH_3 : CH_3 : CH_3$ = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Pseudocumol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 105°.

7. Cymyl-γ-Ketoncarbonsäure $C_{14}H_{18}O_3 = CH_3.C_6H_3(C_3H_7).CO.CH_2.CH_2.CO_2H$.

Bildung. Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Cymol, Succinylchlorid, CS_2 und $AlCl_3$ (CLAUS, *B.* 20, 1378). — Dickflüssig. — Pb.$Ā_2$.

8. Säuren $C_{15}H_{20}O_3$.

1. **Pipitzahoïnsäure** (Perezon). *Vorkommen.* In der Wurzel (Radix pereziae) von Dumerilia Humboldtia, *Lessing* (Trixis pipitzahuac, *Schaffner*) (Mexico), die als Purgirmittel verwendet wird (WELD, *A.* 95, 188 und *J.* 1855, 492). Wird aus der Wurzel durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen. — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol); schief-rhom-

bische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 103—104° (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 96). Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwerer in kaltem Ligroïn oder Eisessig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird durch SO_2 reducirt. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf und liefert ein unbeständiges, leicht lösliches Additionsprodukt (A., L.). Verbindet sich direkt mit Basen, z. B. mit Anilin zu Anilidopipitzahoïnsäure $C_{15}H_{19}O_3.NH.C_6H_5$; dieselbe wird durch Erwärmen mit Alkohol und etwas H_2SO_4 in Anilin und Oxypipitzahoïnsäure zerlegt. Löst sich in Alkalien mit intensiver Purpurfarbe. — Salze: WEHL. — Das Baryumsalz ist dunkel-purpurfarbig und in Wasser sehr wenig löslich. Aus den Salzen der Alkalien und Erden wird durch CO_2 die freie Säure abgeschieden. — $Pb.C_{15}H_{18}O_3$. — $Cu(C_{15}H_{19}O_3)_2$. Dunkelgrünlichblau, amorph. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. — $Ag.C_{15}H_{19}O_3$. Dunkel-purpurfarbiger, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol (A., L.).

Aethyläther $C_{17}H_{24}O_3 = C_{15}H_{19}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5Br (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 98). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°.

Acetylderivat $C_{17}H_{22}O_4 = C_2H_3O_2.C_{15}H_{19}O_2$. *Bildung.* Aus 1 Thl. Pipitzahoïnsäure und 2 Thln. Essigsäureanhydrid bei 100° (ANSCHÜTZ, LEATHER). — Grofse, trimetrische Krystalle (HINTZE, *A.* 237, 98). Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Perezonoxim (Amidopipitzahoïnsäure) $C_{15}H_{21}NO_3 = OH.C_{15}H_{18}(NH_2).O_2$. *Bildung.* Beim Versetzen der alkoholischen Lösung von 1 Thl. Perezon mit 1 Thl. salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Kali (MYLIUS, *B.* 18, 938). Beim Erhitzen von Anilidopipitzahoïnsäure mit alkoholischem NH_3 auf 100° (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 106). $C_{21}H_{25}NO_3 + NH_3 = C_6H_5.NH_2 + C_{15}H_{21}NO_3$. — Braune, flache Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 153—154°. Sublimirt leicht. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; in Alkalien mit blauer Farbe; die Lösungen in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol sind purpurroth. Wird durch koncentrirte Salzsäure in NH_3 und Oxyperezon $C_{15}H_{20}O_4$ zerlegt.

Methylamidoperezon $C_{16}H_{23}NO_3 = C_{15}H_{19}O_3.NH.CH_3$. *Bildung.* Aus Perezon und Methylamin (MYLIUS, *B.* 18, 940). Man übersättigt die filtrirte Lösung mit HCl. — Kornblumenblaue Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 112—114°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether mit purpurrother Farbe. Leicht löslich in Alkalien.

Anilidopipitzahoïnsäure (Anilidoperezon) $C_{21}H_{25}NO_3 = C_{15}H_{19}O_3.NH.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Pipitzahoïnsäure mit überschüssigem Anilin (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 714; *A.* 237, 103; MYLIUS, *B.* 18, 941). — Kleine, violette Nadeln. Schmelzp.: 133° (A.); 138—139° (M.). Sublimirt unzersetzt in stahlblauen Nadeln. Zerfällt, beim Erwärmen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, in Anilin und Oxypipitzahoïnsäure. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol, Eisessig. Schwer löslich in Alkalien, unlöslich in Salzsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit NH_3 auf 100°, in Anilin und Perezenoxim.

o-Toluidopipitzahoïnsäure $C_{22}H_{27}NO_3 = C_{15}H_{19}O_3.NH.C_7H_7$. *Bildung.* Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle Pipitzahoïnsäure und o-Toluidin (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 104). — Violette Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109—111° (A., L.); 135—136° (MYLIUS, *B.* 18, 942). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

p-Toluidopipitzahoïnsäure $C_{22}H_{27}NO_3 = C_{15}H_{19}O_3.NH.C_7H_7$. *Bildung.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen gleicher Moleküle Pipitzahoïnsäure und p-Toluidin (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 104). — Blauviolette Nädelchen. Schmelzp.: 136° (A., L.); 133—135° (MYLIUS, *B.* 18, 942). Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Oxypipitzahoïnsäure (Oxyperezon) $C_{15}H_{20}O_4$. *Bildung.* Bei $^1/_2$ stündigem Erwärmen der mit H_2SO_4 angesäuerten, alkoholischen Lösung von Anilidooxypipitzahoïnsäure u. s. w. (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* 237, 119; MYLIUS, *B.* 18, 942). — Glänzende, rothgelbe Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 129° (A., L.); 133—134° (M.). Löst sich in Alkalien mit violettrother Farbe und wird daraus durch CO_2 gefällt. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroïn und CS_2. Geht durch Erwärmen mit Vitriolöl in Perezinon $C_{15}H_{18}O_3$ über. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf und bildet eine sehr unbeständige, rothe Verbindung $C_{15}H_{20}Br_2O_4$, die sich leicht in Alkohol und Aether löst (A., L.).

Perezinon $C_{15}H_{18}O_3$. *Bildung.* Bei 5—10 Minuten langem Erwärmen von Perezon mit Vitriolöl auf 60—80° (MYLIUS, *B.* 18, 944). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Blassgelbe Nadeln. Schmelzp.: 143—144°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und noch leichter in $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Zn + HCl zu einem farblosen Körper reducirt. Liefert beim Erwärmen mit

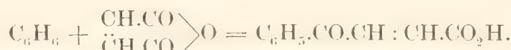
MILLON'schem Reagenz eine granatrothe Färbung. Schwache Säure. — $Na.C_{15}H_{17}O_3$ (bei 60—70°). Goldgelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge. Wird durch CO_2 zersetzt.

2. **Santonige Säure** s. Santonin.

3. **Diäthylbenzylacetessigsäure** $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$. **Dibromdiäthylbenzylacetessigester** $C_{17}H_{22}Br_2O_3 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CH_2.CO(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ siehe Benzaldiäthylacetessigester $C_{15}H_{17}O_3.C_2H_5$ S. 1082.

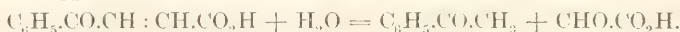
C. Säuren $C_nH_{2n-12}O_3$.

Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-12}O_3$ entstehen beim Behandeln eines Gemenges der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} und Anhydride der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ mit Chloraluminium.



$$C_6H_6 + \begin{matrix} CH.CO \\ CH.CO \end{matrix}\!\!>\!O = C_6H_5.CO.CH : CH.CO_2H.$$

Diese Säuren sind fest, nehmen 2 Atome Brom auf und gehen durch Reduktion in Säuren $C_nH_{2n-10}O_3$ über. Beim Kochen mit Alkalien werden sie in Glyoxylsäure (resp. Oxalsäure und Glykolsäure) und Ketone $C_nH_{2n-8}O$ zerlegt. Diese Spaltung erfolgt an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome:



$$C_6H_5.CO.CH : CH.CO_2H + H_2O = C_6H_5.CO.CH_3 + CHO.CO_2H.$$

1. **Cumarilsäure** $C_9H_6O_3 = OH.C_6H_4.C : C.CO_2H = C_6H_4\langle{}^{O}_{CH}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Chlor- oder α-Bromcumarin $C_9H_5BrO_2$ mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Z.* 1871, 178). — *Darstellung.* Man trägt Cumarinbromid $C_9H_6Br_2O_2$ in überschüssige, heifse, alkoholische Kalilösung ein, erwärmt noch kurze Zeit, verdünnt dann mit Wasser, destillirt den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand mit HCl. Die freie Säure wird aus einem Gemisch aus gleichen Theilen Wasser und Alkohol umkrystallisirt (FITTIG, EBERT, *A.* 216, 163). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 192—193° (P.); 190—191° (F., E.). Destillirt fast unzersetzt bei 310—315°. Verflüchtigt sich sehr schwer mit Wasserdämpfen. Mäfsig löslish in siedendem Wasser, äufserst leicht in Alkohol, schwer in CS_2 und Chloroform. Wird von $KMnO_4$ total verbrannt. Verbindet sich weder mit Brom, noch mit HBr, wird aber von Natriumamalgam glatt in Hydrocumarilsäure $C_9H_8O_3$ übergeführt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Salicylsäure. Wird durch Glühen mit Kalk in CO_2 und Cumaron C_8H_6O gespalten. — Die Salze sind meist unlöslich oder schwer löslich.

Salze: FITTIG, EBERT. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine, perlmutterglänzende Blättchen (aus siedendem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallpulver. Schwer löslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{10}O_3 = C_9H_5O_3.C_2H_5$. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei + 27°; Siedep.: 274° bei 720 mm (HANTZSCH, *B.* 19, 2401).

Methyläthersäure $C_{10}H_8O_3 = CH_3O.C_6H_4.C_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromcumarinmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_4.C_2HBr.CO_2H$ mit verdünnter Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 39, 423). — Glänzende Nadeln (aus CS_2). Schmilzt unter Zersetzung bei 124—126°. Mäfsig löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Aether, schwer in CS_2.

Bromcumarilsäure $C_9H_5BrO_3 = OH.C_6H_3Br.C : C.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von α-Dibromcumarin $C_9H_4Br_2O_2$ mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Z.* 1871, 179). — Nadeln. Schmilzt über 250°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Kali auf 180°.

Methyläthersäure $C_{10}H_7BrO_3 = CH_3O.C_6H_3Br.C_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dibrommelilotmethyläthersäure mit (50procentiger) Kalilauge (PERKIN, *Soc.* 39, 419). $CH_3O.C_6H_3Br.C_2H_2Br_2.CO_2H = 2HBr + CH_3O.C_6H_3Br.C_2.CO_2H$. — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 168°. Mäfsig löslich in heifsem Benzol, sehr wenig in kaltem.

Cumaron $C_8H_6O = C_6H_4\langle{}^{O}_{CH}\rangle CH$. *Bildung.* Beim Glühen von Cumarilsäure mit Kalk (FITTIG, EBERT, *A.* 216, 168). $C_9H_6O_3 = C_8H_6O + CO_2$. Bei mehrstündigem Kochen von 1 Thl. o-Aldehydophenoxyessigsäure mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 4—5 Thln. Natriumacetat (RÖSSING, *B.* 17, 3000). $CHO.C_6H_4.O.CH_2.CO_2H = CO_2 + C_8H_6O + H_2O$. Flüssig. Erstarrt nicht bei —18°. Siedep.: 168,5—169,5°. Leicht

flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwerer als Wasser. Unlöslich in Wasser und Kalilauge. Nimmt direkt Brom auf, wird aber von Natriumamalgam nicht verändert. Wird von koncentrirter Brom- oder Jodwasserstoffsäure oder auch durch einen Tropfen Schwefelsäure in amorphe Produkte umgewandelt (E., *A.* 226, 354).

Bromid $C_8H_6Br_2O$. *Darstellung.* Man vermischt die Lösungen von Cumaron und Brom in CS_2 (FITTIG, EBERT). — Grofse Prismen (aus CS_2). Schmelzp.: 86°. Unbeständig. Regenerirt beim Kochen mit Wasser viel Cumaron (EBERT, *A.* 226, 354). Liefert mit alkoholischem Kali Bromcumaron.

Bromcumaron C_8H_5BrO. *Bildung.* Beim Eintragen von Cumaronbromid in alkoholisches Kali (EBERT, *A.* 226, 354). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 36°. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht stark. Alkoholisches Kali scheidet erst bei 200° KBr ab.

2. Säuren $C_{10}H_8O_3$.

1. **Cinnamylameisensäure** $C_6H_5.CH:CH.CO.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln eines Gemenges von Bittermandelöl und Brenztraubensäure mit Salzsäure (CLAISEN, CLAPAREDE, *B.* 14, 2472). Das Amid entsteht durch Stehenlassen einer, mit koncentrirter Salzsäure versetzten, Lösung von Cinnamylcyanid $C_6H_5.CH:CH.CN$ in Eisessig (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 2124). — *Darstellung.* Ein bei 0° mit Salzsäuregas gesättigtes Gemisch gleicher Moleküle Bittermandelöl und Brenztraubensäure bleibt einige Tage stehen und wird dann mit Eiswasser versetzt. Man übersättigt hierauf vorsichtig mit Soda, lässt längere Zeit stehen und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. Sie wird dann mit HCl übersättigt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung entwässert man durch $CaCl_2$ und verdunstet sie an der Luft (CLAISEN, CLAPARÈDE). Syrup, der im Exsiccator zur hellgelblichen, gummiartigen, in Wasser wenig löslichen Masse eintrocknet. Wird von Alkalien, schon in der Kälte, allmählich in Brenztraubensäure und Bittermandelöl zerlegt. Die Salze sind meist schwer löslich oder unlöslich. — $Ag.C_{10}H_7O_3$. Schwer löslicher Niederschlag.

Amid $C_{10}H_9NO_2 = C_{10}H_7O_2.NH_2$. Flache Prismen oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 129—130° (CL., A.). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in siedendem, löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Löst sich in warmer, verdünnter Kalilauge, dabei in NH_3 und Cinnamylameisensäure zerfallend.

o-Nitrocinnamylameisensäure $C_{10}H_7(NO_2)O_3$. *Darstellung.* Man sättigt ein auf 10° abgekühltes Gemenge von o-Nitrobenzaldehyd und Brenztraubensäure mit Salzsäuregas, saugt nach 2—3 Tagen die gebildeten Krystalle ab und krystallisirt sie aus Benzol um (BAEYER, DREWSEN, *B.* 15, 2862). — Krystalle. Schmelzp.: 135—136°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in $CHCl_3$, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in heifsem Wasser. Liefert mit Alkalien, schon in der Kälte, Indigo, neben Oxalsäure u. a. Produkten.

2. **Benzoylakrylsäure** $C_{10}H_8O_3 + xH_2O = C_6H_5.CO.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen eines Gemenges von Benzol und Maleïnsäureanhydrid mit Chloraluminium (PECHMANN, *B.* 15, 885). — Krystallisirt aus heifsem Wasser in atlasglänzenden Blättchen, die bei 64° schmelzen und, einmal geschmolzen und erstarrt, erst bei 96—97° schmelzen. Krystallisirt aus Toluol in langen Nadeln, die bei 99° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether u. u. w. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien, in Acetophenon und Glyoxylsäure, resp. Glykolsäure und Oxalsäure. Bleibt beim Kochen mit verdünnten Säuren unverändert. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Wird durch Reduktionsmittel in Benzoylpropionsäure $C_{10}H_{10}O_3$ übergeführt. Geht durch wasserentziehende Mittel in das Kondensationsprodukt $C_{10}H_6O_2$ über.

Verbindung $(C_{10}H_6O_2)_x$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzoylakrylsäure über den Schmelzpunkt oder beim Behandeln derselben mit Acetylchlorid, $POCl_3$ oder PCl_3 (PECHMANN). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Benzoylakrylsäure mit 1-2 Thln. Essigsäureanhydrid am Kühler und wäscht die gebildeten Krystalle mit Eisessig, Alkohol und Aether. — Glänzende, rubinrothe, dünne Blättchen oder Nadeln. Wenig löslich in Lösungsmitteln; die Lösung in Benzol zeigt, besonders nach dem Zusatz von etwas Ligroïn, eine goldgelbe Fluorescenz. Beginnt bei 270° zu sublimiren. Löst sich in Vitriolöl mit kornblumenblauer Farbe und wird daraus durch Wasser unverändert gefällt. Beim Erwärmen wird die blaue Lösung roth und nimmt, auf Zusatz von Wasser, eine röthliche Farbe und intensiv grüne Fluorescenz an. Unlöslich in Natronlauge, leicht löslich in alkoholischem Kali. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, einen Kohlenwasserstoff; beim Erhitzen mit sehr wenig Zinkstaub werden aber gelbe Nadeln erhalten, die unzersetzt destilliren.

Benzoylakrylsäurebromid (Benzoyldibrompropionsäure) $C_{10}H_8O_3Br_2 = C_6H_5.CO.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Benzoylakrylsäure (PECHMANN). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 135°. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, gelbe Nadeln, die bei 100—101° schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind.

3. **p-Aldehydzimmtsäure** $CHO.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 2 Thln. Terephtalaldehyd mit 2 Thln. Natriumacetat und 3 Thln. Essigsäureanhydrid auf 150—160° (W. LÖW, *A.* 231, 375). Man zieht das Produkt mit warmer Sodalösung aus, fällt mit H_2SO_4 und krystallisirt die gefällte Säure aus $CHCl_3$ um. Flache Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 247°. Sublimirt in Blättern. Schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Wasser, leicht in heifsem Eisessig. Reducirt sehr schwer ammoniakalische Silberlösung. Reagirt nicht mit Natriumacetat und Eisessig; dies gelingt aber mit dem Aethylester. Nimmt leicht (2 Atome) Brom auf.

m-Nitro-p-Aldehydzimmtsäure $C_{10}H_7NO_5 = CHO.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von p-Aldehydzimmtsäure in kalter, rauchender Salpetersäure (LÖW, *A.* 231, 376). — Prismen. Schmelzp.: 191°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, Eisessig und Aceton, sehr wenig in $CHCl_3$ und Aether. Giebt mit Aceton und Natron keine Indigoreaktion. — $Ag.\bar{A} + H_2O$.

Aethylester. Prismen. Schmelzp.: 80° (LÖW).

4. **β-Methylcumarilsäure** $C_6H_4\left<\begin{matrix}C.CH_3\\ \| \\ O.C.CO_2H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Versetzen von Chloracetessigester mit Phenolnatrium (dargestellt durch Auflösen von Phenol in 1 Mol. C_2H_5ONa und Trocknen der Verbindung im Wasserstoffstrome bei 100—110°) entsteht Phenoxylacetessigester. $C_6H_5ONa + CH_3.CO.CHCl.CO_2.C_2H_5 = CH_3.CO.CH(OC_6H_5).CO_2.C_2H_5 + NaCl$. Man erwärmt das Gemisch einige Zeit, fällt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und dann verdunstet. Den Rückstand löst man, unter Abkühlen, in dem gleichen Volum Vitriolöl, fällt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Hierdurch wird Methylcumarilsäureester aufgenommen (HANTZSCH, *B.* 19, 1292). $CH_3.CO.CH(OC_6H_5).CO_2.C_2H_5 = C_{10}H_7O_3.C_2H_5 + H_2O$. Die ätherische Lösung wird über K_2CO_3 entwässert, dann verdunstet und der Rückstand durch alkoholisches Kali verseift. — Federartige Nadeln oder kurze, glänzende Nadeln (aus Alkohol von 50%). Schmelzp.: 188—189°. Sublimirbar. Zerfällt bei raschem Erhitzen fast völlig in CO_2 und β-Methylcumaron. — $NH_4.\bar{A} + H_2O$. Nadeln. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. — $K.\bar{A} + H_2O$. Dünne, glänzende Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Niederschlag; scheidet sich aus heifsem Wasser in glänzenden Krystallen aus. — $Ag.\bar{A}$. Mikroskopische Prismen.

Aethylester $C_{12}H_{12}O_3 = C_{10}H_7O_3.C_2H_5$. Grofse, rhombische Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 51°; Siedep.: 290° (HANTZSCH). Liefert mit P_2S_5 Thiomethylcumarilsäureester. Mit alkoholischem NH_3 entsteht bei 250—300° Methylcumarilamid.

β-Methylcumaron $C_9H_8O = C_6H_4\left<\begin{matrix}C(CH_3)\\ \| \\ O.CH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* β-Methylcumarilsäure zerfällt bei der Destillation in CO_2 und β-Methylcumaron (HANTZSCH, *B.* 19, 1294). Flüssig. Siedep.: 188—189°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Verbindet sich weder mit NH_3O, noch mit Phenylhydrazin. Wird von $KMnO_4$ oder CrO_3 (und Essigsäure) total verbrannt.

Amid $C_{10}H_9NO_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C.CH_3\\ \| \\ O.C.CO.NH_2\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem NH_3, in Gegenwart von etwas $ZnCl_2$, bei 250—300° (HANTZSCH, *B.* 19, 2401). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145°.

p-Nitromethylcumarilsäure $C_{10}H_7NO_5 = C_6H_3(NO_2)\left<\begin{matrix}C.CH_3\\ \| \\ O.C.CO_2H\end{matrix}\right.$ (O : C : NO_2 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Man erwärmt gelinde wasserfreies p-Nitrophenolnatrium mit Chloracetessigester, trägt das mit Wasser gewaschene Produkt in Vitriolöl ein und fällt die Lösung, nach einigen Stunden, mit Wasser. Der gefällte Aethylester wird durch alkoholisches Kali verseift (NUTH, *B.* 20, 1333). — Kurze, gelbe Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 178°. Kaum löslich in kaltem Wasser, mäfsig in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Niederschlag; krystallisirt aus kochendem Wasser in kurzen, feinen Nadeln.

Aethylester $C_{12}H_{11}NO_5 = C_{10}H_6NO_5.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 74° (NUTH). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

Thiomethylcumarilsäureäthylester $C_{12}H_{12}O_2S = C_6H_4\langle{}^{C.CH_3}_{O.C.CO.S.C_2H_5}$. *Bildung.* Aus Methylcumarilsäureäthylester und P_2S_5 (HANTZSCH, *B.* 19, 2400). — Glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 90—91°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Liefert mit alkoholischem Kali Methylcumarilsäure und H_2S.

5. **Phenylenacetylenglykolsäure** $C_6H_4\langle{}^{C(OH).CO_2H}_{CH:CH}$ (?). Säure $C_{10}H_6Cl_2O_3 + H_2O = C_6H_4\langle{}^{C(OH).CO_2H}_{C_2Cl_2} + H_2O$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen von Dichlor-β-Naphtochinon in kalter, verdünnter Natronlauge (ZINCKE, *B.* 19, 2500). $C_{10}H_4Cl_2O_2 + NaOH = Na.C_{10}H_5Cl_2O_3$. Man lässt, unter Umschütteln, einige Zeit stehen, fällt durch wenig HCl Nebenprodukte und dann durch mehr HCl die Säure $C_{10}H_6Cl_2O_3$. Sie wird aus heifser, verdünnter HCl umkrystallisirt. Entsteht auch beim Auflösen von Tetrachlor-α-Naphtol (erhalten durch Chloriren von α-Naphtol in essigsaurer Lösung) in koncentrirter Kalilauge (ZINCKE, *B.* 20, 2059). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 98—100°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwerer in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser, aber nicht beim Erhitzen mit verdünnter HCl. Beim Erwärmen mit Barytwasser wird CO_2 abgespalten. Wird von CrO_3 zu Phenylendichloracetylenketon $C_8H_4Cl_2O$ oxydirt.

Methylester $C_{11}H_8Cl_2O_3 = C_{10}H_5Cl_2O_3.CH_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (ZINCKE, *B.* 19, 2501). — Dicke Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Acetat $C_{13}H_{10}Cl_2O_4 = C_2H_3O_2.C_{10}H_4Cl_2O_2.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Methylester und Acetylchlorid (ZINCKE). — Schmelzp.: 75—76°.

3. Säuren $C_{11}H_{10}O_3$.

1. **Benzalacetessigsäure** (α-Acetzimmtsäure) $CH_3.CO.C(:CH.C_6H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_9O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von Benzaldehyd und Acetessigester (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 177). $C_7H_6O + C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{11}H_9O_3.C_2H_5 + H_2O$. Man lässt das Produkt 4—5 Tage lang stehen, erwärmt dann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, unter gleichzeitigem Evakuiren und Einleiten von CO_2, und destillirt schliefslich unter vermindertem Druck. — Dickflüssiges Oel, das allmählich grofskrystallinisch erstarrt. Starkglänzende, trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 59—60°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 295—297°; siedet unzersetzt bei 180—182° bei 17 mm. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwieriger in kaltem Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig; löst sich in Ligroïn nur bei Siedehitze. Unlöslich in wässerigen Alkalien. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Bildet mit HCl zwei isomere Verbindungen. Wird von alkoholischem Kali zunächst in Benzaldehyd und Acetessigester gespalten. Löst sich in Vitriolöl mit hellgelblicher Färbung, die beim Erwärmen in dunkelroth übergeht. Giefst man die rothe Lösung in Wasser, so fällt ein gelblichweifser, flockiger Niederschlag aus, der sich in Natronlauge mit violetter Farbe löst (charakteristisch).

Verbindungen (Chlorbenzylacetessigester) $C_{13}H_{15}ClO_3$. *Darstellung.* Man lässt das mit HCl gesättigte Gemenge von Acetessigester und Benzaldehyd einige Tage stehen, sättigt dann wieder mit HCl, lässt abermals einige Tage stehen und fällt dann mit Eiswasser. Der Niederschlag wird nach einander mit Wasser und Ligroïn gewaschen, dann abgepresst und mit Ligroïn ausgekocht. Hierbei geht die α-Verbindung zunächst in Lösung.

a. α-Verbindung $CH_3.CO.CH(CHCl.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (?). Prismatische Krystalle (aus Ligroïn). Schmezlp.: 40—41°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und CS_2. Zersetzt sich allmählich an feuchter Luft, unter Abgabe von HCl. Giebt beim Kochen mit alkoholischer Silberlösung sofort eine Fällung von AgCl.

b. β-Verbindung $CH_3.CO.CCl(CH_2.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$ (?). Kleine Rhomboëder oder trikline Täfelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71—72°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$ und CS_2, etwas schwerer in Alkohol. Zersetzt sich an feuchter Luft, unter Abgabe von HCl.

Bromid (Dibrombenzylacetessigester) $C_{13}H_{14}Br_2O_3 = CH_3.CO.CBr(CHBr.C_6H_5).CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man tröpfelt Brom in eine Lösung von Benzalacetessigester in $CHCl_3$ (CLAISEN, MATTHEWS). — Kurze Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 97—97,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Aether.

2. **p-Toluylakrylsäure** $CH_3.C_6H_4.CO.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Toluol und Maleïnsäureanhydrid mit Chloraluminium (PECHMANN,

B. 15, 888). — Blättchen. Schmelzp.: 138°. Verhält sich gegen Essigsäureanhydrid wie Benzoylakrylsäure.

3. **Benzoylcrotonsäure** $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Benzol und Citraconsäureanhydrid mit Aluminiumchlorid (PECHMANN, *B.* 15, 891). — Lange, dünne, glänzende Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 113°. Zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser, in Propiophenon $CH_3.CH_2.CO.C_6H_5$ und Oxalsäure.

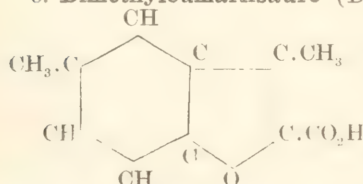
4. **Aethylenbenzoylessigsäure** (Benzoyltrimethylencarbonsäure) $C_6H_5.CO.C(C_2H_4).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht aus Benzoylessigester, Natriumäthylat und Aethylenbromid (W. PERKIN JUN., *Soc.* 47, 836). — *Darstellung.* Wie bei Aethylenacetessigsäure (s. Bd. I, S. 557). — Grofse, monokline (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1219) Prismen (aus Aether). Schmilzt bei 148—149° unter Entwickelung von CO_2. Ziemlich leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in Wasser. Zerfällt bei 200° in CO_2 und Benzoyltrimethylen $C_6H_5.CO.CH.C_2H_4$. Rauchende Bromwasserstoffsäure bewirkt, schon in der Kälte, Zerlegung in CO_2 und ω-Brompropylphenylketon. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{14}O_3 = C_{11}H_9O_3.C_2H_5$. *Darstellung.* Man versetzt allmählich eine Lösung von 5 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol mit 40 g Benzoylessigester und dann mit 20 g Aethylenbromid und erhitzt 6 Stunden lang, unter Druck, auf 100°. Dann giebt man das dreifache Volumen Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, über $CaCl_2$ entwässert und verdunstet. Den Rückstand erhitzt man mit der Lösung von 1,8 g Natrium in absolutem Alkohol und 8 g Aethylenbromid 6 Stunden lang auf 100°. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. Den erhaltenen Ester verseift man durch mehrtägiges Stehen mit alkoholischem Kali, in der Kälte (PERKIN, *Soc.* 47, 836). — Flüssig. Siedep.: 280—283° bei 720 mm.

Aethylen-p-Nitrobenzoylessigsäure $C_{11}H_9NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.C(C_2H_4).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln des Aethylesters (s. u.) mit alkoholischem Kali, in der Kälte (PERKIN, BELLENOT, *B.* 18, 959). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 176°. — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

Aethylester $C_{13}H_{13}NO_5 = C_{11}H_8NO_5.C_2H_5$. *Bildung.* Man erhitzt 10 g des reinen Natriumsalzes des p-Nitrobenzoylessigsäureäthylesters mit 9 g Aethylenbromid und etwas Alkohol, im Rohr, 2 Stunden lang auf 100°, giebt dann die Lösung von 0,5 g Natrium in wenig absolutem Alkohol hinzu und erhitzt wieder 2 Stunden lang auf 100° (PERKIN, BELLENOT, *B.* 18, 958). — Grofse, goldgelbe Prismen (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 84°.

5. **Dimethylcumarilsäure** (Dimethylcumaroncarbonsäure)



. *Bildung.* Durch Kochen von Bromdimethylcumarin $CH_3.C_6H_3\langle{}^{C(CH_3):CBr}_{O-\;\;\;\;\;CO}$ mit alkoholischem Kali (HANTZSCH, LANG, *B.* 19, 1299). Man stellt aus Chloracetessigester und p-Natriumkresylat zunächst den Ester $CH_3.CO.CH(OC_6H_4.CH_3).CO_2.C_2H_5$ dar, löst diesen in Vitriolöl und fällt die Lösung mit Wasser (HANTZSCH, LANG). — Kurze Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 224—225°. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Dimethylcumaron.

Aethylester $C_{13}H_{14}O_3 = C_{11}H_9O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 55°; Siedep.: 298—300° bei 728 mm (HANTZSCH, LANG).

Dimethylcumaron $C_{10}H_{10}O = CH_3.C_6H_3\langle{}^{C.CH_3}_{O.CH}$ $(C:O:CH_3 = 1:2:5)$. *Bildung.* Beim Glühen von dimethylcumarilsaurem Natrium mit Natronkalk (HANTZSCH, LANG, *B.* 19, 1300). $C_{11}H_{10}O_3 = CO_2 + C_{10}H_{10}O$. — Flüssig. Siedep.: 210° bei 728 mm.

4. **Säuren** $C_{12}H_{12}O_3$.

1. **Benzoyltetramethylencarbonsäure** (Phenyldehydrohexoncarbonsäure) $C_6H_5.C{}^{O.CH_2.CH_2}C(CH_2).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht aus Natrium-

benzoylessigsäureester und Trimethylenbromid (W. H. PERKIN, *Soc.* 51, 728). — *Darstellung.* Eine Lösung von 2,5 g Natrium in absolutem Alkohol versetzt man mit 20 g Benzoylessigester und 21 g Trimethylenbromid und erwärmt, bis die Lösung neutral reagirt. Dann filtrirt man vom NaBr ab, destillirt einen Theil des Alkohols ab, fügt eine Lösung von 2,5 g Natrium in Alkohol hinzu und erwärmt, bis die Lösung neutral reagirt. Man filtrirt (nach 5—7 Stunden) vom NaBr ab, verdunstet den Alkohol und schüttelt den Rückstand, nach Zusatz von etwas Wasser, mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand über H_2SO_4 zum Erstarren gebracht und der erhaltene Ester erst mit Aether gewaschen und dann aus Aether umkrystallisirt. Um die freie Säure zu erhalten, bleibt der Aethylester einige Tage mit alkoholischem Kali, in der Kälte, stehen. Man verdünnt dann mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und säuert an. Die gefällte Säure wird abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. — Monokline (HAUSHOFER, *Soc.* 51, 729) Prismen (aus Aether). Schmilzt bei 142—144° unter Abgabe von CO_2. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Ligroïn. Wird von konc. HBr in CO_2 und das Keton $C_6H_5.CO.C_4H_8Br$ zerlegt. Zerfällt, oberhalb des Schmelzpunktes, in CO_2 und Phenylhydrohexon $C_{11}H_{12}O$. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und das Oxyketon $C_6H_5.CO.C_4H_8.OH$. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich etwas in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln.

Aethylester $C_{14}H_{16}O_3 = C_{12}H_{11}O_3.C_2H_5$. Grofse, monokline (HAUSHOFER, *Soc.* 51, 728) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 59—60° (PERKIN). Destillirt fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

p-Nitrobenzoyltetramethylencarbonsäure $C_{12}H_{11}NO_5 = \begin{matrix} C_6H_4(NO_2)C.O.CH_2 \\ CO_2H.\dot{C}.CH_2.\dot{C}H_2 \end{matrix}$. *Bildung.* Siehe den Aethylester (PERKIN, *Soc.* 51, 734). Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali, in der Kälte, verdünnt mit Wasser, übersättigt mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Dicke Nadeln (aus Benzol), die bei 172° schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Die frisch gefällte Säure löst sich nicht unbeträchtlich in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln, die bei 183° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Verliert oberhalb 200° CO_2. — Ag.Ā. Hellgelber, amorpher Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Aethylester $C_{14}H_{15}NO_5 = C_{12}H_{10}NO_5.C_2H_5$. *Bildung.* Man erhitzt 10 g des trockenen Natriumsalzes des p-Nitrobenzoylessigsäureäthylesters mit 8 g Trimethylenbromid und 30 g Alkohol 3—4 Stunden lang, im Rohr, auf 100°, fügt dann die Lösung von 0,9 g Natrium in wenig absolutem Alkohol hinzu und erhitzt wieder auf 100°. Dann wird der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Wasser übergossen und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, lässt den Rückstand im Vakuum über H_2SO_4 erstarren, presst ihn dann ab und krystallisirt ihn aus Aether + Ligroïn um (PERKIN, *Soc.* 51, 735). — Gelbe, monokline (HAUSHOFER, *Soc.* 51, 736) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 62—63°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn.

2. **Allylbenzoylessigsäure** $C_6H_5.CO.CH(C_3H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Behandeln der Natriumverbindung des Benzoylessigesters mit Allyljodid (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2132; PERKIN, *Soc.* 45, 185). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 122—125°. Leicht löslich in Lösungsmitteln, aufser in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünntem, alkoholischem Kali in CO_2 und Allylacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.C_3H_5$.

Aethylester $C_{14}H_{16}O_3 = C_{12}H_{11}O_3.C_2H_5$. Bleibt bei 0° flüssig. Siedep.: 220° bei 100 mm; 226—227° bei 130 mm; 240—241° bei 225 mm (PERKIN, *Soc.* 47, 241).

Allyl-p-Nitrobenzoylessigsäure $C_{12}H_{11}NO_5 = C_6H_4(NO_2).CO.CH(C_3H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{14}H_{15}NO_5 = C_{12}H_{10}NO_5.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 10 g des Natriumsalzes des p-Nitrobenzoylessigsäureäthylesters mit 11 g Allyljodid und etwas Alkohol auf 100° (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 451). — Seideglänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 45—46°. Wird selbst von sehr verdünnter Kalilauge zersetzt unter Abspaltung von p-Nitrobenzoësäure.

3. **Benzallävulinsäure** $C_6H_5.CH:C(CO_2H).CH_2.CO.CH_3$ (?). *Bildung.* Aus Lävulinsäure, Benzaldehyd und Natriumacetat (ERDMANN, *B.* 18, 3442). — Krystalle. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv rother Farbe. Koncentrirte Kalilauge spaltet Benzaldehyd ab. Geht durch Reduktion in eine Säure $C_{12}H_{16}O_3$ über.

5. Säure $C_{13}H_{14}O_3$.

Benzaläthylacetessigsäure (*Aethylcinnamylessigsäure*) $C_6H_5.CH:CH.CO.CH(C_2H_5).CO_2H$. **Aethylester** $C_{15}H_{18}O_3 = C_{13}H_{13}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 8—10tägigem Stehen eines mit Salzsäuregas gesättigten Gemenges von Benzaldehyd und Aethylacet-

essigester (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 183). — Dickflüssiges Oel. Siedep.: 205—220° bei 22 mm.

6. **Benzaldiäthylacetessigsäure** (Diäthylcinnamylessigsäure) $C_{15}H_{18}O_3 = C_6H_5.CH:CH.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$. **Aethylester** $C_{17}H_{22}O_3 = C_{15}H_{17}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 8—10tägigem Stehen eines mit HCl gesättigten Gemenges von Benzaldehyd und Diäthylacetessigsäure (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 184). Entsteht auch aus Benzaläthylacetessigester mit Natrium und Aethyljodid (CL., M.). — Trikline Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 101—102°. Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, schwerer in kaltem Alkohol und Ligroïn.

Bromid (Dibromdiäthylbenzylacetessigester) $C_{17}H_{22}Br_2O_3 = C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$. Kleine Prismen. Schmelzp.: 55° (CLAISEN, MATTHEWS). Leicht löslich in Alkohol und Ligroïn.

7. **Podocarpinsäure** $C_{17}H_{22}O_3 = C_9H_{14}.C_6H_2(CH_3)(OH).CO_2H$. *Vorkommen.* Bildet den fast einzigen Bestandtheil des Harzes in den Stämmen alter Bäume von Podocarpus cupressina var. imbricata, *Blume* (Java) (OUDEMANS, *A.* 170, 213). — *Darstellung.* Das Harz wird mit Alkohol (von 93%) ausgezogen und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass sie sich nicht trübt. Die nach einigen Stunden ausgeschiedene Säure wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt oder besser: man löst je 27 Thle. der Säure in der Lösung von 14 Thln. krystallisirter Soda, dampft ein und krystallisirt das Natriumsalz aus Wasser um. — Sehr dünne, rhombische Täfelchen. Schmelzp.: 187—188°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol, CS_2 und $CHCl_3$, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +136°$. Das NH_3-, Na-, und K-Salz der Podocarpinsäure haben fast das gleiche Drehungsvermögen wie die freie Säure. Dasselbe beträgt für sie (für eine 2½procentige Lösung) +133° bis 134,3° (OUDEMANS, *R.* 4, 172). Zerfällt bei 300° in Wasser und das Anhydrid $C_{34}H_{42}O_5$, und dieses liefert bei weiterem Erhitzen CO, CO_2, Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$ u. a. Körper. Schwache einbasisch-zweiatomige Säure; verhält sich vielfach wie Salicylsäure. Liefert mit Salpetersäure Nitroderivate. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Methanthren $C_{16}H_{14}$. Beim Glühen des Calciumsalzes werden p-Kresol, Carpen C_9H_{14}, Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$ und Methanthrol $C_{15}H_{12}O$ gebildet. — $NH_4.C_{17}H_{21}O_3.C_{17}H_{22}O_3 + H_2O$. Sehr schwer lösliche Körner. Verliert bei 100° alles Ammoniak. — $Na.C_{17}H_{21}O_3 + 7H_2O$. Lange Nadeln; löslich in 3 Thln. Wasser von 21°. — $K.\bar{A} + 3H_2O$ und $4H_2O$. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$, $+8$, $+9$ und $+15H_2O$. — $Ba.C_{17}H_{20}O_3 + 8H_2O$. — $Pb(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 4H_2O$. — $Pb.C_{17}H_{20}O_3 + H_2O$. — $Pb(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 2C_{17}H_{22}O_3 + 10H_2O$. — $Cu(C_{17}H_{21}O_3)_2 + 10H_2O$. — $Cu.C_{17}H_{20}O_3 + xH_2O$. — $Ag.C_{17}H_{21}O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Methylester $C_{18}H_{24}O_3 = C_{17}H_{21}O_3.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (OUDEMANS). — Kleine Körner (aus Weingeist). Schmelzp.: 174° (O.).

Aethylester $C_{19}H_{26}O_3 = C_{17}H_{21}O_3.C_2H_5$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 143—146° (OUDEMANS). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Weingeist.

Acetpodocarpinsäure $C_{19}H_{24}O_4 = C_{17}H_{21}(C_2H_3O)O_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Podocarpinsäure mit Acetylchlorid (O.). — Sehr kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Erweicht bei 100°, ist aber erst bei 152° ganz geschmolzen.

Brompodocarpinäthyläthersäure $C_{19}H_{25}BrO_3 = C_{17}H_{20}Br(C_2H_5)O_3$. *Bildung.* Durch Vermischen der Lösungen von Podocarpinsäure und Brom in alkoholhaltigem Aether und Verdunsten scheidet sich das Alkoholat $C_{19}H_{25}BrO_3.C_2H_6O$ ab (OUDEMANS, *A.* 170, 237). Dieses bildet große Krystalle, welche oberhalb 80°, unter Verlust allen Alkohols, schmelzen. Sie lösen sich in $CHCl_3$ und Alkohol. — Die freie Brompodocarpinäthyläthersäure ist ein Krystallpulver, das bei 158° schmilzt und sich in Alkohol und $CHCl_3$ löst. Ihre Alkalisalze trocknen zu gallertartigen Massen ein.

Nitropodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(NO_2)O_3$. *Darstellung.* Man digerirt längere Zeit Podocarpinsäure mit einem Gemisch aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,31) und 5—6 Thln. Wasser (OUDEMANS, *A.* 170, 226). — Kleine, glänzende, unregelmäßige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Wasser und CS_2, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in $CHCl_3$ und Benzol. — $(NH_4)_2.C_{17}H_{19}NO_5 + 4H_2O$. Granatrothe Oktaëder. Wird von Wasser, unter Abscheidung freier Säure, zersetzt. — $Na_2.\bar{A} + 9H_2O$. — $K_2.\bar{A} + 5\frac{1}{2}H_2O$. Rothe Nadeln mit grünem Metallreflex. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Orangerothe, feine Nadeln; kaum löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{17}H_{20}NO_5)_2 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln; schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 7H_2O$. Lange, rothe Nadeln. Krystallisirt mit $3H_2O$ in kaffeebraunen, kugeligen Aggregaten.

Dinitropodocarpinsäure $C_{17}H_{20}(NO_2)_2O_3$. *Darstellung.* Durch Kochen von Podocarpinsulfonsäure mit verdünnter Salpetersäure (OUDEMANS, *A.* 170, 229). — Blassgelbe,

oktaëdrische Krystalle (aus wässerigem Weingeist). Schmelzp.: 203°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol, ziemlich löslich in Weingeist. — $K_2.C_{17}H_{18}N_2O_7 + 5H_2O$. Dunkelkarminroth mit grünem Metallreflex; sehr löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Braunrothe Blätter, kaum löslich in Wasser und Weingeist. — $Ag_2.\bar{A} + 4H_2O$. Orangefarbene Flocken.

Amidopodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(NH_2)O_3$. *Darstellung.* Aus der Mononitrosäure mit Zinn und Salzsäure (OUDEMANS, *A.* 170, 234). — Sehr unbeständig. — $C_{17}H_{23}NO_3.HCl + \frac{1}{2}H_2O$.

Podocarpinsulfonsäure $C_{17}H_{21}O_3.SO_3H + 8H_2O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Podocarpinsäure mit 3 Thln. Vitriolöl auf 60° (OUDEMANS, *A.* 170, 232). — Amorphe, wachsähnliche Masse, sehr leicht löslich in Wasser. — $Na_2.C_{17}H_{20}SO_6 + 7H_2O$. — $Ca.\bar{A} + 7H_2O$. Kleine, dünne Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_{17}H_{21}SO_6)_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch Versetzen des zweibasischen Salzes mit Essigsäure. — Kleine Krystalle; in Wasser viel schwerer löslich als das neutrale Salz. — $Ba.C_{17}H_{20}SO_6 + 8H_2O$. Blättchen, sehr leicht löslich in kochendem Wasser und Alkohol.

Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$. *Bildung.* Entsteht, neben Methanthrol u. a. Körpern, bei der Destillation von podocarpinsaurem Calcium (OUDEMANS, *A.* 170, 261). — *Darstellung.* Das Destillationsprodukt wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und der nicht flüchtige Rückstand, für sich, im Vakuum destillirt. Hierbei geht zunächst Hydrocarpol und zuletzt Methanthrol über. — Aromatisch riechende, gelbe Masse von der Konsistenz des Terpentins. Siedep.: 220° im Vakuum. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, CS_2, Kalilauge. Zerfällt, bei längerem Erhitzen auf 360—400°, in Carpen C_9H_{14}, p-Kresol C_7H_8O und Methanthrol. Giebt mit P_2O_5 Carpen.

Methanthrol $C_{15}H_{12}O$. *Bildung* und *Darstellung* s. Hydrocarpol (OUDEMANS). — Krystallinisch. Schmelzp.: 122°. Leicht löslich in Aether und Kalilauge.

8. **Anacardsäure** $C_{22}H_{32}O_3$. *Vorkommen.* In den Anacardiumfrüchten (von Anacardium occidentale L.) (STAEDELER, *A.* 63, 137; RUHEMANN, SKINNER, *B.* 20, 1861). — *Darstellung.* Die von den Kernen befreiten, zerquetschten Nüsse werden mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Man löst ihn dann in 15—20 Thln. Alkohol und digerirt die Lösung mit frischgefälltem Bleioxydhydrat. Dadurch wird nur Anacardsäure gefällt, während das beigemengte flüssige Cardol gelöst bleibt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 26°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3), Korksäure und Buttersäure(?). — $Mg.C_{22}H_{30}O_3 + H_2O$. Niederschlag (R., S.). — $Ca.C_{22}H_{30}O_3 + H_2O$. Wird durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von anacardsaurem Alkali mit alkoholischem Chlorcalcium als gelatinöser oder körniger Niederschlag erhalten (ST.). Hält $2H_2O$ (R., S.). — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Niederschlag. — $Pb.C_{22}H_{30}O_3$. Körniger Niederschlag; wird durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker, in siedenden alkoholischen Lösungen, erhalten. Beim Fällen in der Kälte entsteht ein Doppelsalz $C_2H_3O_2.Pb.C_{22}H_{31}O_3$. — $Fe_2(C_{22}H_{30}O_3)_3.Fe(OH)_3 + 3H_2O$. Dunkelbraune, harzige Fällung. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aether. — $Ag.C_{22}H_{31}O_3$ (bei 100°). Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure durch $AgNO_3$.

Methylester $C_{23}H_{34}O_3 = OH.C_{22}H_{30}O.OCH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (RUHEMANN, SKINNER). — Bleibt bei —10° flüchtig. Nicht destillirbar.

D. Säuren $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. **Oxynaphtoësäuren** $C_{11}H_8O_3 = OH.C_{10}H_6.CO_2H$.

Diese Säuren leiten sich in derselben Weise von den Naphtolen $C_{10}H_7.OH$ ab, wie die Oxybenzoësäuren $C_7H_6O_3$ vom Phenol C_6H_6O.

1. **α-Carbonaphtolsäure** ($CO_2H : OH = 2 : 1$) (?). *Bildung.* Beim Behandeln von α-Naphtol mit CO_2 und Natrium (ELLER, *A.* 152, 277; SCHAEFFER, *A.* 152, 291). — *Darstellung.* Man behandelt absolut trockenes α-Naphtolnatrium mit flüssiger Kohlensäure und erhitzt hierauf auf 130° (SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2699). — Sternförmig gruppirte Nadeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 185—186° (S.). Kaum löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Salpetrige Säure bewirkt Spaltung in CO_2 und Nitroso-α-Naphtol. Mit Salpetersäure entsteht Dinitro-α-Naphtol (NIETZKI, GUITERMANN, *B.* 20, 1275). Verbindet sich mit Diazobenzol zu einem Azokörper, aus welchen $SnCl_2$ Amidooxynaphtoësäure abspaltet. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{11}H_6Cl_5PO_2$. Die Salze sind schwer oder unlöslich. Eisenchlorid erzeugt

in der Lösung des Kaliumsalzes eine blaue Färbung. Das Kaliumsalz wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, nur sehr langsam in CO_2 und α-Naphtol.

Salze: SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2699. — $NH_4.\bar{A}$. Lange Nadeln. — $Na.\bar{A} + 3H_2O$. Große, dünne, perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Krystallisirt aus Alkohol (von 90 %) wasserfrei in Blättchen. — $Ca.\bar{A}_2$ und $Ba.\bar{A}_2$ bilden lange Nadeln, schwer löslich in Wasser.

Methylester $C_{12}H_{10}O_3 = C_{11}H_7O_3.CH_3$. Schmelzp.: 78° (SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2700).

Aethylester $C_{13}H_{12}O_3 = C_{11}H_7O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 49° (SCHM., B.).

Phenylester $C_{17}H_{12}O_3 = C_{11}H_7O_3.C_6H_5$. Schmelzp.: 96° (SCHM., B.).

Acetylcarbonaphtolsäure $C_{13}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_{10}H_6.CO_2H$. Schmelzp.: 158° (SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2701).

Chlorid $C_{11}H_6Cl_5PO_2 = CCl_3.C_{10}H_6.O.POCl_2$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) α-Carbonaphtolsäure, (2 Mol.) PCl_5 und etwas $POCl_3$ (WOLFFENSTEIN, *B.* 20, 1966). Man fällt das Produkt durch Eis. — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 115°. Wird von kochendem Wasser glatt zerlegt in α-Carbonaphtolsäure, HCl und H_3PO_4.

Bromcarbonaphtolsäure $C_{11}H_7BrO_3 = OH.C_{10}H_5Br.CO_2H$. Schmelzp.: 238° (S., B.).

m-Nitrocarbonaphtolsäure $C_{11}H_7NO_5 = OH.C_{10}H_5(NO_2).CO_2H$. Schmelzp.: 202° (SCHM., B.). Liefert, beim Glühen mit Kalk, β-Nitro-α-Naphtol.

Amidocarbonaphtolsäuren $C_{11}H_9NO_3 = OH.C_{10}H_5(NH_2).CO_2H$. a. m-Säure. *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Nitrocarbonaphtolsäure (SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2700). — Zersetzt sich, vor dem Schmelzpunkt, über 200°. Liefert ein bei 185° schmelzendes **Acetylderivat**.

b. p-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Sulfobenzolazocarbonaphtolsäure $SO_3H.C_6H_4.N_2.C_{10}H_5(OH).CO_2H$ mit Sn und HCl (SCHMITT, BURKARD). — Gleicht der m-Säure. Zersetzt sich, vor dem Schmelzen, oberhalb 200°. Liefert ein bei 195° schmelzendes **Acetylderivat**.

c. Amidocarbonaphtolsäure. *Bildung.* Man löst α-Carbonaphtolsäure in verdünntem Alkali, giebt (1 Mol.) Diazobenzolchlorid hinzu und erwärmt den gebildeten Niederschlag mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (NIETZKI, GUITERMAN, *B.* 20, 1275). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Eisessig u. s. w., löslich in Alkalien. Zerfällt oberhalb 300° in CO_2 und α-Amido-α-Naphtol.

2. α-(αα-)**Oxynaphtoësäure.** *Bildung.* Durch Schmelzen von α-Sulfo-α-Naphtoësäure mit Kali (BATTERSHALL, *A.* 168, 121; STUMPF, *A.* 188, 4). — Feine, lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 234—237°. Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzigvioletten Niederschlag. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kalk, in CO_2 und α-Naphtol. — Die Salze der Erden scheinen sich an der Luft zu oxydiren.

3. **Oxynaphtoësäure** ($CO_2H : OH = 1 : 1'$). *Bildung.* Entsteht, neben dem Anhydrid $C_{11}H_6O_2$, beim Behandeln von α-Amido-α-Naphtoësäure mit salpetriger Säure (EKSTRAND, *B.* 19, 1138). — Feine Nädelchen (aus Aether). Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Wasser, zerfließt in Alkohol und Aether. Das Kalksalz giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag.

Anhydrid $C_{11}H_6O_2 = C_{10}H_6\langle{}^{O}_{CO}\rangle$. Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol); dicke Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 108° (EKSTRAND). Sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und CS_2. Unlöslich in Alkohol.

Bromoxynaphtoëanhydrid $C_{11}H_5BrO_2 = C_{10}H_5Br\langle{}^{O}_{CO}\rangle$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung des Anhydrids in CS_2 mit Brom und etwas Jod (EKSTRAND, *B.* 19, 1139). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in Alkohol.

4. β-**Carbonaphtolsäure.** β-Naphtol wird durch Behandeln mit CO_2 und Natrium viel schwerer in eine Säure $C_{11}H_8O_3$ umgewandelt als α-Naphtol (SCHAEFFER, *A.* 152, 292).

Aehnelt der α-Carbonaphtolsäure. Eisenchlorid bewirkt in der Lösung des Kaliumsalzes eine tintenartig violettschwarze Färbung. Verhält sich gegen HNO_2 und HNO_3 wie α-Carbonaphtolsäure. Mit Diazobenzol entstehen CO_2 und Benzolazonaphtol.

5. β-(αβ-)**Oxynaphtoësäure.** *Bildung.* Beim Schmelzen von β-Sulfo-α-Naphtoësäure mit Kali (STUMPF, *A.* 188, 6). — Feine Nadeln (aus heißem Wasser); Drusen (aus Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt bei 245—247°. Leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, leicht in Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung,

aber beim Erwärmen entsteht ein rothbrauner Niederschlag. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und β-Naphtol.

6. γ-(αβ-)**Oxynaphtoësäure**. *Bildung*. Beim Schmelzen von γ-Sulfo-α-Naphtoësäure mit Kali (STUMPF, *A.* 188, 8). — Kleine, verästelte Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 187°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen chokoladefarbigen Niederschlag. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und β-Naphtol.

7. α-**Oxy**-β-**Naphtoësäure**. *Bildung*. Beim Schmelzen von Sulfo-β-Naphtoësäure mit Kali (BATTERSHALL, *A.* 168, 25; STUMPF, *A.* 188, 11). — Lange Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 210—211° (S.). Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmutzigrothen Niederschlag, der beim Kochen fast schwarz wird. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und α-Naphtol.

8. ββ(?)-**Oxynaphtoësäure**. *Bildung*. Entsteht, neben Dinaphtol und β-Naphtol, bei vorsichtigem Schmelzen von 1 Thl. β-Naphtolaldehyd $OH.C_{10}H_6.CHO$ mit (6 Thln.) Kali (G. KAUFFMANN, *B.* 15, 806). Man übersättigt die Schmelze mit HCl und behandelt den Niederschlag mit Soda, wodurch nur Oxynaphtoësäure in Lösung geht. Beim Behandeln von trockenem β-Naphtolnatrium mit flüssiger Kohlensäure und Erhitzen des Produktes auf 130° (SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2701). — Feine, filzige Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in absolutem Alkohol. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 156—157; bei langsamem Erhitzen beginnt schon bei 124—128° regelmäfsig CO_2 zu entweichen. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Waser, quantitativ in CO_2 und β-Naphtol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

Salze: SCHMITT, BURKARD, *B.* 20, 2702. — $NH_4.\bar{A}$. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2$. — $Ba.\bar{A}_2$. — Das Ba- und Pb-Salz sind Niederschläge. — $Ag.C_{11}H_7O_3$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $C_{12}H_{10}O_3 = C_{11}H_7O_3.CH_3$. Schmelzp.: 76° (SCHMITT, BURKARD).

Aethylester $C_{13}H_{12}O_3 = C_{11}H_7O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 55° (SCHM., B.).

9. β-**Naphtolcarbonsäure**. *Bildung*. Beim Ueberleiten von CO_2 bei 280—290° über β-Naphtolnatrium (SCHMITT. BURKARD, *B.* 20, 2702). — Glänzende, rhombische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 216°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt.

10. Beim Behandeln eines Gemenges von Phenylcarbimid und α- oder β-Methylnaphtyläther $C_{10}H_7.OCH_3$ mit $AlCl_3$ entstehen die Anilide zweier Methylderivate von **Oxynaphtoësäuren** (LEUCKART, SCHMIDT, *B.* 18, 2340).

a. α-Derivat $C_{18}H_{15}NO_2 = CH_3O.C_{10}H_6.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung*. Aus α-$C_{10}H_7O.CH_3$, $CO.NC_6H_5$ und $AlCl_3$. — Feine Prismen. Schmelzp.: 218°.

b. β-Derivat $C_{18}H_{15}NO_2 = CH_3O.C_{10}H_6.CO.NH.C_6H_5$. *Bildung*. Aus β-$C_{10}H_7O.CH_3$, $CO.NC_6H_5$ und $AlCl_3$. — Lanzettförmige Nadeln. Schmelzp.: 169°.

2. Säuren $C_{12}H_{10}O_3$.

1. **Naphtylglykolsäure** $C_{10}H_7.CH(OH).CO_2H$. *Bildung*. Beim Behandeln von α-Naphtoylameisensäure $C_{12}H_8O_3$ mit Natriumamalgam (BÖSSNECK, *B.* 16, 640). — Blättchen.

2. **Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure**. *Bildung*. Beim Kochen von Acetophenonacetylessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali (PAAL, *B.* 16, 2869; 17, 916). $C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5 + KHO = C_{12}H_9O_3.K + C_2H_5.OH + H_2O$. — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 113—114°. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol zuweilen in wasserhaltigen, feinen Nadeln, die an der Luft verwittern und bei 115—120° schmelzen. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure, schwer in CS_2. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Benzoësäure, CO_2 und Essigsäure oxydirt. Mit HJ entsteht ein bei 220° siedender Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{14}$. Nimmt direkt Brom auf. Verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin. Wandelt sich beim Kochen mit HCl in die isomere Methylphenylfurfurancarbonsäure um.

Isonitrosoderivat $C_{12}H_{12}N_2O_3$. *Bildung*. Beim Versetzen einer Lösung von Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure in (1½ Mol.) Soda mit (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin (PAAL, *B.* 17, 2761). Man lässt 4—5 Tage in der Kälte stehen, fällt dann mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus verdünnter HCl um. — Glänzende Blätter. Wird bei 150° dunkel und schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 172°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Alkalien und Säuren.

CH . C.COH

3. **Methylphenylfurfurancarbonsäure** $C_6H_5.\ddot{C}.O.\ddot{C}.CH_3$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen der isomeren Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure (PAAL, *B.* 17, 2762) oder von Acetophenonacetessigsäureäthylester $C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5$ (PAAL, *B.* 17, 2764; vgl. WELTNER, *B.* 17, 69) mit Salzsäure. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 180—181°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, schwer in kochendem Ligroïn. Sublimirt schon von 100° an in Nadeln. Wird von alkalischer Chamäleonlösung glatt zu Benzoësäure oxydirt. Wird durch Natriumamalgam nicht verändert. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Zerfällt, bei längerem Kochen mit HCl oder HJ, in CO_2 und Methylphenylfurfuran. Dieselbe Spaltung erfolgt beim Glühen mit Zinkstaub oder Erhitzen mit Wasser auf 250°. — K.Ā. Grofse Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser.

Salze: PAAL, *B.* 17, 917. — $NH_4.C_{12}H_9O_3$. Sehr schwer lösliche Kryställchen. K.Ā + xH_2O. Nadeln (aus Wasser). Krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien, langen, glänzenden Nadeln. Fast unlöslich in überschüssigen Alkalien.

Aethylester $C_{14}H_{14}O_3 = C_{12}H_9O_3.C_2H_5$. Flüssig. Destillirt, in kleinen Mengen, fast unzersetzt (PAAL, *B.* 17, 917).

Acetylderivat $C_{14}H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Methylphenylfurfurancarbonsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (PAAL, *B.* 17, 2763). — Grofse, durchsichtige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 80—83°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt; löst sich aber leicht in kalter Natronlauge, dabei Methylphenylfurfurancarbonsäure regenerirend.

E. Säuren $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. α-Naphtylglyoxylsäure (Naphtoylameisensäure) $C_{12}H_8O_3 = C_{10}H_7.CO.CO_2H$. *Darstellung.* Durch einstündiges Kochen des Amids (s. u.) mit verdünnter Salzsäure am Kühler (BÖSSNECK, 15, 3066; 16, 640). Beim Behandeln einer verdünnten, wässerigen Lösung von Methyl-α-Naphtylketon, in der Kälte, mit $KMnO_4$ (CLAUS, FEIST, *B.* 19, 3180). Feine Nadeln. Schmelzp.: 113,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, schwer in CS_2 und Ligroïn. Schüttelt man die Lösung der Säure in thiophenhaltigem Benzol mit Vitriolöl, so färbt sich die Masse braunroth, später braun; fügt man alsdann Wasser hinzu, so färbt sich die Benzolschicht carmoisinroth. Wird von Natriumamalgam zu α-Naphtylglykolsäure $C_{12}H_{10}O_3$ und von HJ zu α-Naphtylessigsäure $C_{12}H_{10}O_2$ reducirt. Wird durch $KMnO_4$ zu α-Naphtoësäure oxydirt. Ca.Ā₂ + 4½H_2O. Krusten. Leicht löslich in kaltem Wasser und ebenso leicht auch in heifsem (CL., F.). — Ba.Ā₂ + 4½H_2O. Gleicht dem Calciumsalz (CL., F.). — Ag.Ā. Amorpher Niederschlag.

Amid $C_{12}H_9NO_2 = C_{10}H_7.CO.CO.NH_2$. *Darstellung.* Man lässt α-Naphtoylcyanid 1—2 Tage lang mit dem mehrfachen Volumen salzsäurehaltigen Eisessigs stehen (B.). Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°.

Nitril $C_{10}H_7.CO.CN$. Siehe α-Naphtoylcyanid S. 925.

2. Säuren $C_{13}H_{10}O_3$.

1. β-**Naphtocumarsäure** $OH.C_{10}H_6.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen von 2 Thln. Naphtocumarin (s. u.) mit 5 Thln. KHO und 5 Thln. Wasser auf 170° (KAUFFMANN, *B.* 16, 686). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.: 170°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

Anhydrid (Naphtocumarin) $C_{13}H_8O_2 = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}O\\C_2H_2\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Bei 2½stündigem Erhitzen von 2 Thln. β-Naphtolaldehyd mit 2 Thln. Natriumacetat und 9—10 Thln. Essigsäureanhydrid auf 180° (KAUFMANN). $OH.C_{10}H_6.CHO + (C_2H_3O)_2O = C_{13}H_8O_2 + C_2H_4O_2 + H_2O$. Man übergiefst das Produkt mit Wasser und krystallisirt das Ungelöste aus verdünnter Essigsäure um. — Feine, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 118°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Essigsäure. Die wässerige Lösung fluorescirt bläulich. Löst sich in kochender Kalilauge, wird aber aus der Lösung, durch Säuren, unverändert gefällt. Erst beim Erhitzen mit Kali auf 170° erfolgt Umwandlung in Naphtocumarsäure.

2. **Isonaphtocumarsäure** $OH.C_{10}H_6.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von β-Naphtol mit Aepfelsäure und Vitriolöl (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 1651).

Anhydrid $C_{13}H_8O_2$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 141°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Essigsäure. Verhält sich gegen Alkalien wie Cumarin.

3. Säuren $C_{14}H_{12}O_3$.

1. **Benzilsäure** (Diphenylglykolsäure) $(C_6H_5)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ (LIEBIG, *A.* 25, 25; ZININ, *A.* 31, 329) oder Dibenzoyl $C_{14}H_{10}O_3$ (KLINGER, *B.* 19, 1863) mit alkoholischer Kalilauge. Durch Kochen von Diphenylbromessigsäure $(C_6H_5)_2.CBr.CO_2H$ mit Barytwasser (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 131). — *Darstellung.* Man trägt 1 Thl. Benzil in 5 Thle., mit wenig Wasser vermischtes, schmelzendes Kali ein (E. FISCHER, *B.* 14, 326), löst die Schmelze in Wasser und fällt mit HCl. Die Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. Ist ihr viel Benzoësäure beigemengt, so behandelt man sie mit einer ungenügenden Menge Sodalösung, welche vorzugsweise die Benzilsäure löst (JENA, *A.* 155, 79). Man kocht 5 Stunden lang 15 g Benzoïn mit 20 g KOH und 250—300 ccm Wasser, säuert dann an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung versetzt man mit Kalihydrat, wobei sich benzilsaures Kalium abscheidet, das man absaugt und mit Kalilauge wäscht (KLINGER, *B.* 19, 1868). — Kleine, monokline Nadeln. Schmelzp.: 150° (JENA); in höherer Temperatur nimmt die geschmolzene Masse eine tiefrothe Farbe an. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl mit Purpurfarbe (charakteristisch). Schmeckt bitter. Bei mehrstündigem Erhitzen von Benzilsäure auf 180° entstehen Dibenzilsäure $C_{28}H_{22}O_5$, Aethyldibenzoïn $C_{30}H_{26}O_4$, Benzophenon und andere Körper. Benzilsäure wird von Chromsäure zu CO_2 und Benzophenon oxydirt; beim Glühen mit Natronkalk liefert sie CO_2 und Benzhydrol $(C_6H_5)_2.CH.OH$. Von HJ wird sie zu Diphenylessigsäure $C_{14}H_{12}O_2$ reducirt. — $K.C_{14}H_{11}O_3$. Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (ZININ). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Krusten, leicht löslich in Wasser (JENA). Schmilzt unter heißem Wasser; krystallisirt aus Alkohol in wasserfreien Nadeln (SYMONS, ZINCKE). — $Pb.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag; schmilzt beim Erhitzen zur rothen Flüssigkeit (ZININ). — $Ag.\bar{A}$. Unbeständiger Niederschlag; entwickelt bei längerem Kochen mit Wasser Benzophenon.

Aethylester. Flüssig, nicht destillirbar (JENA).

Aethylbenzilsäure $C_{14}H_{11}(C_2H_5)O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylbenzoïn und Hydrobenzoïn, beim Erhitzen von 4 Thln. Benzoïn mit der Lösung von 1 Thl. Natrium in 15 Thln. Alkohol (von 92 %) auf 150°. Der Röhreninhalt wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei Aethyl- und Hydrobenzoïn zurückbleiben, und die wässerige Lösung mit HCl gefällt (JENA, LIMPRICHT, *A.* 155, 96). — Hellgelbe, terpentinähnliche Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich nicht in kalter Sodalösung oder Ammoniak; löst sich leicht in alkoholischer Kalilauge, fast gar nicht in wässeriger. Destillirt unzersetzt (?).

Chlorid $C_{14}H_{11}O_2.Cl$. Flüssig. Siedet gegen 270° (CAHOURS, *A.* 70, 46).

Anhydrid (Dibenzilsäure) $C_{28}H_{22}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzilsäure auf 180° (JENA, *B.* 2, 385). — Nadeln. Schmelzp.: 196°. Wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 180° in Benzilsäure um. — Beim Erhitzen von Benzilsäure mit P_2O_5 scheint Benzil zu entstehen (JENA, *B.* 3, 416).

2. **o-Benzhydrylbenzoësäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Existirt nicht im freiem Zustande. Das Anhydrid der Säure entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von o-Benzoylbenzoësäure mit Zink und Salzsäure (ROTERING, *J.* 1875, 596).

Das **Anhydrid** $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5.CH\left\langle {O \atop C_6H_4} \right\rangle CO$ ist ein in Wasser unlösliches Pulver, das sich schwer in kaltem, leicht in heißem, absolutem Alkohol und in Aether löst und daraus in Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 115°. Wird von Oxydationsmitteln in o-Benzoylbenzoësäure übergeführt. Unlöslich in NH_3; wird von Kali erst nach längerem Erwärmen gelöst unter Bildung von o-benzhydrylsaurem Salz. Aus der kalischen Lösung fällen Säuren wieder das Anhydrid. Beim Erhitzen des Anhydrids mit PCl_5 auf 130—140° entstehen Anthrachinon und gechlorte Anthracene. — Salze der o-Benzhydrylbenzoësäure lassen sich nur durch Behandeln des Anhydrids mit Alkalien oder Erden, in Gegenwart von Alkohol, darstellen. Von Wasser werden sie zersetzt. — $K.C_{14}H_{11}O_3$. Amorph, glasartig. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph, glasartig; löslich in Alkohol.

3. **m-Benzhydrylbenzoësäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Benzoylbenzoësäure mit Natriumamalgam (SENFF, *A.* 220, 242). — Feine, atlasglänzende Nädelchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 121°. Zersetzt sich in höherer Temperatur. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. In Wasser etwas leichter löslich als die m-Benzoylbenzoësäure. Wird durch Chromsäuregemisch in m-Benzoylbenzoësäure umgewandelt. Wird von Natriumamalgam langsam, von HJ leichter zu m-Benzylbenzoësäure oxydirt.

Salze: SENFF, *A.* 220, 242. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Feine Nädelchen. Schmilzt bei 90° im Krystallwasser. In Alkohol leichter löslich als in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$.

Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Ag.Ā + H_2O. Pulveriger Niederschlag. Löst sich etwas in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in feinen, kurzen Nadeln.

4. **p-Benzhydrylbenzoësäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ mit Zink und alkoholischer Salzsäure (ZINCKE, *A.* 161, 102). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 164—165°. Nicht unzersetzt flüchtig. Ziemlich löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Toluol. Löst sich mit gelbrother Farbe in Vitriolöl. Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoylbenzoësäure oxydirt; HJ oder Natriumamalgam reduciren zu Benzylbenzoësäure.

Salze: ROTERING, *J.* 1875, 598. — NH_4.Ā. Blättchen. — Na.Ā. Blättchen. — K.Ā. Sehr lange, feine Nadeln. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. — Ca.$Ā_2$ + $5H_2O$. Nadeln (Z.). — Ba.$Ā_2$. Lange Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser (Z.). — Ag.Ā. Niederschlag, löslich in viel Wasser (Z.).

Methylester $C_{15}H_{14}O_3 = C_{14}H_{11}O_3.CH_3$. Lange Prismen. Schmelzp.: 109—110° (ROTERING).

Aethylester $C_{16}H_{16}O_3 = C_{14}H_{11}O_3.C_2H_5$. Syrup (ROTERING).

5. **Benzyloxybenzoësäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzylphenol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.OH$ mit Natrium und CO_2 (PATERNÒ, FILETI, *J.* 1873, 440). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. — Ag.Ā. Käsiger Niederschlag; krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln.

6. **p-Phenol-o-Toluylsäure** $OH.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. **Methyläthersäure** $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei 12stündigem Digeriren von 1 Thl. Anisolphtaloylsäure $CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit 10 Thln. Ammoniak, 10 Thln. Wasser und 3—4 Thln. Zinkstaub (NOURRISSON, *Bl.* 46, 206). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol. — Na.Ā + $\frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Krystallinische Masse. Aeufserst löslich in Wasser und Alkohol.

7. **β-Naphtolangelikasäure** $OH.C_{10}H_6.C(CH_3):CH.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht durch Behandeln eines Gemenges von β-Naphtol und Acetessigsäureäthylester mit Vitriolöl (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2190).

Anhydrid $C_{14}H_{10}O_2$. Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 161 bis 162° (P., C.). Kaum löslich in Wasser und Aether, löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt smaragdgrün.

4. Säuren $C_{15}H_{14}O_3$.

1. **Benzylkresotinsäure** $\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\CH_3\end{matrix}\!>\!C_6H_2\!<\!\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzyl-p-Kresol $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3).OH$ mit CO_2 und Natrium (PATERNÒ, MAZZARA, *B.* 11, 2030). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 164—166°.

2. **α-o-Toluylenhydratcarbonsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Desoxybenzoïncarbonsäure $C_{15}H_{12}O_3$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1020). Man übersättigt die Lösung, in der Kälte, mit HCl (GABRIEL, *B.* 18, 3480). — Kleine, sechsseitige Plättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 94 bis 96°. Geht bei 100° in das Anhydrid über.

Anhydrid $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5.CH_2.CH\!<\!\begin{matrix}O\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!CO$. Krystallisirt aus Aetheralkohol in langen Nadeln. Schmelzp.: 58—60° (G., M.). Sehr wenig löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol und Aether. Unlöslich in kalten Alkalien, löslich in heifsen. Aus der alkalischen Lösung wird durch Säuren das unveränderte Anhydrid gefällt.

3. **β-o-Toluylenhydratcarbonsäure** $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von β-o-Desoxybenzoïncarbonsäure $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, *B.* 18, 2447). — Krystallpulver. Schmelzp.: 125—127°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in $CHCl_3$. Geht schon in der Kälte theilweise in das Anhydrid über; diese Umwandlung geschieht völlig beim Schmelzen. Ag.Ā. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid $C_{15}H_{12}O_2$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 89—90° (GABRIEL). Unlöslich in kalten Alkalien.

4. **p-Tolylphtalidsäure** $CH_3.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. Das **Anhydrid** (p-Tolylphtalid) $C_{15}H_{12}O_2 = CH_3.C_6H_4.\overline{CH.C_6H_4.CO}$ (—O—) dieser Säure entsteht beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Toluyl-o-Benzoësäure $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zn und HCl (GRESLY, *A.* 234, 235). — Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129°.

Wenig löslich in kaltem Alkohol. Löst sich nicht in NH_3, löst sich langsam in warmer Kalilauge.

5. **Phenylmelilotsäure** $OH.C_6H_4.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von Phenylcumarin $C_{15}H_{10}O_2$ (S. 1100) in wässerigem Alkohol mit Natriumamalgam (SARDO, *G.* 13, 273). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 120°. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. — $Ag.C_{15}H_{13}O_3$. Wenig löslich in kaltem Wasser.

6. **Lapachosäure** (Grönhartin, Taigusäure) $(CH_3)_2.CH.CH:CH.C_{10}H_4(OH)O_2$ (?). Im „Grünherz" von Surinam (Greenheart) (STEIN, *Z.* 1867, 92). Im Taigu- oder Lapacholiolz, das von verschiedenen südamerikanischen Bigogniaceen (Tecoma) abstammt (PATERNÒ, *G.* 12, 337; vgl. ARNAUDON, *J.* 1858, 264). — *Darstellung.* Man kocht 10 Thle. des Holzes mit $^1/_2$ Thl. krystallisirter Soda und 8 Thln. Wasser aus und filtrirt nach dem Erkalten. Das Ungelöste wird noch 2—3 Mal mit $^1/_{10}$ Thl. Soda und Wasser ausgekocht und die Auszüge durch HCl gefällt. Die gefällte Säure wird so lange mit Aether behandelt, bis dieser farblos abläuft, und dann aus nicht zu wenig kochendem Benzol umkrystallisirt (PATERNÒ). — Kleine, gelbe, monokline Prismen (aus Aether oder Benzol) (PANEBIANCO, *G.* 10, 80). Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, leicht in heifsem Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig, weniger in Aether, unlöslich in kochendem Wasser. Schmelzp.: 138°. Kann in einem Gasstrome theilweise sublimirt werden. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe. Wird von Chromsäuregemisch verbrannt. Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht Oxalsäure. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) wirkt in der Wärme lebhaft ein und erzeugt grofse Mengen Phtalsäure. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Isobutylen und Naphtalin. Mit Kalilauge und Zinkstaub entsteht eine krystallisirte, sehr unbeständige Hydrolapachosäure, die sich an der Luft rasch zu Lapachosäure oxydirt. Beim Kochen von Lapachosäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird ein bei 304—306° siedender, flüssiger Kohlenwasserstoff (Amylnaphtalin ?) gebildet und daneben etwas β-Dinaphtyl. Wandelt sich beim Lösen in koncentrirtem Vitriolöl in das isomere Lapachon um. Brom wirkt substituirend. Zerlegt, bei Siedehitze, kohlensaure Erden.

Salze: PATERNÒ. — $NH_4.\bar{A}$. Grofse, ziegelrothe Nadeln. Verliert leicht NH_3. — $Na.\bar{A} + 5H_2O$. Tiefrothe, strahlig-krystallinische Masse. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 15,13 Thle. wasserfreies Salz. Weniger löslich in Alkohol. — $K.\bar{A}$. Gleicht dem Natriumsalz. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 33,28 Thle. Salz. — $Ca.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Ziegelrother, amorpher Niederschlag, der beim Kochen in ein braunes, körniges Pulver übergeht. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 0,224 Thle. Salz. — $Sr.\bar{A}_2 + 1^1/_2H_2O$. Braunrother Niederschlag. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Sehr feine, lange Nadeln (aus siedendem Wasser). 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 0,23 Thle. wasserfreies Salz. — $Pb.\bar{A}_2$. Orangerother, pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser; löst sich etwas in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen, flachen, braunrothen Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Scharlachrother, pulveriger Niederschlag.

Anilinsalz $C_6H_7N.C_{15}H_{14}O_3$. Kleine, orangegelbe, prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121—122°. — o-Toluidinsalz $C_7H_9N.C_{15}H_{14}O_3$. Gelbe Tafeln. Schmelzp.: 135°. — p-Toluidinsalz $C_7H_9N.C_{15}H_{14}O_3$. Orangegelbe Tafeln. Schmelzp.: 129,5—130°.

Acetylderivat $C_{17}H_{16}O_4 = C_{15}H_{13}(C_2H_3O)O_3$. *Darstellung.* Man erwärmt 3—7 Minuten ein Gemenge von 2 Thln. Lapachosäure, 2 Thln. Natriumacetat und 5 Thln. Essigsäureanhydrid, bis dasselbe sich grün zu färben beginnt. Dann fällt man mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Acetylchlorid wirkt, bei Siedehitze, nicht auf Lapachosäure ein (PATERNÒ, *G.* 12, 357). — Schwefelgelbe, kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 82—83°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether und in kochendem Alkohol. Wird schon durch kaltes, alkoholisches Ammoniak verseift. In der eisessigsauren Lösung erzeugt Brom sofort Bromlapachosäure. Löst sich bei 0° in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) unter Bildung einer Nitroverbindung $C_{15}H_{12}(NO_2)(C_2H_3O)O_3$, die aus Benzol in mennigrothen Tafeln krystallisirt und bei 166 bis 170° schmilzt.

Diacetylderivat $C_{19}H_{18}O_5$ oder $C_{38}H_{38}O_{10} = (C_2H_3O_2)_2.C_{15}H_{13}O.O.C_{15}H_{13}(C_2H_3O_2)_2$(?). *Darstellung.* Wie bei der Monoacetylverbindung, nur lässt man das Kochen des Gemisches $^1/_4$ Stunde andauern. Man wäscht das Produkt mit Aether und krystallisirt es aus Alkohol um (PATERNÒ). — Kleine Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 131—132°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether; mäfsig löslich in kochendem Alkohol und Essigsäure. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert. Unlöslich in kohlensauren Alkalien. Löst sich in alkoholischem Kali. Diese Lösung wird durch Wasser nicht gefällt; Säuren scheiden aber einen Körper $C_{30}H_{26}O_6$ (?) $= O_2.C_{15}H_{13}.O.O.C_{15}H_{13}O_2$ (?) aus,

der aus wässerigem Alkohol in orangefarbenen, seideglänzenden, kleinen Nadeln krystallisirt, bei 140–141° schmilzt und sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol löst, aber nicht in Alkalien. Mit Brom liefert die Diacetyllapachosäure keine Bromlapachosäure. Mit HNO_3 entstehen zwei krystallisirte Verbindungen.

Bromlapachosäure $C_{15}H_{13}BrO_3 = C_{15}H_{13}(OBr)O_2$ (?). *Darstellung.* In eine lauwarme Lösung von 50 g Lapachosäure in 400 g Essigsäure giefst man rasch ein Gemisch aus 35 g Brom und 35 g Essigsäure und trägt dann das Ganze in viel Wasser ein. Der gefällte Niederschlag wird abgepresst, mit Aether gewaschen und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (PATERNÒ, *G.* 12, 353). — Orangerothe, glasglänzende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Aether; löslich in Benzol und Essigsäure. Unlöslich in kalten, wässerigen Alkalien. Löst sich unzersetzt in kalter, gewöhnlicher Salpetersäure; beim Erwärmen wird Phtalsäure gebildet. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl und in alkoholischem Kali. Zersetzt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100°. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, denselben Körper $C_{30}H_{26}O_5$, der auch aus Lapachon entsteht.

Lapachon $(C_{15}H_{14}O_3)_2 = OH.C_{10}H_4(C_5H_9)\left\langle{O.O \atop O.O}\right\rangle C_{10}H_4(C_5H_9).OH$. *Bildung.* Beim Auflösen von Lapachosäure in Vitriolöl oder in eiskalter Salpetersäure (PATERNÒ, *G.* 12, 372). — *Darstellung.* Man schüttelt 1 Thl. Lapachosäure mit 4 Thln. Vitriolöl, giefst die Lösung in viel kaltes Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um. — Orangerothe, seideglänzende, flache Nadeln. Schmelzp.: 155—156°. Unlöslich in Wasser und in kalter Kalilauge, reichlich löslich in kochendem Alkohol, weniger in Aether, sehr leicht in Benzol. Wird von HNO_3 langsam zu Phtalsäure oxydirt. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub dieselben Produkte wie Lapachosäure. Wird von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht der Körper $C_{30}H_{26}O_5$. Liefert mit HJ und Phosphor dieselben Produkte wie Lapachosäure.

Verbindung $C_{26}H_{26}O_5$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Lapachon oder Bromlapachosäure mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PATERNÒ, *G.* 12, 373). — *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemenge von 25 g Lapachon, 40 g Natriumacetat und 150 g Essigsäureanhydrid, fällt mit Wasser und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Aether. — Bronzerothe Tafeln mit blauem Reflex, die im durchscheinenden Lichte goldgelb erscheinen. Wird beim Reiben indigblau, kupferglänzend. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, doch ist die Lösung in Alkohol oder Aether himmelblau gefärbt. Etwas löslich in CS_2 und PCl_3. Löslich in 1300 Thln. kochendem und in 3000 Thln. kaltem Essigsäureanhydrid. Unlöslich in kochender Kalilauge; löst sich unter Zersetzung in Vitriolöl und in koncentrirter HNO_3.

7. **Ditolylcarbolaktonsäure.** *Bildung.* Das Anhydrid $C_{15}H_{12}O_2$ dieser Säure entsteht beim Destilliren von (a-)o-Oxy-m-Toluylsäure ($CO_2H : OH : CH_3 = 1 : 2 : 5$) mit Essigsäureanhydrid (BISTRZYCKI, KOSTANECKI, *B.* 18, 1988). — Das **Anhydrid** krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln, die bei 143° schmelzen. Die Lösung des Anhydrids in Vitriolöl fluorescirt bläulichgrün.

5. Säuren $C_{16}H_{16}O_3$.

1. **Oxatolylsäure** (Dibenzylglykolsäure) $(C_6H_5.CH_2)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Behandeln eines Gemenges von Dibenzylketon und KCN mit (2 Mol.) rauchender Salzsäure (SPIEGEL, *A.* 219, 45). $(C_7H_7)_2.CO + CNH = (C_7H_7)_2C(OH).CN$. Beim Kochen von vulpinsaurem Kalium mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,05—1,15) (MÖLLER, STRECKER, *A.* 113, 69). $C_{19}H_{14}O_5 + 3H_2O = C_{16}H_{16}O_3 + 2CO_2 + CH_4O$ (Holzgeist). — Geradrhombische, vierseitige Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 156—157° (SPIEGEL). Kaum löslich in kochendem Wasser, leicht in Aether und in kochendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2—1,3), in Oxalsäure und Toluol. $C_{16}H_{16}O_3 + H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_7H_8$. Löst sich in rauchender Salpetersäure unter Bildung von Nitrooxatolylsäure. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entsteht ein mit Wasserdämpfen etwas flüchtiges, leicht lösliches Oel, offenbar ein Anhydrid. PCl_5 erzeugt einen Phosphorsäureester. — $Ba(H_{16}H_{15}O_3)_2 + 4H_2O$. Kleine Krystalle (aus wässerigem Alkohol), schwer löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Nadeln, kaum löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{17}H_{18}O_3 = C_{16}H_{15}O_3.CH_3$. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 71° (SPIEGEL). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Aethylester $C_{18}H_{20}O_3 = C_{16}H_{15}O_2.C_2H_5$. Säulen. Schmelzp.: 45,5° (M., S.).

Phosphorsäureester $C_{16}H_{15}O_2.H_2PO_4$. *Darstellung.* Man behandelt Oxatolylsäure

bei 100° mit PCl_5 und giefst das Produkt in Wasser (SPIEGEL). — Glasglänzende, monokline Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter starker Gasentwickelung bei 160°. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser.

Acetyldibenzylglykolsäuren $C_{18}H_{18}O_4 = (C_7H_7)_2.C(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dibenzylglykolsäure mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). Man destillirt das überschüssige Acetanhydrid ab, kocht den Rückstand mit Soda und fällt die Lösung durch Säure. — Blättchen (aus Chloroform + Ligroïn). Schmelzp.: 106°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Liefert bei 200° das Anhydrid $C_{16}H_{14}O_2$.

Anhydrid $C_{16}H_{14}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetyldibenzylglykolsäure auf 190—200° (SPIEGEL). $C_{16}H_{15}(C_2H_3O)O_3 = C_{16}H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$. Man krystallisirt das Produkt erst aus Ligroïn + Benzol und dann aus Benzol um. — Glasglänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, in heifsem Benzol und CS_2, schwer in Ligroïn. Wird schon von kalter Sodalösung in Dibenzylglykolsäure übergeführt.

Amid $C_{16}H_{15}O_2.NH_2$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Nitrils (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf 120—130° (SPIEGEL, *A.* 219, 45). — Lange, verfilzte Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 192—193°. Unlöslich in Aether. Sehr beständig gegen Alkalien und Säuren; wird von Salzsäure erst bei 140° zu Dibenzylglykolsäure verseift.

Nitril $C_{16}H_{15}NO = (C_7H_7)_2.C(OH).CN$. Flache Rhomben (aus Alkohol). Wird bei 113° unter Zersetzung flüssig (SPIEGEL). Zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Kalilauge in HCN und Dibenzylketon. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 140°, NH_3 und Oxatolylsäure.

2. **m-Xylylphtalidsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid** (m-Xylylphtalid) $C_{16}H_{14}O_2 = (CH_3)_2.C_6H_3.CH.C_6H_4.CO$ (CH und CO durch O verbunden). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von m-Xylolphtaloylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zn und HCl (GRESLY, *A.* 234, 237). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 83,5—84°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol.

3. **Säure aus Reten.** *Bildung.* Entsteht, neben Retensäure $C_{18}H_{18}O_2$ und Dioxyretisten, beim Behandeln von Reten $C_{18}H_{18}$ mit Chromsäuregemisch (EKSTRAND, *A.* 185, 108). — *Darstellung.* Siehe Retensäure. — Blätter oder Schuppen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 139°. Etwas löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — $Na.C_{16}H_{15}O_3$. Hellgelbe Blätter. — $Ba.\bar{A}_2$. Grofse Blätter.

6. Säuren $C_{17}H_{18}O_3$.

1. **Mesitylphtalidsäure** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid** (Mesitylphtalid) $C_{17}H_{16}O_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.CH.C_6H_4.CO$ (CH und CO durch O verbunden). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Mesitylenphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zn und HCl (GRESLY, *A.* 234, 237). — Kurze, dicke Nadeln. Schmelzp.: 163—164°.

2. **Pseudocumylphtalidsäure** $(CH_3)_3.C_6H_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. **Anhydrid** (Pseudocumylphtalid) $C_{17}H_{16}O_2 = (CH_3)_3.C_6H_2.CH.C_6H_4.CO$ (CH und CO durch O verbunden). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Pseudocumolphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zn und HCl (GRESLY, *A.* 234, 238). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 140°.

3. **Tetrahydrocornicularsäure** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CH(OH).CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässerigen, möglichst neutral gehaltenen Lösung von Hydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$ mit Natriumamalgam (SPIEGEL, *A.* 219, 35). — Dickflüssiges Oel. Zerfällt schon beim Kochen mit Wasser in das Anhydrid und Wasser. Wird von HJ zu Diphenylvaleriansäure $C_{17}H_{18}O_2$ reducirt.

Anhydrid $C_{17}H_{16}O_2$. Dünne, flache Nadeln oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 69—71° (SPIEGEL). Sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, schwer in Ligroïn, zerfliefst in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser und Sodalösung. Wandelt sich beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge in Tetrahydrocornicularsäure um.

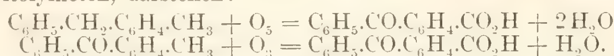
7. Phenylisodurylglykolsäure $C_{18}H_{20}O_3 = (CH_3)_4.C_6H.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$ ($C:CH_3:CH_3:CH_3:CH_3 = 1:2:3:4:6$). *Bildung.* Beim Behandeln von Benzoylisodurol mit Blausäure und Salzsäure (ESSNER, GOSSIN, *Bl.* 42, 172). $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5 + CNH + 2H_2O + HCl = C_{18}H_{20}O_3 + NH_4Cl$. — Pulver. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$.

8. Cuminilsäure $C_{20}H_{24}O_3 = (C_3H_7.C_6H_4)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Cuminil $C_9H_{11}.CO.CO.C_9H_{11}$ in 10 Thle., mit wenig Wasser versetztes, schmel-

zendes Kali (BOESLER, *B.* 14, 326). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 119—120°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Giebt mit Vitriolöl eine gelbrothe Färbung. Liefert bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Essigsäure Cuminsäure und ein indifferentes Oel. — $Ba(C_{20}H_{23}O_3)_2$.

F. Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$.

Die Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$ sind entweder Ketonsäuren oder Oxysäuren. Säuren der ersten Art erhält man durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen oder Ketonen. So lässt sich z. B. Benzoylbenzoësäure sowohl durch Oxydation von Benzyltoluol $C_{14}H_{14}$, wie von Phenyltolylketon, darstellen:



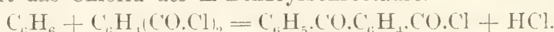
$$C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + 2H_2O$$
$$C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O.$$

Eine zweite allgemeine Bildungsweise der Ketonsäuren beruht auf der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und einem Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6} (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 306).



$$C_6H_6 + C_6H_4(CO)_2O = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H.$$

Eine analoge Reaktion ist auch mit einem Isophtalsäurederivat durchgeführt worden. Lässt man Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzol und Isophtalsäurechlorid einwirken, so resultirt das Chlorid der m-Benzoylbenzoësäure.



$$C_6H_6 + C_6H_4(CO.Cl)_2 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO.Cl + HCl.$$

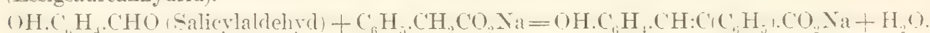
Die Ketonsäuren nehmen bei der Reduktion (durch Zink und HCl) 2 Atome Wasserstoff auf und gehen in Alkoholsäuren über. $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2 = C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. Durch eine weitere Reduktion (vermittelst Zinkstaub und NH_3) gehen sie in Säuren $C_nH_{2n-16}O_2$ über. $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_4 = C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. Beim Schmelzen mit Kali liefern die Ketonsäuren 2 Mol. der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.



$$CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + 2KOH = CH_3.C_6H_4.CO_2K + C_6H_5.CO_2K + H_2O.$$

Die Ketonsäuren, welche von der Phtalsäure deriviren, also die Konstitution $R.CO[1]C_6H_4.CO_2H[2]$ besitzen, liefern, beim Glühen mit Zinkstaub, Anthracen $C_{14}H_{10}$ und dessen Homologe. Beim Erwärmen mit Vitriolöl liefern sie Anthrachinon, resp. dessen Homologe. $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H = C_{14}H_8O_2 + H_2O$.

Die Oxysäuren sind ungesättigte Verbindungen. Man erhält sie (ganz ähnlich wie die Säuren $C_nH_{2n-10}O_2$ aus den Aldehyden $C_nH_{2n-8}O$) durch Erhitzen der Aldehyde $C_nH_{2n-8}O_2$ mit den Salzen der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ und einem wasserentziehenden Mittel (Essigsäureanhydrid).



$$OH.C_6H_4.CHO\ (Salicylaldehyd) + C_6H_5.CH_2CO_2Na = OH.C_6H_4.CH{:}C(C_6H_5).CO_2Na + H_2O.$$

1. Säuren $C_{14}H_{10}O_3$.

1. o-Benzoylbenzoësäure $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Benzyltoluol $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ (PLASKUDA, ZINCKE, *B.* 6, 907), o-Phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4.CH_3$ (BEHR, DORP, *B.* 7, 17), β-Dibenzylbenzol $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$ (ZINCKE, *B.* 9, 32) oder Diphenylenphenylmethan $C_{19}H_{14}$ (HEMILIAN, *B.* 11, 838) mit Chromsäuregemisch. Beim Behandeln eines Gemisches von Phtalsäureanhydrid und Benzol mit Chloraluminium (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1878, 739. $C_6H_6 + C_6H_4(CO)_2O = C_{14}H_{10}O_3$. Bei der Oxydation von Methronol $C_{18}H_{20}$ durch Chromsäuregemisch (H. ERDMANN, *A.* 227, 253). — *Darstellung.* Man trägt allmählich 150 g Chloraluminium in die heiſse Lösung von 100 g Phtalsäureanhydrid in 1 l Benzol ein, gieſst nach dem Erkalten das Benzol ab, zerlegt den Rückstand mit HCl und nimmt ihn hierauf in Sodalösung auf. Aus der Lösung wird durch HCl Benzoylbenzoësäure gefällt, die man aus Xylol umkrystallisirt (PECHMANN, *B.* 13, 1612). — Lange, breite Nadeln (aus heiſsem Wasser); trikline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1879, 727). Schmelzp.: 85—87° (PLASKUDA, *B.* 7, 987), 93—94° (HEMILIAN). Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 127°. In heiſsem Wasser viel leichter löslich als p-Benzoylbenzoësäure. Liefert beim Erhitzen mit P_2O_5 auf 180—200° Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ (BEHR, DORP, *B.* 7, 578). Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure wird Anthrachinonsulfonsäure gebildet (LIEBERMANN, *B.* 7, 805). Wird von Natriumamalgam erst in Benzhydrylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_3$ und dann in Benzylbenzoësäure $C_{14}H_{12}O_2$ übergeführt. Giebt beim Erhitzen mit Phenol und $SnCl_4$ Monoxydiphenylphtalid (das Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_4$). Verbindet sich direkt mit Resorcin und Pyrogallol zu Säureanhydriden (Phtaleïnen). Auch beim Erhitzen

von o-Benzoylbenzoësäure mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} und Aluminiumchlorid entstehen Säureanhydride. $C_{14}H_{10}O_3 + C_6H_6 = C_{20}H_{14}O_2 + H_2O$.

Salze: PLASKUDA, *B.* 7, 987. — $Ca.\bar{A}_2$. Amorph. Sehr leicht löslich in heifsem Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorph; löslich in heifsem Alkohol. — $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flockiger Niederschlag; schmilzt unter heifsem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Methylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_{14}H_9O_3.CH_3$. Rhombische Prismen. Schmelzp.: 52° (PL.).

Aethylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Rhomboëder. Schmelzp.: 58° (PL.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_{28}H_{18}O_5 = (C_6H_5.CO.C_6H_4.CO)_2O$. *Bildung.* Bei der Destillation des gemischten Essigbenzoylbenzoëanhydrides (PECHMANN, *B.* 14, 1866). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120°.

Essigbenzoylbenzoësäureanhydrid $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2.C_2H_3O$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Benzoylbenzoësäure mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (PECHMANN, *B.* 14, 1865). — Grofse, kochsalzähnliche Krystalle. Schmelzp.: 112°. Zerfällt bei 200° in Essigsäureanhydrid und Benzoylbenzoësäureanhydrid. Unlöslich in Alkalien; wird durch längeres Kochen mit Alkalien in Benzoylbenzoësäure und Essigsäure gespalten. Liefert, beim Kochen mit Benzol und Aluminiumchlorid, Diphenylphtalid $C_{20}H_{14}O_2$.

Chlorbenzoylbenzoësäure $C_{14}H_9ClO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3Cl.CO_2H$ ($CO_2H : CO : Cl$ = 1 : 2 : 4 oder 5). *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 15 g $AlCl_3$ in ein kochendes Gemisch aus 5 g a-Chlorphtalsäureanhydrid und 50 g Benzol (RÉE, *A.* 233, 239). — Glänzende Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in CS_2, kaum in Ligroïn.

Dichlorbenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8Cl_2O_3 = C_6H_5.CO.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 55 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 35 g Dichlorphtalsäureanhydrid (Schmelzp.: 150°) und 150 g Benzol (ROYER, *A.* 238, 356). Man lässt 12 Stunden stehen, erwärmt dann langsam auf 70° und schüttelt hierauf wiederholt mit Wasser. Die Benzollösung wird verdunstet, der Rückstand mit Soda übersättigt und verdunstet; den Rückstand behandelt man mit Alkohol und zerlegt ihn dann durch HCl. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150°. Verharzt leicht.

Tetrachlorbenzoylbenzoësäure $C_{14}H_6Cl_4O_3 = C_6H_5.CO.C_6Cl_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von $1^1/_2$ Thl. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Thl. Tetachlorphtalsäureanhydrid und 5—6 Thln. Benzol (KIRCHER, *A.* 238, 338). Man lässt $^1/_2$ Stunde stehen, erwärmt dann sehr langsam auf 50—70°, so lange noch HCl entweicht, giebt hierauf 10—15 g $AlCl_3$ hinzu, erwärmt $^1/_4$ Stunde lang und destillirt das Benzol ab. Den noch heifsen Rückstand giefst man in viel kaltes Wasser, kocht die gefällte Säure wiederholt mit Wasser aus und löst sie in Soda. Das auskrystallisirte Natriumsalz zerlegt man durch HCl. — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 200°. Nicht sublimirbar. Unlöslich in Wasser und $CHCl_3$, wenig löslich in kaltem Benzol, äufserst leicht in Alkohol und Essigäther. Liefert, beim Schmelzen mit NaOH, Benzoësäure. Wird von HJ (und Phosphor) bei 180° zu Tetrachlorbenzylbenzoësäure reducirt. Mit Vitriolöl oder P_2O_5 entsteht Tetrachloranthrachinon.

Salze: KIRCHER. — $Na.\bar{A} + 4H_2O$. Glänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser von 20° lösen 1,7 Thle Salz. Sehr schwer löslich in Natron und Soda. — $K.\bar{A} + 1^1/_2H_2O$. — $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Hellgrüne Blättchen. Fast unlöslich in Wasser. — $Cu(C_{14}H_5Cl_4O_3)_2 + CuO$. Hellblaue Nädelchen, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit $CuSO_4$.

Methylester $C_{15}H_8Cl_4O_3 = C_{14}H_5Cl_4O_3.CH_3$. Glänzende Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 92° (KIRCHER, *A.* 238, 341).

Aethylester $C_{16}H_{10}Cl_4O_3 = C_{14}H_5Cl_4O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 90° (KIRCHER).

Chlorid $C_{14}H_5Cl_5O_2 = C_6H_5.CO.C_6Cl_4.COCl$. *Bildung.* Aus der Säure und PCl_5 bei 140—150°, im Rohr (KIRCHER, *A.* 238, 342). — Nädelchen. Schmelzp.: 183°.

Brombenzoylbenzoësäure $C_{14}H_9BrO_3 = C_6H_5.CO.C_6H_3Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von (roher) Bromphtalsäure in Benzol mit Chloraluminium (PECHMANN, *B.* 12, 2126). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 219—221°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Giebt beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 180° Bromanthrachinon.

2. **m-Benzoylbenzoësäure** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Oxydation von m-Benzyltoluol mit Chromsäuregemisch (ROTERING, *J.* 1875, 599; SENFF, *A.* 220, 236). Entsteht leichter bei der Oxydation von $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_2Br$ (erhalten durch Bromiren von m-Benzyltoluol bei 120—130°) mit Chromsäuregemisch (SENFF). Beim Behandeln eines Gemisches von Isophtalsäurechlorid und Benzol mit Chloraluminium (ADOR, *B.* 13, 320). $C_6H_4(COCl)_2 + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_4.COCl + HCl$. Beim Erhitzen eines Gemenges

von (1 Mol.) Benzoësäureanhydrid mit (2 Mol.) Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ (DOEBNER, *A.* 210, 277). Bei der Oxydation von m-Benzhydrylbenzoësäure $C_6H_5.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ mit Chromsäuregemisch (SENFF, *A.* 220, 238). Beim Behandeln eines Gemenges von Benzoylchlorid und Aethylbenzoat (oder Benzoësäureanhydrid) mit $ZnCl_2$ (SENFF, *A.* 220, 250). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 161—162°. Sublimirt in Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol. Die Löslichkeit in Wasser ist die gleiche wie jene der p-Benzoylbenzoësäure. Liefert beim Glühen mit Natronkalk Benzol und beim Schmelzen mit KOH Benzoësäure.

Salze: SENFF, *A.* 220, 240. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Krystallpulver. Krystallisirt mit $4H_2O$ in Blättchen. Hält $2H_2O$ (ADOR). — $Ag.\bar{A}$. Amorphes Pulver, fast unlöslich in heifsem Wasser.

Methylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_{14}H_9O_3.CH_3$. Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62° (SENFF). Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol.

3. **p-Benzoylbenzoësäure** $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Benzyltoluol, p-Phenyltolylketon (ZINCKE, *A.* 161, 98), α-Dibenzylbenzol $(C_6H_5.CH_2)_2.C_6H_4$ (ZINCKE, *B.* 9, 32) oder p-Phenylbenzophenon $C_{19}H_{14}O$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 2, 438) mit Chromsäuregemisch. S. das Nitril. — *Darstellung.* Man kocht 2—3 Tage lang ein Gemisch von 10 Thln. (rohem) Benzyltoluol, 60 Thln. $K_2Cr_2O_7$, 90 Thln. H_2SO_4 und 270 Thln. H_2O. Die gebildete Säure löst man in NH_3 und fällt mit $BaCl_2$ das Baryumsalz der p-Benzoylbenzoësäure. Gelöst bleibt o-Benzoylbenzoësäure (PLASKUDA, ZINCKE, *B.* 6, 907), die man von den letzten Spuren der p-Säure dadurch befreit, dafs man sie an Kalk bindet und das Calciumsalz mit absolutem Alkohol kocht, wobei nur o-Salz in Lösung geht (PLASKUDA, *B.* 7, 987; ROTERING, *J.* 1875, 595). — Blättchen (aus heifsem Wasser); monokline Krystalle (BODEWIG, *J.* 1879, 726). Schmelzp.: 194°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und $CHCl_3$. Sublimirt in Blättchen.

Salze: ZINCKE. — $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Liefert beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure ein saures Salz ($OH.Ba.C_{14}H_9O_3$?) (GOLDSCHMIEDT). — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag. Löst sich sehr wenig in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

Methylester $C_{15}H_{12}O_3 = C_{14}H_9O_3.CH_3$. Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 107° (PLASKUDA, *B.* 7, 988). In Alkohol und Aether schwerer löslich als der Methylester der o-Säure.

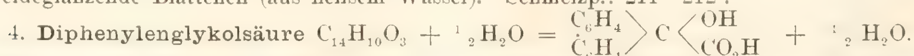
Aethylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Monokline Tafeln. Schmelzp.: 52° (PLASKUDA).

Nitril (p-Cyanbenzophenon) $C_{14}H_9NO = C_6H_5.CO.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus p-Amidobenzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_4.NH_2$ durch Austausch von NH_2 gegen CN (AHRENS, *B.* 20, 2957). — Warzen (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 107—108°. Wird von alkoholischem Kali in NH_3 und p-Benzoylbenzoësäure zerlegt. Verbindet sich mit einem Molekül Hydroxylamin.

Hydroxylaminderivat $C_{14}H_{10}N_2O = C_6H_5.C(N.OH).C_6H_4.CN$. *Bildung.* Bei zweitägigem Kochen einer alkoholischen Lösung des Nitrils mit viel überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin (und der äquivalenten Menge Natron) (AHRENS, *B.* 20, 2957). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 176°.

Dinitrobenzoylbenzoësäure $C_{14}H_8(NO_2)_2O_3$. a. α-Säure. *Darstellung.* Durch Auflösen von Benzoylbenzoësäure in Salpeterschwefelsäure (PLASKUDA, *B.* 7, 988). — Feine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 240°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Essigsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich schwer in Wasser.

b. β-Säure $C_6H_4(NO_2).CO.C_6H_3(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Dinitro-p-Phenyltolylketon mit CrO_3 und Essigsäure (PLASKUDA, ZINCKE, *B.* 7, 984). — Seideglänzende Blättchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 211—212°.



4. **Diphenylenglykolsäure** $C_{14}H_{10}O_3 + \frac{1}{2}H_2O = \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$.

Bildung. Entsteht, neben Diphenylenketon und Fluorenalkohol, bei längerem Kochen von Phenanthrenchinon mit Natronlauge (BAEYER, *B.* 10, 125). — *Darstellung.* Man kocht Phenanthrenchinon mit konc. Natronlauge, unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, so lange, bis sich der gröfste Theil desselben zur dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hat. Dann verdünnt man mit Wasser, fällt die filtrirte Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um (FRIEDLÄNDER, *B.* 10, 534). — Glänzende Blättchen. Verliert bei 80° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 162°. Sehr schwer

löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sowie in Alkohol, Aether u. s. w. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht eine indigblaue Lösung, aus welcher durch Wasser Fluorenäther $(C_{13}H_9)_2O$ gefällt wird. Derselbe Körper entsteht beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt. Wird von Chromsäuregemisch zu Diphenylenketon $(C_6H_4)_2.CO$ oxydirt. Beim Erhitzen mit Natronlauge auf 160° tritt fast quantitative Spaltung in CO_2 und Fluorenalkohol $(C_6H_4)_2.CH(OH)$ ein. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° wird Diphenylenessigsäure $C_{14}H_{10}O_2$ gebildet. Beim Erhitzen mit viel $SbCl_5$ entstehen Perchlorbenzol und Perchlordiphenyl (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2872). — $Ca(C_{14}H_9O_3)_2 + 2H_2O$. Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (B.).

Aethylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Kleine trikline (FRIEDLÄNDER, *J.* 1882, 366) Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 92° (FRIEDLÄNDER).

Dibromdiphenylenglykolsäure $C_{14}H_8Br_2O_3$. *Darstellung.* Man fügt Brom zu, in Wasser suspendirter, Diphenylenglykolsäure (FRIEDLÄNDER). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter vorhergehendem Erweichen bei 225°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von Chromsäuregemisch leicht in CO_2 und Dibromdiphenylenketon gespalten.

Aethylester $C_{16}H_{12}Br_2O_3 = C_{14}H_7Br_2O_3.C_2H_5$. Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 150—151° (FR.).

5. **Methyl-α-Naphtofurfurancarbonsäure** $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}C.CH_3\\ \ddot{}\\ O.C.CO_2H\end{matrix}\right.$ (O : C = 1 : 2). *Bildung.* Man bereitet zunächst aus Chloracetessigsäureäthylester und α-Naphtolnatrium den Ester $CH_3.CO.CH(OC_{10}H_7).CO_2.C_2H_5$ und trägt diesen dann in Vitriolöl ein. $CH_3.CO.CH(OC_{10}H_7).CO_2.C_2H_5 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5 + H_2O$. Man fällt die Lösung mit Wasser und verseift den gefällten Ester durch alkoholisches Kali (HANTZSCH, PFEIFFER, *B.* 19, 1303). — Flache Nädelchen (aus Eisessig). Sublimirt theilweise unzersetzt. Schmilzt unter Zersetzung bei 243—245°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Methyl-α-Naphtofurfuran $C_{13}H_{10}O$. Kaum löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol u. s. w.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Glänzende, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 108° (H., PF.). Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol.

Methyl-α-Naphtofurfuran $C_{13}H_{10}O = C_{10}H_6\left<\begin{matrix}C.CH_3\\ \ddot{}\\ O.CH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei der trocknen Destillation der Methyl-α-Naphtofurfurancarbonsäure oder besser beim Erhitzen ihres Kaliumsalzes mit Kali (HANTZSCH, PFEIFFER, *B.* 19, 1304). — Oel. Erstarrt bei —12° und schmilzt dann bei 34—35°. Siedep.: 297—299°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Reducirt, beim Kochen, $AgNO_3$. Die grünlichgelbe Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen grün, dann intensiv purpurviolett und beim Verdünnen mit Wasser wieder grün.

6. **Methyl-β-Naphtofurfurancarbonsäure** $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}O.C.CO_2H\\ \ddot{}\\ C.CH_3\end{matrix}\right.$ (C : O = 1 : 2). *Bildung.* Wie die isomere α-Säure aus Chloracetessigester, β-Naphtolnatrium und Vitriolöl (HANTZSCH, PFEIFFER, *B.* 19, 1304). — Schmelzp.: 253—254°. Verhält sich ganz wie die α-Säure. — Na.Ā + $4H_2O$. Glänzende Nadeln.

Aethylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{14}H_9O_3.C_2H_5$. Schmelzp.: 100° (H., PF.).

Methyl-β-Naphtofurfuran $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}O.CH\\ \ddot{}\\ C.CH_3\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei der Destillation der Methyl-β-Naphtofurfurancarbonsäure mit Natronkalk (HANTZSCH, PFEIFFER, *B.* 19, 1305). — Schmelzp.: 59°. Verhält sich ganz wie die isomere α-Verbindung.

2. Säuren $C_{15}H_{12}O_3$.

1. **α-o-Desoxybenzoïncarbonsäure** $C_{15}H_{12}O_3 + H_2O = C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen des Anhydrids (s. u.) mit Kalilauge (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1018). — Lange Prismen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 74—75°. Verliert bei 50° und auch beim Stehen über Schwefelsäure das Krystallwasser und wird dann halbflüssig. Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 190° zu Dibenzylcarbonsäure $C_{15}H_{14}O_2$ reducirt. Mit Natriumamalgam entsteht das Anhydrid einer Säure $C_{15}H_{14}O_3$. Beim Kochen mit NH_3 wird Phtalimidylbenzyl $C_{15}H_{11}NO$ gebildet. — $Ag.C_{15}H_{11}O_3$. Undeutlich krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid (Benzylidenphtalid, Benzalphtalid) $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}C:CH.C_6H_5\\ \diagdown\\ CO.O\end{matrix}\right.$.

Bildung. Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure und Natriumacetat (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1017). $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_5.CH_2.CO_2H = C_{15}H_{10}O_2 + CO_2 + H_2O$. Man erhitzt 2 Stunden lang 100 g Phenylessigsäure mit 110 g

Phtalsäureanhydrid und 2,5 g Natriumacetat in einem $^3/_4$ Literkolben mit erwärmtem Ableitungsrohre, so dass das gebildete Wasser nicht in den Kolben zurückfliefst, dann lässt man erkalten, füllt den Kolben mit Alkohol und kocht $^1/_4$ Stunde lang (GABRIEL, *B.* 18, 3470). — Lange, monokline (MÜNZING, *B.* 20, 2863) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Unlöslich in heifsem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. Wird von verdünntem Ammoniak gar nicht, von koncentrirtem erst nach längerem Erwärmen gelöst. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht erst Desoxybenzoïncarbonsäureamid und dann Phtalimidylbenzyl. Aethylamin erzeugt Desoxybenzoïncarbonsäureäthylamid. Mit heifser Kalilauge entsteht Desoxybenzoïncarbonsäure. Nimmt direkt 2 Atome Brom und 2 Mol. NO_2 auf.

Bromid $C_{15}H_{10}Br_2O_2 = C_6H_4\langle{}^{CBr.CHBr.C_6H_5}_{CO.O}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung des Anhydrids in $CHCl_3$ mit einer Lösung von Brom in $CHCl_3$ (GABRIEL, *B.* 17, 2527). — Glasglänzende, derbe Prismen. Zerfällt bei 145° in HBr und Brombenzylidenphtalid $C_{15}H_9BrO_2$, das von HJ (und Phosphor) zu o-Dibenzylcarbonsäure $C_{15}H_{14}O_2$ reducirt wird (GABRIEL, *B.* 18, 2444). Schwer löslich in Alkohol: beim Kochen mit Alkohol entstehen Krystalle $C_{15}H_{10}BrO_2.OC_2H_5$ (Schmelzp.: 149°).

Nitrit $C_{15}H_{10}N_2O_6 = C_6H_4\langle{}^{C(NO_2).CH(NO_2).C_6H_5}_{CO.O}$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch aus 1 Thl. Benzylidenphtalid und 3 Thln. Benzol (GABRIEL, *B.* 18, 1251, 3471). Man lässt das Gemisch 1—2 Tage lang bei 30—40° stehen, löst dann die ausgeschiedenen Krystalle in ganz gelinde erwärmtem Eisessig und tröpfelt Wasser hinzu, bis zur eben bleibenden Trübung. — Glasglänzende Rhomben. Schmelzp.: 110—113°. Leicht löslich in Eisessig. Zersetzt sich schon beim Umkrystallisiren aus warmen Lösungsmitteln in HNO_2 und Nitrobenzylidenphtalid. Auch bei der Einwirkung von Natronlauge entsteht Nitrobenzylidenphtalid.

Nitrobenzylidenphtalid $C_{15}H_9NO_4 = C_6H_4\langle{}^{C:C(NO_2).C_6H_5}_{CO.O}$. *Bildung.* Beim Auflösen des Nitrites $C_{15}H_{10}N_2O_6$ (s. o.) in heifsen Lösungsmitteln (GABRIEL, *B.* 18, 1256). $C_{15}H_{10}N_2O_6 = C_{15}H_9NO_4 + HNO_2$. Man löst 10 Thle. des rohen Nitrites in 20 Thln. heifsem Alkohol, fügt 10 Thle. heifses Wasser hinzu und erwärmt $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbade (G., *B.* 18, 3471). — Gelbe, glänzende Plättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 195°. Schwer löslich in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Phtalsäureanhydrid und Phenylcarbimid. $C_{15}H_9NO_4 = C_8H_4O_3 + C_6H_5.N.CO$. Löst sich in Natronlauge unter Bildung des Salzes $Na_2.C_{15}H_9NO_5$. Bei der Einwirkung von HJ entstehen Isobenzalphtalid und ein Körper $C_{15}H_{11}NO_2$ (GABRIEL, *B.* 20, 2867). Dieser Körper ist unlöslich in Benzol, schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in siedendem Eisessig und krystallisirt aus diesem. Sickert bei 240° zusammen und schmilzt bei 255—257°. Verbindet sich mit Kali oder Natron (aber nicht mit NH_3) zu gelben Salzen, die schon durch CO_2 zerlegt werden. Mit KOH, CH_3J und Holzgeist liefert er bei 100° zwei isomere Körper $C_{16}H_{13}NO_2$, von der eine bei 235—237° schmilzt und sich schwer in Alkohol löst, der andere lange, bei 119—121° schmelzende Nadeln bildet.

Verbindung $C_{15}H_9NO_5.Na_2 + 3^1/_2H_2O = C_6H_4\langle{}^{C(ONa).C(NO_2)Na.C_6H_5}_{CO>O} + 3^1/_2H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen des Nitrites $C_{15}H_{10}N_2O_6$ (s. o.) oder von Nitrobenzylidenphtalid in verdünnter, erwärmter Natronlauge (GABRIEL, *B.* 18, 1252). Man vermischt die Lösung mit dem 2—3 fachen Volum Alkohol. — Derbe Säulen. Verliert bei 70—80° $1^1/_2H_2O$. Versetzt man eine verdünnte Lösung des Salzes mit sehr verdünnter Essigsäure, so erfolgt Spaltung in Phtalsäureanhydrid und Phenylnitromethan. Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Wasser, aber nicht beim Aufkochen mit Natronlauge. Das Natriumsalz liefert mit Bromwasser Dibromphenylnitromethan, aber mit Jod die Verbindung C_7H_5NO (s. Phenylcarbimid). — $Ag_2.C_{15}H_9NO_5$. Citronengelber Niederschlag, erhalten beim Fällen des Natriumsalzes $Na_2.C_{15}H_9NO_5$ mit $AgNO_3$ (GABRIEL). Schwärzt sich in der Wärme.

Amid $C_{15}H_{13}NO_2 = C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_4.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei 2—3 stündigem Erwärmen von Benzylidenphtalid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (GABRIEL, *B.* 18, 2434). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 165—166°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol. Löst sich in siedendem Eisessig oder in kaltem Vitriolöl unter Bildung von Benzolphtalimidin. Brom, in $CHCl_3$ gelöst, erzeugt Brombenzalphtalimidin. Beim Kochen mit Natronlauge entstehen NH_3, Desoxybenzoïncarbonsäure und Benzalphtalimidin. Verhält sich gegen salpetrige Säure wie Benzalphtalimidin.

Desoxybenzoïncarbonsäureäthylamid $C_{17}H_{17}NO_2 = C_7H_7.CO.C_6H_4.CO.NH.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Benzylidenphtalid und alkoholischem Aethylamin bei 100° (GABRIEL, *B.* 18, 1258, 2435). — Krystalldrusen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 139—140°. Leicht löslich in Benzol. Löst sich in heifser (aber nicht in kalter) Kalilauge und wird daraus durch CO_2 gefällt. Liefert mit Hydroxylamin bei 170° die Verbindung $C_{15}H_{11}NO_2$ (s. u.). Geht durch Aufkochen mit Eisessig in die Verbindung $C_{17}H_{15}NO$ (s. u.) über.

Benzalphtaläthimidin $C_{17}H_{15}NO = C_6H_4\langle{}^{C - CH.C_6H_5}_{CO}\rangle N.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von Desoxybenzoïncarbonsäureäthylamid in siedenden Eisessig (GABRIEL, *B.* 18, 2435). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 75—77°. Leicht löslich in Alkohol, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn und Benzol.

Verbindung $C_{15}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C.CH_2.C_6H_5}_{CO.ON}$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen einer alkalischen Lösung von 1 Thl. Desoxybenzoïncarbonsäure mit 0,5 Thln. salzsaurem Hydroxylamin und 0,5 Thln. Soda (GABRIEL, *B.* 18, 1260). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117°. Unlöslich in kalter Natronlauge.

Benzalphtalimidin $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{C\ \ CH.C_6H_5}_{CO}\rangle NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Desoxybenzoïncarbonsäure mit NH_3 (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1682). Bei 2—3-stündigem Erhitzen von Benzylidenphtalid mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (GABRIEL, *B.* 18, 1257). Man verdunstet die alkoholische Lösung, löst den Rückstand in siedendem Eisessig und fügt Wasser, bis zur beginnenden Trübung, hinzu. Desoxybenzoïncarbonsäureimid geht durch Erhitzen für sich, mit Säuren oder Alkalien, in Benzalphtalimidin über (GABRIEL, *B.* 18, 2435). — Hellgelbe Blättchen. Schmelzp.: 182—183°. Unlöslich in Wasser. Liefert mit PCl_5 das Substitutionsprodukt $C_{15}H_{10}ClNO$. Ebenso entsteht mit Brom $C_{15}H_{10}BrNO$. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entstehen die Verbindungen $C_{15}H_{12}N_2O_4$ und $C_{15}H_{10}N_2O_3$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Benzylphtalimidin $C_{15}H_{13}NO$.

Chlorbenzalphtalimidin $C_{15}H_{10}ClNO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzalphtalimidin mit PCl_5 auf 100° (GABRIEL, *B.* 18, 1260). — Bräunliche, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 230—232°.

Brombenzalphtalimidin $C_{15}H_{10}BrNO$. *Bildung.* Beim Vermischen der Lösungen von Benzalphtalimidin und Brom in $CHCl_3$ (GABRIEL, *B.* 18, 1260). Beim Versetzen einer Lösung von Desoxybenzoïncarbonsäureamid in $CHCl_3$ mit Brom (GABRIEL, *B.* 18, 2435). — Diamantglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 210—211°. Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Benzylphtalimidin.

Benzalphtalimidin und salpetrige Säure (GABRIEL, *B.* 18, 1261).

a. **Oxynitrobenzylphtalimidin** $C_{15}H_{12}N_2O_4 = C_6H_4\langle{}^{C(OH).CH(NO_2).C_6H_5}_{CO}\rangle NH$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitrobenzalphtalimidin, beim Sättigen eines Gemisches aus 1 Thl. Benzalphtalimidin und 5 Thln. Benzol mit salpetriger Säure oder mit NO_2. Man verdunstet das Benzol bei 30—40° und kocht den Rückstand mit Benzol. Hierbei löst sich die Verbindung $C_{15}H_{10}N_2O_3$, während der Körper $C_{15}H_{12}N_2O_4$ ungelöst bleibt. Entsteht leichter aus Desoxybenzoïncarbonsäureamid und salpetriger Säure (GABRIEL, *B.* 18, 2439). — Krystallpulver. Färbt sich bei 85° langsam gelb. Löst sich leicht in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol nach der Gleichung: $C_{15}H_{12}N_2O_4 = C_6H_5.CH_2(NO_2) + C_8H_5NO_2$ (Phtalimid) (GABRIEL, *B.* 18, 2443). Acetylchlorid erzeugt Nitrobenzalphtalimidin. $C_{15}H_{12}N_2O_4 = C_{15}H_{10}N_2O_3 + H_2O$.

b. **Nitrobenzalphtalimidin** $C_{15}H_{10}N_2O_3 = C_6H_4\langle{}^{C:C(NO_2).C_6H_5}_{CO.NH}$. *Bildung.* Siehe die Verbindung $C_{15}H_{12}N_2O_4$ (GABRIEL). Man verdunstet die Benzollösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Grofse, zackige, gelbe Schuppen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 190°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol. Wandelt, sich beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, in Nitrobenzalphtalimidinsäure um. Wird durch Kochen mit HJ und Phosphor zu Benzalphtalimidin reducirt.

Nitrobenzalphtalimidinsäure $C_{15}H_{12}N_2O_4 = C_6H_5.C(NO_2):C(NH_2).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitrobenzalphtalimidin mit verdünnter Natronlauge (GABRIEL, *B.* 18, 2440). $C_{15}H_{10}N_2O_3 + H_2O = C_{15}H_{12}N_2O_4$. — Feine, schwefelgelbe Kryställchen. Schmilzt bei 147—150° unter Aufschäumen. Wird durch Acetylchlorid oder

salpetrige Säure in Nitrobenzalphtalimidin zurückverwandelt. — Ba.$\bar{A}_2$ + 7H_2O. Lange, gelbe Nadeln oder kurze Prismen. — Ag.$\bar{A}$. Krystallinischer, pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{17}H_{16}N_2O_4 = C_{15}H_{11}N_2O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (GABRIEL). — Schwefelgelbe Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—155°. Hinterlässt bei weiterem Erhitzen Nitrobenzalphtalimidin.

Benzylphtalimidin $C_{15}H_{13}NO = C_6H_4\langle{}^{CH.CH_2.C_6H_5}_{CO>NH}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzalphtalimidin mit rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* 18, 1262). — *Darstellung.* Man trägt ein Gemisch von 12 g Benzalphtalimidin und 6 g rothen Phosphor allmählich in 36 ccm schwach siedende Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) ein, indem man jedes mal wartet bis die anfangs klümpige Masse zu einem braunrothen Oel geworden ist. Dann kocht man noch $^3/_4$ Stunden lang, lässt erkalten, verdünnt mit Wasser, wäscht das erstarrte Oel mit Wasser und löst es in dem 3—4fachen Volumen heifsen Alkohols auf (GABRIEL, *B.* 20, 2863). — Gezackte Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 135—137°. Wird von $POCl_3$ in einen Körper $C_{15}H_{11}N$ übergeführt.

Nitrosoderivat $C_{15}H_{12}N_2O_2 = C_{15}H_{12}NO(NO)$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch aus Benzylphtalimidin und Benzol (GABRIEL, *B.* 18, 1263). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 92—93°. Leichtlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Verbindung $C_{15}H_{11}N = (C_{15}H_{11}N)_2$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von 10 g Benzylphtalimidin mit 12 ccm $POCl_3$ (GABRIEL, *B.* 20, 2865). $C_{15}H_{13}NO = C_{15}H_{11}N + H_2O$. Sobald kein HCl mehr entweicht, kocht man das Produkt mit Wasser aus, löst es dann in siedendem Alkohol und übersättigt mit NH_3. Der ausgeschiedene Niederschlag wird aus Benzol umkrystallisirt. — Orange- bis zinnoberrothe Nadeln (aus Benzol). Sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in heifsem $CHCl_3$ und Benzol. Sehr schwache Base; die Salze lösen sich meist in Alkohol mit tiefer Purpurfarbe und werden durch viel Wasser zerlegt. — Pikrat $(C_{15}H_{11}N)_2.C_6H_3(NO_2)_3O$. Kantharidengrüne, kleine Säulen.

α-**Dichlordesoxybenzoïncarbonsäure** $C_{15}H_{10}Cl_2O_3 + xH_2O = C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_2Cl_2.CO_2H + xH_2O$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von 10 Thln. Dichlorphtalsäureanhydrid (Schmelzp.: 149—151°) mit 5 Thln. Phenylessigsäure und $^1/_4$ Thl. Natriumacetat (GABRIEL, HENDESS, *B.* 20, 2871). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 117°.

Anhydrid (Benzaldichlorphtalid) $C_{15}H_8Cl_2O_2 = C_6H_2Cl_2\langle{}^{C:CH.C_6H_5}_{CO.O}$. Kleine, braungelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 210° (GABRIEL, HENDESS). Sehr leicht löslich in Benzol.

α-**Tetrachlordesoxybenzoïncarbonsäure** $C_{15}H_8Cl_4O_3 + xH_2O = C_6H_5.CH_2.CO.C_6Cl_4.CO_2H + xH_2O$. *Bildung.* Das Anhydrid entsteht aus Tetrachlorphtalsäureanhydrid, Phenylessigsäure und Natriumacetat (GABRIEL, HENDESS, *B.* 20, 2871). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 175°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — Ba.$\bar{A}_2$. Nadeln.

Anhydrid (Benzaltetrachlorphtalid) $C_{15}H_6Cl_4O_2 = C_6Cl_4\langle{}^{C:CH.C_6H_5}_{CO.O}$. Gelbe, feine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 360° (G., H.). Sublimirbar. Fast unlöslich in heifsem Alkohol und Eisessig, löslich in heifsem Benzol und Nitrobenzol. Geht, durch Abdampfen mit Natronlauge in die Säure über.

2. *β*-o-**Desoxybenzoïncarbonsäure** $C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei allmählichem Eintragen von 10 Thln. Nitrobenzylidenphtalid (S. 1096) und 5 Thln. rothem Phosphor in 40 Thle. erhitzte Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (GABRIEL, *B.* 18, 2445). $C_6H_4\langle{}^{C = C(NO_2).C_6H_5}_{CO>O} + H_8 = C_{15}H_{10}O_2 + NH_3 + 2H_2O$. Man kocht 1 Stunde lang, läfst dann erkalten, kocht den öligen Bodensatz mit (15 Vol.) Alkohol und koncentrirt die alkoholische Lösung. Das auskrystallisirte Anhydrid kocht man mit Natronlauge und fällt hierauf mit HCl. — Nadeln. Schmelzp.: 162—163°. Wird durch Natriumamalgam in die Säure $C_{15}H_{14}O_3$ übergeführt. Verbindet sich mit NH_3O. Liefert mit NH_3 Isobenzalphtalimidin. — Ag.$\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid (Isobenzalphtalid) $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\langle{}^{CH:C.C_6H_5}_{CO.O}$. Platte Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 90—91° (GABRIEL, *B.* 18, 2445). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn. Unlöslich in kalten Alkalien. Wird von HJ zu

o-Dibenzylcarbonsäure $C_{15}H_{14}O_2$ reducirt. Giebt mit Methylamin β-Desoxybenzoïncarbonmethylamid $C_7H_5O.CH_2.C_6H_4.CO.NH.CH_3$.

Isobenzalphtalimidin $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4\langle{}^{CH:C.C_6H_5}_{CO.NH}$. *Bildung.* Bei 10 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Isobenzalphtalid mit 15 Thln. alkoholischen Ammoniaks, im Rohre, auf 100° (GABRIEL, *B.* 18, 2449). — Glänzende trikline (FOCK, *B.* 18, 3472) Nadeln oder Säulen. Schmelzp.: 197°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Liefert mit PCl_5 Phenyldichlorisochinolin $C_{15}H_9Cl_2N$ und mit PCl_3 oder $POCl_3$ Phenylchlorisochinolin $C_{15}H_{10}ClN$.

Nitroisobenzalphtalimidin (Phenyloxynitroisochinolin) $C_{15}H_{10}N_2O_3$ = $C_6H_4\langle{}^{C(NO_2):C.C_6H_5}_{C(OH):N}$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von 1 Thl. Isobenzalphtalimidin in 8 Thln. heifsem Eisessig (GABRIEL, *B.* 19, 831). Man fällt mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Kleine, gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 245°. Fast unlöslich in Ligroïn, sehr wenig löslich in CS_2, schwer in Aether, $CHCl_3$, Benzol und in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig; löslich in Natron. Beim Kochen mit $POCl_3$ entsteht Phenylchlornitroisochinolin. HJ reducirt zu Amidoisobenzalphtalimidin.

Methyläther $C_{16}H_{12}N_2O_3 = C_6H_4\langle{}^{C(NO_2):C.C_6H_5}_{C(OCH_3):N}$. *Bildung.* Bei 2 stündigem Kochen von 1 g Nitroisobenzalphtalimidin mit 1 g KOH, 10 ccm Holzgeist und 4 g CH_3J (GABRIEL, *B.* 19, 832). — Schwefelgelbe, platte Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 167 bis 169°. Wenig löslich in CS_2 und Ligroïn, mäfsig löslich in heifsem Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Eisessig.

Methylamid $C_{16}H_{15}NO_2 = C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_4.CO.NH.CH_3$. *Bildung.* Bei 9 stündigem Erhitzen auf 100° von 10 g Isobenzalphtalid $C_6H_4\langle{}^{CH:C.C_6H_5}_{CO.O}$ mit 10 g wässerigem Methylamin (von 33%) und 20 ccm Alkohol (GABRIEL, *B.* 20, 2866). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 143—144°. Zerfällt bei 200° in Methylamin und Isobenzalphtalid.

Hydroxylaminderivat $C_{15}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2.C.C_6H_5}_{CO_2.N}$. *Bildung.* Bei 5 stündigem Erhitzen von 1 Thl. β-Desoxybenzoïncarbonsäure mit 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin, 20 Tln. Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure auf 100° (GABRIEL, *B.* 18, 2448). $C_{15}H_{12}O_3 + NH_3O = C_{15}H_{11}NO_2 + 2H_2O$. — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137—139°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$, unlöslich in kalten Alkalien.

Amidoisobenzalphtalimidin (Phenyloxyamidoisochinolin) $C_{15}H_{12}N_2O$ = $C_6H_4\langle{}^{C(NH_2):C.C_6H_5}_{CO - NH}$. *Bildung.* Bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von 1 Thl. Nitroisobenzalphtalimidin mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (GABRIEL, *B*, 19, 833). Man fällt die eingedampfte Lösung durch NH_3. — Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 190°. Kaum löslich in CS_2 und Ligroïn, schwer in $CHCl_3$ und Aether, mäfsig in heifsem Benzol, leicht in Eisessig und in heifsem Alkohol.

3. **p-Toluyl-o-Benzoësäure** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O(CH_3:CO:CO_2H = 4:1:2^1)$. *Darstellung.* Zu einem Gemische von 100 g Phtalsäureanhydrid und 250 g Toluol setzt man allmählich 150 g $AlCl_3$. Man erwärmt schliefslich und giebt, sobald die Entwickelung von HCl fast aufgehört hat, vorsichtig Wasser hinzu. Die freie Säure wird aus Toluol umkrystallisirt (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 505). — Kurze Nadeln (aus Toluol), durchsichtige Prismen (aus Toluol + Alkohol). Scheidet sich aus heifser, wässeriger Lösung als milchiger Niederschlag ab, der allmählich sich in Blättchen umwandelt. Verliert oberhalb 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 146°. Nicht unzersetzt destillirbar. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Aceton und in kochendem Toluol. Das Natriumsalz, zerfällt beim Schmelzen mit 5—6 Thln. Kali, in Benzoësäure und p-Toluylsäure. Wird beim Erwärmen mit Vitriolöl in β-Methylanthrachinon und H_2O zerlegt. — Das Calciumsalz ist amorph und löslich. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln; schwer löslich. — $Cd.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen, schwer löslich in Wasser. — Das Zink- und Nickelsalz sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und schmelzen unter heifsem Wasser. — Das Bleisalz krystallisirt aus Aether in langen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, schmale Tafeln (aus Alkohol).

Methylester $C_{16}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O_3.CH_3$. Kurze Prismen. Schmelzp.: 53° (FR., CR.). Siedet unter theilweiser Zersetzung.

Aethylester $C_{17}H_{16}O_3 = C_{15}H_{11}O_3.C_2H_5$. Dünne Tafeln. Schmelzp.: 68—69° (FR., CR.).

Toluyldichlorbenzoësäure $C_{15}H_{10}Cl_2O_3 = CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_2Cl_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus o-Dichlorphtalsäureanhydrid (Schmelzp.: 150°), Toluol und $AlCl_3$ (ROYER, *A.* 238, 357). — Schmelzp.: 156°.

4. **Toluylbenzoësäure** $CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2.H$. *Bildung.* Entsteht, neben Ditolylketon $(C_7H_7)_2CO$ und Benzophenondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$, bei der Oxydation von Ditolylmethan $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ (WELLER, *B.* 7, 1184) oder von Ditolyläthan $CH_3.CH(C_6H_4.CH_3)_2$ (O. FISCHER, *B.* 7, 1195) mit Chromsäuregemisch. — Wird aus den Lösungen ihrer Salze, durch Säuren, als ein äufserst gelatinöser Niederschlag gefällt. Krystallisirt aus Holzgeist oder Aceton in feinen Nadeln. Schmelzp.: 222° (W.; F.); 228° (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2175). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht in Holzgeist, Alkohol und Aceton, schwerer in $CHCl_3$ und Benzol. — $K.C_{15}H_{11}O_3$. Lange Nadeln; in Wasser viel weniger löslich als das Kaliumsalz der Benzophenondicarbonsäure. — Ag.Ā (ADOR, CRAFTS).

5. **Säure** $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_2BrCl.CH_3$ — s. Säure $C_{15}H_{11}BrO_4$.

6. **Phenyl-o-Cumarsäure** $OH.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Acetylphenyl-o-Cumarsäure, durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (OGLIALORO, *J.* 1879, 731). Man trennt beide Körper durch Sodalösung.

Anhydrid (Phenylcumarin) $C_{15}H_{10}O_2$. Flache, trimetrische (? — SCACCHI, *G.* 14, 563) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 139—140° (O.). Geruchlos. Giebt mit Natriumamalgam Phenylmelilotsäure $C_{15}H_{14}O_3$.

Acetylphenyl-o-Cumarsäure $C_{17}H_{14}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_4.CH:C(C_6H_5).CO_2H$. Sehr feine Nadeln (aus kochendem Wasser) (OGLIALORO, *J.* 1879, 731). Erweicht bei 170 bis 180° und zersetzt sich unter Bildung von Phenylcumarin (?). Löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser. — $Ag.C_{17}H_{13}O_4$. Feine Nadeln (aus Wasser).

Phenylcumarinsulfonsäure $C_{15}H_{10}SO_5 + 2^1/_2H_2O = C_{15}H_9O_2.SO_3H + 2^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei 4 stündigem Erwärmen von 1 Thl. Phenylcumarin mit 2 Thln. Vitriolöl und 2 Thln. rauchender Schwefelsäure im Salzbade (CURATOLO, *G.* 14, 257). Man verdünnt die Lösung mit Wasser und bindet die gefällte Säure an Baryt. — Glänzende Nadeln. Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 262—263°. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heifsem Wasser, sehr schwer in Aether, fast unlöslich in $CHCl_3$. Verliert bei 130° $1^1/_2H_2O$. — $Ba.Ā_2$. Glänzende Blättchen. Mäfsig löslich in Wasser. — $Pb.Ā_2 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Phenylcumarindisulfonsäure $C_{15}H_{10}S_2O_8 + 6H_2O = C_{15}H_8O_2(SO_3H)_2 + 6H_2O$. *Bildung.* Bei einstündigem Erwärmen von 12 g Phenylcumarin mit 40 g $H_2S_2O_7$ auf dem Wasserbade (CURATOLO, *G.* 14, 260). Man neutralisirt die Lösung mit $PbCO_3$ und zerlegt das Bleisalz durch H_2S. — Sehr zerfliefsliche, krystallinische Masse. Schmelzp.: 88—89°. Verliert im Vakuum über H_2SO_4 einen Theil oder alles Krystallwasser und schmilzt dann völlig erst bei 165°. — $Ba.Ā + 4H_2O$. Glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.Ā + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

7. **p-Oxyphenylzimmtsäure** $C_{15}H_{12}O_3$. Der Methyläther, **p-Methoxyphenylzimmtsäure** $C_{16}H_{14}O_3 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(C_6H_5)CO_2H$, entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemenge von Anisaldehyd und phenylessigsaurem Natrium (OGLIALORO, *J.* 1879, 731). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 188—189°. Zersetzt sich in höherer Temperatur in CO_2 und Methoxylstilben $CH_3O.C_{14}H_{11}$; ebenso, zum Theil, beim Erwärmen mit Barytwasser. Wenig löslich in Wasser, mäfsig in Aether.

8. **Säure** $C_{15}H_{12}O_3$. *Bildung.* Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs $C_{16}H_{16}$ (?) (aus Bromäthylbenzol, Benzol und Zinkstaub) (BERNTHSEN, BENDER, *B.* 15, 1985). — Schmelzp.: 184—186°.

3. Säuren $C_{16}H_{14}O_3$.

1. **o-Xylolphtaloylsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H + H_2O$ (CO : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Xylol mit Chloraluminium (F. MEYER, *B.* 15, 637). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser) schiefwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Die entwässerte Säure schmilzt bei 161,5°. Ziemlich löslich in Wasser. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und p-Xylylsäure.

2. **m-Xylolphtaloylsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ (CO : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von $1^1/_2$ Thln. $AlCl_3$ in eine Lösung von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid in 3 Thln. m-Xylol (F. MEYER, *B.* 15, 637). Man erwärmt schliefslich $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade. — Feine Nadeln. Wenig löslich in heifsem Wasser,

gar nicht in kaltem, sehr leicht in Alkohol, Eisessig u. s. w. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und Xylylsäure.

3. p-**Xylolphtaloylsäure** $(CH_3)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H$ (CO : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Aus p-Xylol, Phtalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (F. MEYER). — Wird aus den Salzen, durch Säuren, flockig gefällt und nimmt sehr bald eine schleimige Konsistenz an. Erstarrt bei längerem Stehen zu einer glasigen Masse. Spurenweise löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol u. s. w. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Benzoësäure und Isoxylylsäure.

4. β-**Benzoylhydrozimmtsäure** $C_6H_5.CH(CO.C_6H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. CrO_3 in eine eisessigsaure Lösung von 1 Thl. Dehydracetonbenzil (JAPP, MILLER, *B.* 18, 184). $\begin{matrix} C_6H_5.C < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > CO \\ C_6H_5.CO \end{matrix} + O_3 = C_{16}H_{14}O_3 + CO_2$. Man kocht einige Zeit, gießt dann in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Soda geschüttelt und die Sodalösung mit HCl und Aether behandelt. Man verdunstet nun die ätherische Lösung, lässt den Rückstand über Kalk stehen und krystallisirt die ausgeschiedene Säure wiederholt aus Benzol um. — Nadeln. Schmelzp.: 152°. Leicht löslich in heißem Benzol, fast gar nicht im kaltem, schwer in heißem Wasser. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Flache Prismen. In heißem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem. — $Ag.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

5. o-**Benzoylmesitylensäure** $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$ (CO_2H : CO : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Entsteht, neben der isomeren p-Säure, bei 30stündigem Erwärmen von 10 g Benzoylmesitylen $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_3$ mit 13 g $K_2Cr_2O_7$, 15 ccm Vitriolöl 70 g H_2O (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 219). Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und dann mit Wasser und basischem Magnesiumcarbonat gekocht. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirt das Salz der p-Säure aus. Die Mutterlauge dieses Salzes wird mit verdünnter H_2SO_4 gefällt, der Niederschlag mit kochendem Wasser gewaschen und dann aus Benzol und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt. — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 185°. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton, Benzol und Aether. Liefert mit P_2O_5 β-Dimethylanthrachinon (Schmelzp.: 157 bis 158). — Das Magnesiumsalz ist ein in Wasser äußerst löslicher Syrup. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; löst sich etwas in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in feinen Nadeln.

6. p-**Benzoylmesitylensäure** $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)_2.CO_2H$ (CO_2H : CH_3 : CO : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Siehe die isomere o-Säure (LOUISE, *A. ch.* [6] 6, 223). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Etwas löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Aether, $CHCl_3$ und Aceton. Wird von P_2O_5 nicht verändert. — $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Glänzende Blättchen, wenig löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in alkoholhaltigem. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Lange Nadeln (aus sehr verdünnten Lösungen). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag. Löst sich wenig in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

7. **Benzylbenzoylessigsäure** $C_6H_5.CO.CH(CH_2.C_6H_5).CO_2H$. **Methylester** $C_{17}H_{16}O_3 = C_{16}H_{13}O_3.CH_3$. *Bildung.* Aus der Natriumverbindung des Benzoylessigsäuremethylesters und Benzylchlorid (PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 155). — Siedep.: 250—255° bei 50 mm.

Benzyl-p-Nitrobenzoylessigsäure $C_6H_4(NO_2).CO.CH(C_7H_7).CO_2H$. **Methylester** $C_{17}H_{15}NO_5 = C_{16}H_{12}NO_5.CH_3$. *Bildung.* Aus der Natriumverbindung des p-Nitrobenzoylessigsäureäthylesters, Benzylchlorid und etwas absolutem Alkohol bei 150° (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 446). — Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 57°.

4. Säuren $C_{17}H_{16}O_3$.

1. **Hydrocornicularsäure** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen einer ammoniakalischen Lösung von Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$ mit Zinkstaub (SPIEGEL, *A.* 219, 25). $C_{18}H_{12}O_5 + H_4 = C_{17}H_{16}O_3 + CO_2$. Man kocht, bis die Lösung durch HCl nicht mehr gelb, sondern weiß gefärbt wird, fällt dann die Lösung durch HCl fraktionnirt, kocht den ersten Niederschlag mit HCl und krystallisirt ihn aus Alkohol um. Beim Behandeln von Cornicularsäure $C_{17}H_{14}O_3$ mit Zinkstaub und Natronlauge (SPIEGEL). — Sehr dünne, lange Prismen (aus heißem Wasser); Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in CS_2 und kochendem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Anhydrid. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Kalilauge, in Phenyl-

bernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4$ und Toluol und beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Diphenylmethyläthylketon $C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$. Nimmt direkt Brom auf. Wird von Natriumamalgam zu Tetrahydrocornicularsäure $C_{17}H_{18}O_3$ reducirt. — Die Salze der Alkalien und Erden sind leicht lösliche Firnisse. — Mit $CaCl_2$ giebt das Ammoniaksalz eine blumenkohlartige Abscheidung eines Doppelsalzes. — $Ag.C_{17}H_{15}O_3$. Amorpher Niederschlag.

Methylester $C_{18}H_{18}O_3 = C_{17}H_{15}O_3.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J oder durch Behandeln von Pulvinsäuremethylester mit Zinkstaub und NH_3 (oder Essigsäure) in der Kälte (SPIEGEL). — Derbe, monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 67—68°. Wird von Essigsäureanhydrid bei 180° nicht angegriffen.

Anhydrid $C_{17}H_{14}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrocornicularsäure für sich auf 200° oder beim Behandeln derselben mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig, in heifsem Alkohol und CS_2, wenig in Ligroïn, unlöslich in Natronlauge. Wird beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge in Hydrocornicularsäure übergeführt.

Verbindung mit Eisessig $C_{17}H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hydrocornicularsäure mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Glashelle Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. In Alkohol leichter löslich als das Anhydrid $C_{17}H_{14}O_2$. Unlöslich in Alkalien.

2. **Isohydrocornicularsäure.** *Bildung.* Findet sich in kleiner Menge unter den Reduktionsprodukten der Pulvinsäure $C_{18}H_{12}O_5$ durch Zinkstaub und NH_3 (SPIEGEL, *A.* 219, 35). — *Darstellung.* Siehe Carboxylcornicularsäure $C_{18}H_{14}O_5$.

Anhydrid $C_{17}H_{14}O_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—105° (SP.).

3. **Pseudocumolphtaloylsäure** $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Pseudocumol, Phtalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (F. MEYER, *B.* 15, 638). — Schmelzp.: 146,5°.

4. **Mesitylenphtaloylsäure** $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Mesitylen, Phtalsäureanhydrid und $AlCl_3$ (F. MEYER, GRESLY, *B.* 15, 639). — Feine Nadeln (aus Alkohol), rhomboëderartige Kryställchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 212—212,5°. Spurenweise löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

5. Säuren $C_{18}H_{18}O_3$.

1. **Duroylbenzoësäure** $(CH_3)_4.C_6H.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemenge von Phtalsäureanhydrid und Durol $C_6H_2(CH_3)_4$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 508). — Tafeln (aus Benzol + Alkohol). Schmilzt oberhalb 260°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in CO_2, Durol und Benzoësäure. Mehrere Salze der Säure schmelzen beim Erhitzen mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Nadeln, schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol.

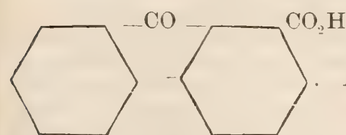
2. **Dibenzylacetessigsäure** $CH_3.CO.C(CH_2.C_6H_5)_2.CO_2H$. Der **Aethylester** $C_2H_5.C_{18}H_{17}O_3$ dieser Säure entsteht, wenn man Benzylacetessigester $C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$ mit Natrium und dann mit Benzylchlorid behandelt (EHRLICH, *A.* 187, 24). — Der Ester ist eine ziemlich dickliche, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit.

3. **Retenglykolsäure** $C_{16}H_{16}.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$ mit starker Kalilauge (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 132). — *Darstellung.* Man giefst die Lösung von 10 g Retenchinon in Vitriolöl in kaltes Wasser und trägt den ausgewaschenen, noch feuchten Niederschlag in siedende Natronlauge (von 16 %) ein. Nach 1/4 Stunde lässt man erkalten, neutralisirt die meiste Säure und fällt, durch Eintröpfeln von Säure in die im Kältegemisch befindliche Lösung, die freie Retenglykolsäure. Man filtrirt diese bei 0° ab, löst sie in Barytwasser und fällt die Lösung erst mit CO_2 und dann mit HCl. — Wird von Chromsäuregemisch zu Retenketon $C_{17}H_{16}O$ oxydirt. — Das charakteristische Kupfersalz ist ein blafsgrüner, in siedendem Wasser etwas löslicher Niederschlag. — $Ag.C_{18}H_{17}O_3$. Flockiger Niederschlag, leicht löslich in heifsem Wasser.

4. **Isopropylphenyl-p-Cumarsäure** $(CH_3)_2.CH.C_6H_4.C(CO_2H):CH.C_6H_4.OH$. **Methyläthersäure** $C_{19}H_{20}O_3 = C_3H_7.C_6H_4.C(CO_2H):CH.C_6H_4.OCH_3$. *Bildung.* Bei 8stündigem Erhitzen auf 160° von 15 g homocuminsaurem Natrium mit 12 g Anisaldehyd und 70 g Essigsäureanhydrid (MAGNANIMI, *G.* 15, 511). Man kocht das Produkt mit Wasser, nimmt das hierbei Ungelöste in Soda auf und fällt mit HCl. — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198—199°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2 und den Aether $C_{19}H_{17}O.CH_3$. — $Ag.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

G. Säuren $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. Säuren $C_{14}H_8O_3$. 1. **o-Diphenylenketoncarbonsäure** $\begin{matrix} C_6H_4 > CO \\ C_6H_3-CO_2H \end{matrix}$ =

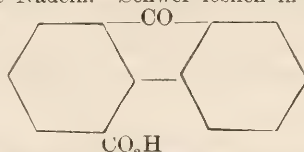


. *Bildung.* Bei der Oxydation von Idryl $C_{15}H_{10}$ (Fittig, Gebhard, *A.* 193, 149). — *Darstellung.* Je 100 g Idryl werden mit 600 g $K_2Cr_2O_7$ und einem kaltem Gemisch von 1000 g Vitriolöl und dem fünffachen Volumen Wasser langsam erhitzt. Die abgeschiedene Säure wird abfiltrirt, in Soda gelöst und daraus mit HCl gefällt. Man bindet sie an Baryt und zerlegt das umkrystallisirte Baryumsalz durch HCl (Fittig, Liepmann, *A.* 200, 6). — Zolllange, orangerothe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 191—192°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Glühen in CO_2 und Diphenylenketon $C_{13}H_8O$. Wird von Natriumamalgam in Fluorensäure $C_{14}H_{10}O_2$ übergeführt. Liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Fluoren $C_{13}H_{10}$ und beim Schmelzen mit Kali Isodiphensäure $C_{14}H_{10}O_4$.

Salze: Fittig, Gebhard. — $Ca(C_{14}H_7O_3)_2 + 2H_2O$. Kleine, gelbe Nadeln. In heifsem Wasser kaum löslicher als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Feine, schwach gefärbte Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, in heifsem leichter als in kaltem. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger, sehr schwer löslicher Niederschlag.

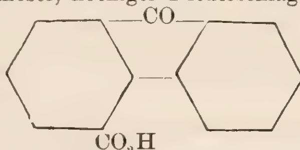
Nitrodiphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_7(NO_2)O_3$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Diphenylenketoncarbonsäure mit rauchender Salpetersäure (Fittig, Liepmann). — Goldgelbe Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 245—246°. Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in heifsem absolutem Alkohol, leicht in Eisessig. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Lange, hellgelbe, feine Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser.

2. **m-Diphenylketoncarbonsäure**



(?). *Bildung.* Entsteht, neben Diphenylenketon, beim Glühen von diphenylenketondicarbonsaurem Silber (Bamberger, Hooker, *A.* 229, 158). Man behandelt das Destillat mit NH_3 und fällt die Lösung mit HCl. — Feine, hellgelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 275°. Sublimirt fast unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Hydroxylamin. — $Ag.\bar{A}$. Voluminöser, flockiger Niederschlag.

3. **Diphenylenketoncarbonsäure**



. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diphensäure $\begin{matrix} C_6H_4.CO_2H \\ C_6H_4.CO_2H \end{matrix}$ mit Vitriolöl auf 120° (Gräbe, Mensching, *B.* 13, 1303; Gräbe, Aubin, *B.* 20, 845). Man giefst das Gemisch, nach einigen Minuten, in Wasser. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217° (kor.). Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in heifsem Alkohol. Zerfällt, in höherer Temperatur, in CO_2 und Diphenylenketon. Beim Schmelzen mit Kali wird Diphensäure gebildet. Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin.

Methylester $C_{15}H_{10}O_3 = C_{14}H_7O_3.CH_3$. Schmelzp.: 132° (Gräbe, Aubin).

Aethylester $C_{16}H_{12}O_3 = C_{14}H_7O_3.C_2H_5$. Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 103° (Gr., A.).

Chlorid $C_{14}H_7O_2.Cl$. Gelbliche Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 128° (Gräbe, Mensching, *B.* 13, 1304).

2. α-Anthranolcarbonsäure $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C(OH) \\ CH \end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Diphenylmethandicarbonsäure $CH_2(C_6H_4.CO_2H)_2$ mit Vitriolöl auf 100° oder besser durch Erhitzen (von 11 g) des Anhydrides der o-Benzhydroldicarbonsäure $OH.CH(C_6H_4.CO_2H)_2$ mit 5—6 ccm Jodwasserstoffsäure (von 50%) und (0,99 g) rothem

Phosphor auf 210—220° (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 255). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 252—253°. Sehr löslich in Alkohol und Aether. Geht, durch Oxydation, in eine bei 286° schmelzende Anthrachinoncarbonsäure über.

3. Benzalbenzoylessigsäure $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_5.CO.C(CH.C_6H_5).CO_2H$.

Aethylester $C_{18}H_{16}O_3 = C_{16}H_{11}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Sättigen eines unter 0° abgekühlten Gemisches von Benzoylessigsäureäthylester und Benzaldehyd mit Salzsäuregas (PERKIN, *Soc.* 47, 259). Man lässt 24 Stunden stehen, löst dann das Produkt in Aether, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser, dann mit Soda und trocknet über K_2CO_3. Man verdunstet den Aether und rektificirt den Rückstand im Vakuum. — Lange, glänzende, monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 98—99°. Wenig löslich in kaltem Holzgeist. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 160° erfolgt Spaltung in CO_2, Benzaldehyd und Acetophenon.

4. Cornicularsäure $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5.C(CO_2H):CH.CO.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Carboxylcornicularsäure mit Alkalien (SPIEGEL, *A.* 219, 23). $C_{18}H_{14}O_5 = C_{17}H_{14}O_3 + CO_2$. — Täfelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 123°. Zerfliefst in Alkohol. Wird von Zinkstaub und Natronlauge in Dihydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$ übergeführt.

Anhydrid $C_{17}H_{12}O_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Cornicularsäure (SPIEGEL). — *Darstellung.* Siehe Carboxylcornicularsäure. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Wird von wässerigen Alkalien, auch beim Kochen, nicht gelöst; alkoholische Alkalien bewirken aber Umwandlung in Säure.

H. Säure $C_nH_{2n-22}O_3$.

o-β-**Oxynaphtoyltoluylsäure** $C_{18}H_{14}O_3 = OH.C_{10}H_6.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-β-Oxynaphtoylbenzoësäure $OH.C_{10}H_6.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 190—200° (WALDER, *B.* 16, 304). — Kleine Prismen (aus Eisessig). Schmilzt unter Bräunung bei 261°. Kaum löslich in Wasser, spärlich in Alkohol und Aether, reichlich in heifsem Eisessig. — $Ag.C_{18}H_{13}O_3$. Flockige Fällung.

I. Säuren $C_nH_{2n-24}O_3$.

1. Säuren $C_{18}H_{12}O_3$.

1. **Naphtoyl-o-Benzoësäure** $C_{10}H_7.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von 10 Thln. Naphtalin und 4 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 5 Thln. Aluminiumchlorid (ADOR, CRAFTS, *Bl.* 34, 531). — Kurze Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173,5°. Fast unlöslich in kochendem Wasser. Wird von Vitriolöl in Naphtanthrachinon $C_{18}H_{10}O_2$ umgewandelt. — Das Baryumsalz krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln; es löst sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol.

2. α-**Phenanthroxylencrotonsäure** $\begin{array}{l}C_6H_4.C:C(CH:CH_2).CO_2H\\ \vdots \qquad \vdots\\ C_6H_4.CO\end{array}$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Schütteln von Phenanthroxylenacetessigester $C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5$ mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor (JAPP, STREATFEILD, *B.* 16, 277). Man wäscht das Produkt nach einander mit Wasser, Alkohol und etwas Aether und krystallisirt es erst aus Alkohol, dann aus Ligroïn und endlich aus Benzol um.

Aethylester $C_{20}H_{16}O_3 = C_{18}H_{11}O_3.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 124°. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Phenanthrenchinon. Kalilauge verseift den Ester unter Bildung der Säure $C_{18}H_{14}O_4$. Beim Erhitzen des Esters sublimirt ein Körper $C_{14}H_{10}O$ (s. die Säure $C_{18}H_{14}O_4$).

3. **Säure**  $\begin{array}{l}C_6H_5.C.O.C.C_6H_5\\ \quad C:CH.C.CO_2H\end{array}$ (?). *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben der Säure $C_{18}H_{14}O_4$, beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Dehydrobenzoylessigsäure $C_{18}H_{12}O_4$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 47, 287). Man fällt die Lösung mit H_2SO_4 und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol + Ligroïn um. — Tafeln. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alhohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Fast unlöslich in Ligroïn. Nimmt direkt kein Brom auf.

Säure $C_{18}H_{11}ClO_3$. *Bildung.* Man mischt bei 0° 5 g Dehydrobenzoylessigsäure mit 30 g $POCl_3$ und 10 g PCl_5, lässt 12 Stunden stehen und fällt dann mit Eiswasser.

Der über H_2SO_4 getrocknete Niederschlag wird erst mit kleinen Mengen Alkohol ausgekocht, um einen chlorfreien Körper zu entfernen, und dann aus Holzgeist umkrystallisirt (PERKIN, *Soc.* 47, 292). — Bräunliche Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 150—151°. Wenig löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, leicht in heifsem Holzgeist und Essigsäure. Schwer löslich in Alkalien.

4. **Chrysoglykolsäure** $C_{16}H_{10}.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von (frisch aus der Lösung in H_2SO_4 durch H_2O gefälltem) Chrysochinon mit Alkalien (BAMBERGER, KRANZFELD, *B.* 18, 1933). — Flocken. Liefert, beim Kochen mit Chromsäuregemisch, Chrysoketon $C_{17}H_{10}O$.

2. Säuren $C_{20}H_{16}O_3$.

1. **Triphenylcarbinol-o-Carbonsäure** $OH.C(C_6H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Die freie Säure existirt nicht. Ihr Anhydrid entsteht durch Eintragen von 60—70 g Aluminiumchlorid in ein konstant auf 40° erwärmtes Gemisch von 80 g Phtalylchlorid und 320 g Benzol (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 523; BAEYER, *A.* 202, 50). $C_6H_4(COCl)_2 + 2C_6H_6 = C_{20}H_{14}O_2 + 2HCl$. Es entsteht auch durch Behandeln eines Gemenges von Benzol und o-Benzoylbenzoësäure mit Chloraluminium, ganz glatt aber beim Eintragen von 1 Thl. Aluminiumchlorid in ein Gemenge von 1 Thl. Essigbenzoylbenzoësäureanhydrid und 5 Thln. Benzol (PECHMANN, *B.* 14, 1865). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2.C_2H_3O + C_6H_6 = C_{20}H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$. Entsteht in kleiner Menge aus Phtalylchlorid und Quecksilberphenyl (NÖLTING, *B.* 17, 387).

Anhydrid (Diphenylphtalid, Phtalophenon) $C_{20}H_{14}O_2$. Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 115° (P.). Siedet nicht unzersetzt bei 419—428° (FR., CR.). Wandelt sich bei längerem Kochen in Kohlenwasserstoffe um. Löst sich in Vitriolöl mit grüngelber Farbe. Wird von wässeriger Kalilauge nicht gelöst und nicht verändert, löst sich aber beim Kochen mit stark überschüssiger alkoholischer Kalilauge. Die Lösung hält offenbar das Salz der Säure $C_{20}H_{16}O_3$, doch fällen Säuren aus der alkalischen Lösung wieder Anhydrid. Beim Kochen einer alkalischen Lösung von Triphenylcarbinolcarbonsäure mit Zinkstaub entsteht Triphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{16}O_2$.

Dinitrodiphenylphtalid $(C_6H_4.NO_2)_2.C\left\langle{C_6H_4 \atop O}\right\rangle CO$. *Bildung.* Beim Eintragen von 10 g Diphenylphtalid in 100 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) entstehen zwei isomere Dinitrodiphenylphtalide (BAEYER, *A.* 202, 66).

Diamidodiphenylphtalid $C_{20}H_{16}N_2O_2 = (NH_2.C_6H_4)_2.C\left\langle{C_6H_4 \atop O}\right\rangle O$. *Darstellung.* Man reducirt das Gemenge der beiden Dinitrodiphenylphtalide mit Zinn und Salzsäure und löst die freien Amidoderivate in heifsem Alkohol. Beim Erkalten scheidet sich zunächst das α-Derivat aus (BAEYER).

α-Derivat. Entsteht in gröfserer Menge. Schmelzp.: 179—180°. Krystallisirt in dicken Platten. Ist im amorphen Zustande in Alkohol und Aether ziemlich leicht, im krystallisirten ziemlich schwer löslich; in Benzol und Wasser schwer, in Ligroïn nicht löslich. Löst sich in Eisessig mit rothvioletter Farbe. Giebt beim Erhitzen mit Vitriolöl Anthrachinon. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Phenolphtaleïn (das Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_5$) über. Liefert beim Erhitzen mit Holzgeist und wenig Salzsäure auf 180° einen grünen Farbstoff.

β-Derivat. Krystallkrusten. Schmelzp.: 205°.

Tetramethyldiamidodiphenylphtalid (Dimethylanilinphtaleïn) $C_{24}H_{24}N_2O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C\left\langle{C_6H_4 \atop O}\right\rangle CO$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid (oder Chlorid) auf Dimethylanilin, in Gegenwart von $ZnCl_2$ (O. FISCHER, *A.* 206, 92). $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_{24}H_{24}N_2O_2 + H_2O$. Wendet man Phtalylchlorid an, so entsteht daneben Phtalgrün. — *Darstellung.* 2 Mol. Dimethylanilin und 1 Mol. Phtalsäureanhydrid werden allmählich mit trockenem Chlorzink (eine dem Dimethylanilin gleiche Menge) versetzt, erst auf 100° und dann 4 Stunden lang auf 120—125° erhitzt. Hierauf löst man in heifser verdünnter Salzsäure, übersättigt mit Natron, destillirt das Dimethylanilin ab und krystallisirt das zurückbleibende Phtaleïn aus Benzol oder Alkohol um. — Lange, dicke Prismen oder rhomboëderartige Krystalle. Schmelzp.: 190—191°; destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Aether, sehr schwer in Ligroïn. Geht, beim Behandeln mit Essigsäure und Zinkstaub, in das Phtalin $C_{24}H_{26}N_2O_2$ (s. Säure $C_{20}H_{16}O_2$ S. 947) über. Liefert beim Eindampfen mit koncentrirter Salpetersäure Phtalsäure; beim Schmelzen mit Aetzkali treten Dimethylanilin, Benzoësäure und Phtalsäure auf. — Zweisäurige Base. Die sauren Salze sind beständiger als die neutralen. — $C_{24}H_{24}N_2O_2.2HCl$. Krystallinisch.

Verliert bei 100° 1 Mol. HCl. — $C_{24}H_{24}N_2O_2.HCl$. Krystallpulver, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $(C_{24}H_{24}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (aus alkoholischen Lösungen). — $C_{24}H_{24}N_2O_2.2HCl.PtCl_4 + H_2O$. Röthlichgelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol.

Pikrat $C_{24}H_{24}N_2O_2.2C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelbe Nädelchen. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol.

Jodmethylat $C_{24}H_{24}N_2O_2(CH_3J)_2$. *Darstellung.* Aus dem Phtaleïn mit CH_3J und Holzgeist bei 100° (F.). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 185°.

Dibromdimethylanilinphtaleïn $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_3Br]_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phtalylchlorid mit Bromdimethylanilin (FISCHER, *B.* 10, 1623). — Leicht löslich in Alkohol und Aether. — $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2.HCl$. Stahlblaue Nädelchen (aus Alkohol). — $C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2.2HCl$. — $(C_{24}H_{22}Br_2N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$.

Hexanitrodimethylanilinphtaleïn $C_{24}H_{18}(NO_2)_6N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Dimethylanilinphtaleïn in rauchende Salpetersäure (FISCHER, *A.* 206, 99). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). Zersetzt sich völlig gegen 230°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, ziemlich leicht in heifsem Eisessig.

Phtalgrün (Tetramethyldiamidophenyloxanthranol?) $C_{24}H_{24}N_2O_2 = N(CH_3)_2.C_6H_4.C(OH)\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_3.N(CH_3)_2.CO}$ (?). *Darstellung.* Ein Gemisch von 10 Thln. Phtalsäurechlorid und 12 Thln. Dimethylanilin wird allmählich mit 10—12 Thln. $ZnCl_2$ versetzt, einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Wasser ausgekocht, der Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit NaOH gefällt. Die freien Basen werden durch Aether ausgezogen, durch Destillation mit Wasser aus ihnen das Dimethylanilin entfernt, die nicht flüchtigen Basen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit NH_3 gefällt und der getrocknete Niederschlag in nicht zu viel Benzol gelöst. Durch Ligroïn wird nun Dimethylanilinphtaleïn gefällt, das Filtrat verdunstet und das rückständige Oel mit Ligroïn behandelt (wobei noch etwas Phtaleïn ausgeschieden wird). Aus der Lösung scheidet sich beim Stehen Tetramethyldiamidodiphenylmethan ab. Das Filtrat behandelt man mit verdünnter Salzsäure, verdunstet die saure Lösung zur Trockne, erhitzt den Rückstand etwas über 100°, löst ihn dann in Alkohol und fällt durch Wasser salzsaures Phtalgrün; salzsaures Tetramethyldiamidodiphenylmethan bleibt hierbei gelöst (O. FISCHER, *A.* 206, 107). — Wird von Zn und HCl zu Leukophtalgrün reducirt. — $C_{24}H_{24}N_2O_2.HCl$. Grüngelbe, mikroskopische Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Giebt mit $ZnCl_2$ ein in messinggelben Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, das sich in Wasser mit lebhaft grüner Farbe löst.

Leukophtalgrün (Tetramethyldiamidophenylanthranol?) $C_{24}H_{24}N_2O =$
$N(CH_3)_2.C_6H_4.C—C_6H_3.N(CH_3)_2$
$C_6H_4—C(OH)$ (?). *Bildung.* Bei längerem Kochen von Phtalgrün mit Zinkstaub und Salzsäure (O. FISCHER). Das Produkt wird mit Natron übersättigt, mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung koncentrirt und durch Aether die Leukobase gefällt. — Glänzende, kleine Prismen. Schmelzp.: 235°—236°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; leichter in heifsem Benzol und $CHCl_3$. Wird durch Oxydationsmittel (alkoholische Chloranillösung u. s. w.) in Phtalgrün übergeführt.

2. **Triphenylcarbinol-m-Carbonsäure** $OH.C(C_6H_5)_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von m-Diphenyltolylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CH_3$ mit CrO_3 und Eisessig entsteht ein in Alkalien unlösliches Oxydationsprodukt, das beim Kochen mit Chromsäuregemisch Triphenylcarbinolcarbonsäure liefert (HEMILIAN, *B.* 16, 2369). — Feine, rhombische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 160—162°. Leicht löslich in heifsem Alkohol.

3. **Triphenylcarbinol-p-Carbonsäure** (?) $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Diphenyltolylmethan $(C_6H_5)_2.CH(C_6H_4.CH_3)$ mit Chromsäuregemisch (HEMILIAN, *B.* 7, 1210). Bei der Oxydation des Aldehyds $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_4.CHO$ mit Chromsäuregemisch (OPPENHEIMER, *B.* 19, 2029). Zur Reinigung bindet man die Säure an Baryt und zerlegt das Baryumsalz durch HCl. — Undeutliche Nadeln. Schmelzp.: 187°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Lange Nadeln; äufserst schwer löslich in kaltem Wasser.

4. **Oxydiphenylmethancarbonsäure** $OH.C_6H_4.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Oxydiphenylphtalid (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_4$) mit Natronlauge und Zinkstaub (PECHMANN, *B.* 13, 1616). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 210°. Wird in alkalischer Lösung sehr leicht oxydirt und in Oxydiphenylphtalid zurück verwandelt. Zerfällt, mit Vitriolöl in Berührung, in Wasser und das Alkoholphenol $C_{20}H_{14}O_2$.

3. Säuren $C_{21}H_{18}O_3$.

1. **Säure** $CH_3.C_6H_4.C(C_6H_5)(OH).C_6H_4.CO_2H$. Das Anhydrid dieser Säure — **Phenyltolylphtalid** $C_{21}H_{16}O_2$ — entsteht durch Eintragen von Aluminiumchlorid in ein Gemenge von Essig-o-Benzoylbenzoësäureanhydrid und Toluol (PECHMANN, *B.* 14, 1867). — Das Anhydrid ist unzersetzt destillirbar.

2. **Methyltriphenyloxymethancarbonsäure** $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CH_3).CO_2H$ ($CO_2H : OH : CH_3 = 1 : 2 : 5$). Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben anderen Körpern, bei 15stündigem Kochen von je 5 g Diphenyl-m-Xylylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3)_2$ mit 20 g $K_2Cr_2O_7$ und 28 g Vitriolöl (verdünnt mit dem doppelten Volum Wasser) (HEMILIAN, *B.* 19, 3062). Das ausgeschiedene Produkt wird mit koncentrirter Sodalösung gekocht, wobei das Anhydrid $C_{21}H_{16}O_2$ ungelöst bleibt. Das Anhydrid entsteht auch beim Erwärmen von Methyltriphenylmethan-o-Carbonsäure $C_{21}H_{18}O_2$ ($CO_2H : CH : CH_3 = 1 : 2 : 5$) mit CrO_3 und Eisessig (HEMILIAN). — Die freie Säure existirt nicht. Kocht man das Anhydrid mit koncentrirter alkoholischer Natronlauge, so entsteht das Natriumsalz $Na.C_{21}H_{17}O_3$, das undeutlich krystallisirt, aus dem aber, durch HCl, wieder das Anhydrid ausgefällt wird. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Natronlauge und Zinkstaub erfolgt Reduktion zu Methyltriphenylmethancarbonsäure $C_{21}H_{16}O_2$.

Anhydrid (Diphenylmethylphtalid) $C_{21}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2.\overset{O.CO}{C.\dot{C}_6}H_3.CH_3$. *Bildung.* Lange, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147° (HEMILIAN). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Benzol, Eisessig und Aether. Löst sich nicht in kochenden, wässerigen Alkalien.

3. **Methyltriphenylcarbinol-o-Carbonsäure** $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CH_3).CO_2H$. Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben anderen Produkten, beim Kochen von je 5 g Diphenyl-p-Xylylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3)_2$ mit 20 g $K_2Cr_2O_7$ und 28 g H_2SO_4, verdünnt mit dem $1\frac{1}{2}$fachen Volumen Wasser (HEMILIAN, *B.* 16, 2361). Der erhaltene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, mit Soda ausgekocht und dann wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Entsteht auch bei der Oxydation von Methyltriphenylmethancarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit CrO_3 und Eisessig (H.).

Anhydrid (Methyldiphenylphtalid) $C_{21}H_{16}O_2$. Grofse, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Sublimirt oberhalb 360°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Eisessig. Unlöslich in Soda. Löst sich in kochender, koncentrirter, alkoholischer Natronlauge, dabei das Salz $Na.C_{21}H_{17}O_3$ liefernd, aus welchem Säuren wieder das Anhydrid $C_{21}H_{16}O_2$ ausfällen. Durch Behandeln des Anhydrids mit Zinkstaub und Natronlauge erhält man Methyltriphenylmethancarbonsäure $C_{21}H_{18}O_2$. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Oxytriphenylmethandicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_5$ oxydirt.

4. **Methyltriphenylcarbinol-m-Carbonsäure** $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben der o-Carbonsäure $C_{21}H_{18}O_3$, beim Behandeln von Diphenylxylylmethan mit Chromsäuregemisch (HEMILIAN, *B.* 16, 2371). — *Darstellung.* Die vom Anhydrid der o-Carbonsäure abfiltrirte Sodalösung wird mit HCl übersättigt und der erhaltene Niederschlag wiederholt aus Eisessig krystallisirt, wobei zunächst Methyltriphenylcarbinolcarbonsäure auskrystallisirt, während das Anhydrid der Säure $C_{21}H_{16}O_5$ gelöst bleibt. Zur Reinigung bindet man die Säure an Baryt. — Krystalle. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Schmilzt unter Zersetzung bei 250—255°. Wird von Natriumamalgam oder Zinkstaub + Natronlauge nicht angegriffen. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Oxytriphenylmethandicarbonsäure oxydirt. — $Ca(C_{21}H_{17}O_3)_2 + xH_2O$. Feine, dünne Nadeln (aus Alkohol von 70%). Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + xH_2O$. Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. Krystallisirt aus Alkohol von 70% in derben Nadeln.

4. Säure $C_{22}H_{20}O_3 = (CH_3.C_6H_4)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das **Anhydrid** dieser Säure — **Ditolylphtalid** $C_{22}H_{18}O_2$ — wird als Nebenprodukt gewonnen bei der Darstellung von p-Toluylbenzoësäure (S. 1099) aus Phtalsäureanhydrid, Toluol und Aluminiumchlorid (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 405; PECHMANN). Entsteht leichter durch allmähliches Eintragen von $AlCl_3$ in ein, auf 100° erhitztes, Gemenge von 10 Thln. Phtalylchlorid und 45 Thln. Toluol (BERCHEM, *Bl.* 42, 168). — Monokline (?) Prismen. Schmelzp.: 116° (B.).

K. Säure $C_nH_{2n-30}O_3$.

Säure $C_{22}H_{14}O_3 = \begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H$ (?). *Bildung.* Das **Anhydrid** $C_{22}H_{12}O_2$ dieser Säure entsteht beim Erhitzen von α-Naphtol mit Oxalsäure und Vitriolöl (HOENIG, *M.*

1, 251; vgl. GRABOWSKY, *B.* 5, 725). $2C_{10}H_8O + 2CO = C_{22}H_{12}O_2 + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt 3—4 Stunden lang 1 Thl. α-Naphtol mit ½ Thl. entwässerter Oxalsäure und ½ Thl. Vitriolöl auf 125—130°, kocht das Produkt zunächst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol aus und löst den Rückstand in $CHCl_3$. — Das **Anhydrid** (Dicarbonyldinaphtylen) $C_{20}H_{12}O_2$ bildet blassrothe Blättchen. Unlöslich in Alkohol, Aether, Ligroïn; schwer löslich in kochendem Eisessig und $CHCl_3$. Die Lösung in $CHCl_3$ färbt sich, auf Zusatz von etwas festem Aetzkali, tief sattgrün. Wird von Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid und PCl_5 nicht angegriffen. Chlor und Brom wirken substituirend.

Erhitzt man das Anhydrid längere Zeit mit überschüssigem Aetzkali auf 200°, zerlegt die grün gewordene Masse mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether, so krystallisiren aus der ätherischen Lösung gelbgrüne Tafeln der Säure $C_{22}H_{14}O_3$, die bei 100° weich werden und Wasser verlieren.

Zweifach gechlortes Anhydrid $C_{22}H_{10}Cl_2O_2$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung des Anhydrids (HOENIG). — Farblose monokline Tafeln.

Zweifach gebromtes Anhydrid $C_{22}H_{10}Br_2O_2$. Monokline Säulen (HOENIG).

L. Säure $C_nH_{2n-34}O_3$.

Oxylepidensäure $C_{28}H_{22}O_3$ siehe Benzoïn.

M. Säure $C_nH_{2n-50}O_3$.

Ditriphenylcarbinacetessigsäure $C_{42}H_{34}O_3 = [C(C_6H_5)_3]_2.C(CO.CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_{44}H_{38}O_3 = C_{42}H_{33}O_3.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Eintragen von ω-Bromtriphenylmethan in eine ätherische Lösung von Natriumacetessigester (ALLEN, KÖLLIKER, *A.* 227, 111). $2CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + 2CBr(C_6H_5)_3 = C_{42}H_{33}O_3.C_2H_5 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2NaBr$. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 159,5—160,5°. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Essigsäure und Triphenolcarbinoläthyläther. Liefert bei der trockenen Destillation Triphenylmethan.

XXIV. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$.

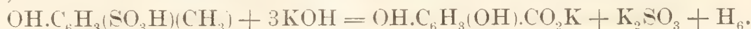
Die Säuren dieser Reihe sind einbasisch — dreiatomig. Zwei Hydroxylgruppen finden sich im Kerne, in der Seitenkette oder in beiden zugleich. Wir theilen danach die Säure ein in (zweiatomige) Phenolsäuren, Glykolsäuren und Phenolalkoholsäuren:



$C_6H_3(OH)_2.CO_2H$. $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. $C_6H_4(OH).CH(OH).CO_2H$.

Phenolsäuren können auf verschiedene Weise dargestellt werden.

1. Aus Phenolen $C_nH_{2n-6}O$. Durch Oxydation und Einführung von OH. Beides geschieht, wenn man die Sulfonsäure des Phenols mit Kali schmilzt.



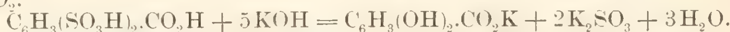
$OH.C_6H_3(SO_3H)(CH_3) + 3KOH = OH.C_6H_3(OH).CO_2K + K_2SO_3 + H_6$.

2. Aus Phenolen $C_nH_{2n-6}O_2$. Durch Anlagern von CO_2, ganz wie aus Phenol C_6H_6O Salicylsäure $C_7H_6O_3$ gebildet werden kann (vgl. S. 947).

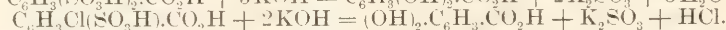


$CH_3.C_6H_3(OH)_2$ (Orcin) $+ CO_2 = CH_3.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$ (Paraorsellinsäure).

3. Aus den Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, am einfachsten durch Schmelzen von deren Disulfonsäuren mit Kali oder auch ebenso aus den Monosulfonsäuren der substituirten Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$.



$C_6H_3(SO_3H)_2.CO_2H + 5KOH = C_6H_3(OH)_2.CO_2K + 2K_2SO_3 + 3H_2O$.



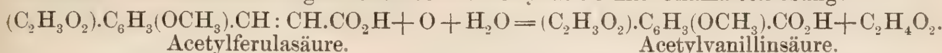
$C_6H_3Cl(SO_3H).CO_2H + 2KOH = (OH)_2.C_6H_3.CO_2H + K_2SO_3 + HCl$.

4. Aus den Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$ durch Einführung von OH, sei es durch Behandeln der zugehörigen Amidosäuren mit salpetriger Säure, oder Schmelzen der Substitutionsprodukte und Sulfonsäuren mit Kali.



$(SO_3H).C_6H_3(OH).CO_2H + 3KOH = OH.C_6H_3(OH).CO_2K + K_2SO_3 + 2H_2O$.

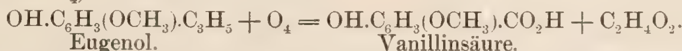
5. Aus den ungesättigten dreiatomig-einbasischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ durch Behandeln mit Natriumamalgam oder bei der Oxydation mit Chamäleonlösung:



$$(C_2H_3O_2).C_6H_3(OCH_3).CH:CH.CO_2H + O + H_2O = (C_2H_3O_2).C_6H_3(OCH_3).CO_2H + C_2H_4O_2.$$

Acetylferulasäure. Acetylvanillinsäure.

6. Die ungesättigten zweiatomigen Phenole $C_nH_{2n-8}O_2$ geben bei der Oxydation (mit $KMnO_4$) ebenfalls diese Säuren:



$$OH.C_6H_3(OCH_3).C_3H_5 + O_4 = OH.C_6H_3(OCH_3).CO_2H + C_2H_4O_2.$$

Eugenol. Vanillinsäure.

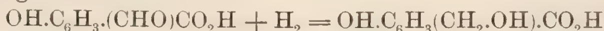
Die Phenolsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ sind fest, leicht löslich in Alkohol und Aether und meist auch nicht unbeträchtlich löslich in Wasser. Sie sind nicht unzersetzt destillirbar und zerfallen bei der Destillation (und ebenso beim Schmelzen mit viel Natron) in CO_2 und ein Oxyphenol. Mit Eisenchlorid geben sie gröfstentheils eine grüne, violette oder blaue Färbung, und zwar selbst dann, wenn keine Hydrolxylgruppe neben dem Carboxyl sich befindet. In überschüssigem (festem) Alkali gelöst, bräunen sich viele an der Luft. Viele von den Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$ reduciren die Lösungen der edlen Metalle und alkalische Kupferlösung. Durch Behandeln mit Säurechloriden oder Säureanhydriden werden die Hydroxylgruppen gegen Säurereste ausgetauscht. Die entstandenen Verbindungen werden durch Alkalien und Vitriolöl leicht wieder in ihre Komponenten zerlegt. Durch Behandeln der Säuren mit Aetzkali und Alkyljodiden führt man Alkylgruppen in den Kern ein. Die so gebildeten (mono- und di-) alkylirten Säuren sind flüchtiger als die Stammsubstanzen, lassen sich meist sublimiren und lösen sich weniger in Wasser. Sie sind auch meist beständiger, bleiben beim Kochen mit wässerigen Alkalien unverändert und verlieren das Alkyl nur beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200°. Sind beide Hydroxylgruppen durch Radikale vertreten, so wird natürlich durch Eisenchlorid keine Färbung mehr hervorgerufen. Die alkylirten und acidylirten Säuren entstehen durch Oxydation von Aethern ungesättigter Oxyphenole oder ungesättigter, dreiatomiger Säuren mit $KMnO_4$ (s. oben). — Einige von den dreiatomig-einbasischen Säuren finden sich in Flechten (z. B. Orsellinsäure); sie werden zur Darstellung von Farbstoffen (Orseille) benutzt.

Von Glykolsäuren ist bis jetzt nur ein Repräsentant bekannt, die Säure



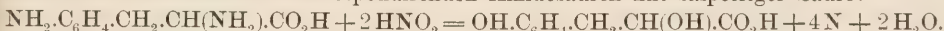
$$C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H.$$

Die Phenolalkoholsäuren sind durch Reduktion der entsprechenden Aldehydsäuren mit Natriumamalgam erhalten worden:



$$OH.C_6H_3.(CHO)CO_2H + H_2 = OH.C_6H_3(CH_2.OH).CO_2H$$

und durch Behandeln von korrespondirenden Amidosäuren mit salpetriger Säure:



$$NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H + 2HNO_2 = OH.C_6H_4.CH_2.CH(OH).CO_2H + 4N + 2H_2O.$$

Zu den Säuren $C_nH_{2n-8}O_4$ gehören — der Formel nach — noch besondere Gruppen von Säuren.

1. Die Additionsprodukte von Wasserstoff an die zweibasischen aromatischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$. Die Säuren bilden sich offenbar dadurch, dass die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome im Kern an einer Stelle, da nämlich, wo die Carboxylgruppen sich befinden, in eine einfache Bindung übergeht. Charakteristisch für diese Säuren ist die Leichtigkeit, mit der sie den angelagerten Wasserstoff verlieren und wieder in normale Derivate der aromatischen Reihe übergehen.

2. Komansäure $C_6H_4O_4$ s. unten.

3. Die Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$, welche durch Abtrennung der Elemente des Wassers aus der Acetylessigsäure $C_4H_6O_3$ entsteht. Sie ist als eine sehr wasserstoffarme Säure der Fettreihe zu betrachten und liefert, bei der Zersetzung durch Natronlauge, nur Produkte der Fettreihe. Aber beim Behandeln mit Baryt scheint sie auch ein Derivat der aromatischen Reihe zu bilden.

1. Komansäure (Pyroncarbonsäure) $C_6H_4O_4 = \begin{array}{l} CH.CO.CH \\ \ddot{C}H.O.\ddot{C}.CO_2H \end{array}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Mono- oder Dichlorkomansäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (Ost, *J. pr.* [2] 29, 62). Beim Erhitzen von Chelidonsäure im Vakuum auf 220 bis 230° (Haitinger, Lieben, *M.* 6, 279). $C_7H_4O_6 = C_6H_4O_4 + CO_2$. Chelidonsäuremonoäthylester zerfällt bei 225° in CO_2 und Komansäureester (H., L.). — Kleine, schiefwinkelige Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Schwer löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Pyrokoman (Pyron) $C_5H_4O_2$. Liefert, beim Erwärmen mit koncentrirtem Ammoniak, β-Oxypikolinsäure $C_6H_5NO_3$. Mit Hydroxylamin entsteht Oximidokomansäure $C_6H_5NO_4$ (Dioxypyridincarbonsäure) und mit Aethylamin: Oxyäthylpyridincarbonsäure $C_8H_9NO_3$. Der

Aethylester wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Zerfällt, beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser, in Oxalsäure, Aceton und Ameisensäure. $C_6H_4O_4 + 3H_2O = C_2H_2O_4 + C_3H_6O + CH_2O_2$. — Ba.$\bar{A}_2$ + $1H_2O$ und + $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — Ag.$\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_8H_8O_4 = C_6H_3O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (Ost; s. die Säure). — Prismen. Schmelzp.: 103°. Sublimirt leicht. Destillirt unter geringer Zersetzung.

Chlorkomansäure $C_6H_3ClO_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Komensäure $C_6H_4O_5$ mit 4 Mol. PCl_5 entstehen Chloride, welche beim Behandeln mit Wasser Dichlor- und wenig Monochlorkomansäure liefern (Ost, *J. pr.* [2] 29, 61). — *Darstellung.* Man erhitzt Komansäure mit (4 Mol.) PCl_5, bis die Entwickelung von HCl aufhört, erhitzt dann das Gemisch auf 150° (um $POCl_3$ abzujagen) und zerlegt den Rückstand mit dem doppelten Volumen kalten Wassers. Hierbei scheidet sich Dichlorkomansäure aus. Das Filtrat davon schüttelt man mit Aether aus und verdunstet den ätherischen Auszug. Dadurch wird noch etwas Dichlorkomensäure ausgeschieden. Zurück bleibt ein Syrup, den man bis zum Verkohlen erhitzt und dann mit Wasser auszieht, um die Monochlorsäure zu gewinnen. — Schwer lösliche Nadeln. Schmelzp.: 247°.

Dichlorkomansäure $C_6H_2Cl_2O_4$. *Bildung* und *Darstellung* s. Monochlorkomansäure (Ost). — Voluminöse Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 217°. Wird durch HJ sehr leicht zu Komansäure reducirt.

2. Säuren $C_7H_6O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2H$.

1. **Benachbarte o-Dioxybenzoësäure** (Brenzkatechin-o-Carbonsäure) $C_7H_6O_4 + 2H_2O$(CO_2H : OH : OH = 1 : 2 : 3). Entsteht in kleiner Menge, neben Protokatechusäure, beim Erhitzen von Brenzkatechin mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser auf 140° (A. Miller, *A.* 220, 116). Beim Schmelzen von (v-)m-Jodsalicylsäure mit Kali (Miller, *A.* 220, 126). — Krystallisirt aus Wasser entweder in wasserfreien Warzen oder mit $2H_2O$ in Nadeln. Schmelzp.: 204°. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die auf Zusatz von Soda in violettroth übergeht. Die wässerige Lösung der Säure wird durch Bleizucker gefällt. Spaltet sich bei der trockenen Destillation in CO_2 und Brenzkatechin. Mengt man die Säure mit pulverisirtem Bimsstein, so beginnt diese Spaltung schon bei 160—170°. — Ba.$\bar{A}_2$ + $5H_2O$. Durchsichtige Prismen. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei 18° in 95—100 Thln. Wasser.

2. **Protokatechusäure** (a-o-Dioxybenzoësäure) $C_7H_6O_4 + H_2O$(CO_2H : OH : OH = 1 : 3 : 4). In den Früchten von Illicium religiosum Sieb. (Eykman, *R.* 4, 47). — *Bildung.* Beim Schmelzen mit Kali von Sulfoanissäure (Malin, *A.* 152, 109), p-Kresolsulfonsäure und, in kleiner Menge, auch von o-Kresolsulfonsäure (Barth, *A.* 154, 364), von Sulfo-m-Oxybenzoësäure, Bromanissäure, Jod-p-Oxybenzoësäure, Sulfo-p-Oxybenzoësäure (Barth, *A.* 159, 232), Nelkenöl (Hlasiwetz, Grabowski, *A.* 139, 96), Piperinsäure (Strecker, *A.* 118, 311), Katechin (Kraut, Delden, *A.* 128, 285; Malin, *A.* 134, 118), Hemipinsäure (Beckett, Wright, *J.* 1876, 808), von Maclurin (Hlasiwetz, Pfaundler, *A.* 127, 357); von Harzen (meist neben p-Oxybenzoësäure): Guajakharz (Barth, Hlasiwetz, *A.* 130, 346), Benzoëharz, Drachenblut (Hlasiwetz, Barth, *A.* 134, 277), Harz von Xanthorrhoea hastilis, Asa foetida, Opoponax, Myrrhe (Hlasiwetz, Barth, *A.* 139, 78), von Gerbstoffen, Vanillin u. s. w. Beim Behandeln von Chinasäure mit wässerigem Brom (Hesse, *A.* 112, 52; 122, 221; Fittig, Macalpine, *A.* 168, 111). $C_7H_{12}O_6 + 2Br = C_7H_6O_4 + 2HBr + 2H_2O$. Beim Erhitzen von Brenzkatechin $C_6H_4(OH)_2$ mit kohlensaurem Ammoniak und Wasser auf 140° (A. Miller, *A.* 220, 116). — *Darstellung.* Man schmilzt 3 Thle. Aetznatron bei schwacher Hitze und trägt, unter Umrühren, 1 Thl. fein gepulvertes, ostindisches Kino ein. Ist die Masse hell orangebraun geworden, so löst man sie in 20 Thln. heifsem Wasser, säuert mit H_2SO_4 schwach an und lässt 24 Stunden kalt stehen. Dann wird filtrirt, das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (Stenhouse, *A.* 117, 188). — Zur Reinigung kann man die wässerige Lösung der Säure mit Bleizucker fällen und das unlösliche Bleisalz durch H_2S zerlegen (Hlasiwetz, Barth, *A.* 130, 340). — Monokline Nadeln. Schmelzp.: 199° (Hlasiwetz); 194° (Barth, Schmidt, *B.* 12, 1265). Spec. Gew. = 1,5415 bei 4° (Schröder, *B.* 12, 1612). Lösungswärme (in Wasser) von $C_7H_6O_4$ = — 5,490 Cal. und von $C_7H_6O_4 + H_2O$ = — 6,970 Cal.; Neutralisationswärme (durch NaOH) = 12,932 Cal. (für das erste Mol. NaOH); 6,937 Cal. (für das zweite Mol. NaOH); 1,245 Cal. (für das dritte) und 0,228 Cal. (für das vierte Mol. NaOH), total = 21,342 Cal. (Werner, *Ж.* 18, 26; vgl. Berthelot, *A. ch.* [6] 7, 175). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und Brenzkatechin und ebenso beim Schmelzen mit Natron (Barth, Schreder, *B.* 12,

1258). 1 g Säure löst sich in 53—55 ccm Wasser bei 14; in 10—10,5 ccm bei 60; in 3,5—3,7 ccm bei 75—80° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 211). Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether; fast unlöslich in kochendem Benzol (Trennung der Protokatechusäure von anderen Säuren). Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von etwas Soda dunkelroth wird. In der Lösung der Salze bewirkt Eisenvitriol eine violette Färbung. Protokatechusäure reducirt ammoniakalische Silberlösung, aber nicht FEHLING'sche Lösung. Sie giebt mit Bleizucker einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Leitet man Salpetrigsäureanhydrid in eine ätherische Lösung von Protokatechusäure, so entstehen Oxalsäure, Carboxytartronsäure $C_4H_6O_8$ und daneben in kleinerer Menge Pikrinsäure, α-Dinitrophenol (Schmelzp.: 114°), m-Nitro-p-Oxybenzoësäure und Dinitrodioxychinon $C_6H_2(NO_2)_2O_4$ (GRUBE, *B.* 12, 514). Beim Erhitzen von 1 Thl. Protokatechusäure mit 25 Thln. Vitriolöl auf 140° entsteht eine sehr kleine Menge eines Körpers, der sich ganz wie Rufiopin (Tetraoxyanthrachinon) verhält (NÖLTING, BOURCART, *Bl.* 37, 395). Beim Kochen einer wässerigen Protokatechusäurelösung mit Arsensäure entsteht das Anhydrid $C_{14}H_{10}O_7$; erhitzt man aber die Säure mit fester Arsensäure, so wird Katellagsäure $C_{14}H_{10}O_7$ gebildet. — Die trockene Säure absorbirt 2 Mol. Ammoniakgas; das gebildete Salz $C_7H_4O_4(NH_4)_2$ entwickelt aber schon an feuchter Luft NH_3 (HESSE, *A.* 112, 57). — $Ca(C_7H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Blumenkohlartige Aggregate (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 360). Hält $3H_2O$ (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 130, 349). — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 5H_2O$. Krümelige Krystalle (H., PF.). Wird dieses Salz mit gesättigtem Barytwasser vermischt, so scheiden sich Warzen $Ba_3(C_7H_3O_4)_2$ (bei 130°) ab (BARTH, *A.* 142, 246). — $Pb(C_7H_5O_4)_2.2PbO$ (bei 130°). Wird aus der wässerigen Lösung der Säure, durch Bleizucker, als amorpher Niederschlag gefällt (STRECKER; HESSE; HLASIWETZ, BARTH). Aus der Lösung dieses Salzes in verdünnter Essigsäure krystallisirt $Pb(C_7H_5O_4)_2 + 2H_2O$ in kleinen Krystallen (STRECKER; HLASIWETZ, BARTH).

Verbindungen von Protokatechusäure mit p-Oxybenzoësäure. *Bildung.* Beim Schmelzen von Benzoëharz mit Aetzkali entstehen Protokatechusäure und p-Oxybenzoësäure. Fällt man das Säuregemenge durch Bleizucker und zerlegt den Niederschlag mit H_2S, so krystallisirt eine

Verbindung beider Säuren $C_7H_6O_4.C_7H_6O_3 + 2H_2O$ in kurzen Prismen. Diese Verbindung lässt sich weder durch Krystallisation noch durch fraktionnirtes Fällen mit Bleizucker trennen. Nur Bromwasser bewirkt eine Scheidung, insofern p-Oxybenzoësäure zersetzt wird, und ein Niederschlag von Tribromphenol ausfällt. — Bleisalz: $Pb.C_{14}H_{10}O_7 + 2H_2O$ (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 134, 276).

Protokatechusäuremethylester $C_8H_8O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und Salzsäuregas (P. MEYER, *B.* 11, 129). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 134,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid, in wässeriger Lösung, dieselbe grüne Färbung wie Protokatechusäure.

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = C_7H_5O_4.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 134° (kor.). Leicht löslich in Alkohol und besonders in Aether (HESSE, *A.* 114, 295; FITTIG, MACALPINE, *A.* 168, 113).

Protokatechu-m-Methyläthersäure (Vanillinsäure) $C_8H_8O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2H(CO_2H : OCH_3 : OH = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Coniferin mit $KMnO_4$ (TIEMANN, *B.* 8, 512) oder von Vanillin an feuchter Luft (TIEMANN, *B.* 8, 1123). Eugenolacetat (TIEMANN, *B.* 9, 52, 419), Acetylferulasäure (TIEMANN, *B.* 9, 420), Acethomovanillinsäure $C_{11}H_{12}O_5$ (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 202), Kreosolacetat (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 59) gehen bei der Oxydation durch $KMnO_4$ in Acetylvanillinsäure über. Glykovanillinsäure zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Vanillinsäure und Glykose (REIMER, TIEMANN, *B.* 8, 516). Protokatechudimethyläthersäure zerfällt beim Erhitzen mit sehr verdünnter Salzsäure auf 140° in p- und m-Protokatechumethyläthersäure (TIEMANN, *B.* 8, 514). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 207° (*B.* 9, 414). 1 g Säure löst sich in 850—860 ccm Wasser von 14°, in 62—63 ccm bei 75—80° und in 39—40 ccm bei 95—100° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 211). Lösungswärme in H_2O = — 5,16 Cal.; Neutralisationswärme (durch Natron) für das erste Mol. NaOH = 12,64 Cal.; für das zweite Mol. NaOH = 9,74 Cal.; für das dritte = 1,37; total = 23,75 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 187). Sublimirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Geruchlos (*B.* 10, 60). Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird beim Erhitzen mit schwacher Salzsäure (gleiche Theile Säure vom spec. Gew. = 1,1 und Wasser) auf 150° in Methylchlorid und Protokatechusäure zerlegt. Diese Säure entsteht auch beim Schmelzen von Vanillinsäure mit Kali. Beim Behandeln von Vanillinsäure mit Chloroform und Kali entstehen Vanillin $C_8H_8O_3$ und Aldehydovanillinsäure $C_9H_8O_5$. In dieser Reaktion verhält sich die Vanillinsäure ganz wie p-Oxybenzoësäure, und daraus folgt, dass in der Vanillinsäure die Hydroxylgruppe in der p-Stellung sich befindet.

Vanillinsaures Calcium liefert, bei der Destillation mit $Ca(OH)_2$, reines Guajacol $OH.C_6H_4.OCH_3$ und bei der Destillation mit Calciumformiat geringe Mengen Vanillin (T., *B.* 8, 1123). — Die vanillinsauren Salze sind meist leicht löslich in Wasser, nur das Bleisalz ist ein voluminöser Niederschlag. — Das Silbersalz wird in krystallinischen Flocken gefällt. Es schwärzt sich sofort beim Erhitzen mit Wasser (T., *B.* 8, 513).

Methylester $C_9H_{10}O_4 = OH.C_6H_3(OCH_3).CO_2.CH_3$. *Bildung.* Aus Vanillinsäure mit Holzgeist und HCl (Matsmoto, *B.* 11, 128). — Glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 62—63°; Siedep.: 285—287°. Unzersetzt löslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (Tiemann, Mendelsohn, *B.* 10, 59). — Krystallinisch. Fast geruchlos. Schmelzp.: 44°; Siedep.: 291—293°. Löst sich unzersetzt in mäfsig koncentrirter, kalter Kalilauge.

Protokatechu-p-Methyläthersäure (Isovanillinsäure) ($CO_2H : OH : OCH_3$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Hemipinsäure zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in Methylchlorid, CO_2 und Protokatechumethyläthersäure (Foster, Matthiessen, *A. Spl.* 2, 378). $C_{10}H_{10}O_6 + HCl = CH_3Cl + CO_2 + C_8H_8O_4$. Protokatechudimethyläthersäure spaltet sich, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Methylchlorid und die beiden isomeren Protokatechumethyläthersäuren (Tiemann, *B.* 8, 514). Durch Erhitzen von (1 Mol.) Protokatechusäure mit (2 Mol.) Kali und (2 Mol.) Methyljodid auf 150—170° entstehen die Methylester der Protokatechusäure, der Protokatechu-p-Methyläther- und Dimethyläthersäure (Matsmoto, *B.* 11, 126); Vanillinsäuremethylester wird hierbei nicht gebildet (Tiemann, *B.* 8, 513). Methylnorhemipinsäure spaltet sich bei der Destillation in CO_2 und Protokatechu-p-Methyläthersäure (Beckett, Wright, *J.* 1876, 810). $C_9H_8O_6 = CO_2 + C_8H_8O_4$. — *Darstellung.* Man erhitzt 4—5 Stunden lang auf 160—170° je 2 g Veratrumsäure mit 75 ccm Salzsäure (1 Thl. Säure vom spec. Gew. = 1,2 und 2 Thle. H_2O) und reinigt die gebildete Säure durch Umkrystallisiren aus Wasser. Zur Entfernung beigemengter Veratrumsäure kocht man sie 2—3 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid, giefst das Produkt in Wasser und kocht auf. Beim Erkalten krystallisirt Acetprotokatechumethyläthersäure, welche man durch verdünnte Kalilauge zerlegt (Matsmoto, *B.* 11, 127). — Glänzende, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 250°. Sublimirt fast unzersetzt (Wegscheider, *M.* 4, 271). Löslich in 1650—1700 Thln. Wasser bei 14° und in 155—160 Thln. bei 100°; leicht löslich in Alkohol und Aether (Matsmoto). Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Protokatechudimethyläthersäure (Veratrumsäure) $C_9H_{10}O_4 + H_2O = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H + H_2O$. *Vorkommen.* In kleiner Menge im Sabadillsamen (von Veratrum Sabadilla) (E. Merck, *A.* 29, 188). Wird aus den Samen durch schwefelsäurehaltigen Alkohol ausgezogen. — *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Protokatechusäure mit 1 Thl. KOH, 4 Thln. Methyljodid und Holzgeist auf 140° (Kölle, *A.* 159, 241). Ebenso aus Protokatechu-p- oder m-Methyläthersäure. Bei der Oxydation von Eugenolmethyläther mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (Graebe, Borgmann, *A.* 158, 282) oder von Kreosolmethyläther $(CH_3O)_2.C_6H_3.CH_3$ mit $KMnO_4$ (Tiemann, Mendelsohn, *B.* 8, 1138). Entsteht, neben Pseudaconin $C_{27}H_{41}NO_9$, beim Erhitzen von Pseudaconitin $C_{36}H_{49}NO_{12}$ (Wright, Luff, *Soc.* 33, 160) und neben Verin, beim Erhitzen von Veratrin (Wright, Luff, *Soc.* 33, 353) mit alkoholischem Natron. Beim Erhitzen von Quercetinhexamethyläther mit alkoholischem Kali auf 150° (Herzig, *M.* 5, 83). Bei der Oxydation von Papaverin durch $KMnO_4$ (Goldschmiedt, *M.* 6, 378). Papaveraldin (s. Papaverin) zerfällt, bei kurzem Schmelzen mit Kali, in Veratrumsäure und Dimethoxylchinolin (Goldschmiedt, *M.* 7, 493). $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_9H_5N(OCH_3)_2$. Veratrumsäureamid entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemisch aus Brenzkatechindimethyläther, CS_2 und $NH_2.COCl$ (Gattermann, Schmidt, *B.* 20, 861). — *Darstellung.* Man vertheilt 1 Thl. Eugenolmethyläther in 10—15 Thle. Wasser und lässt allmählich eine 80—90° warme Lösung von 3,5 Thln. $KMnO_4$ in 20—30 Thle. Wasser einfliefsen. Die farblose Flüssigkeit wird filtrirt, eingedampft und mit HCl gefällt (Tiemann, Matsmoto, *B.* 9, 937). — Nadeln. Krystallisirt aus koncentrirten Lösungen oberhalb 50° wasserfrei; aus verdünnten Lösungen und unterhalb 50° mit $1 H_2O$ (Matsmoto, *B.* 11, 124; Beckett, Wright, *J.* 1876, 810). Schmelzp.: 179,5° (Graebe, Körner, *J.* 1876, 601); erweicht gegen 179° und schmilzt bei 181° (Goldschmiedt). Löslich in 2100—2150 Thln. Wasser von 14° und in 160—165 Thln. bei 100° (Matsmoto). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirbar. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in zwei isomere Protokatechumethyläthersäuren. Beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit HJ auf 160° entsteht nur Protokatechusäure (Körner). Zerfällt, beim Glühen mit BaO, in CO_2 und Veratrol $C_6H_4(OCH_3)_2$. — $Na.C_9H_9O_4 + 2 H_2O$. Warzen (Kölle). — $Ba(C_9H_9O_4)_2 + 6 H_2O$. Feine Nadeln. Unlöslich in Alkohol, ziemlich

schwer löslich in kaltem Wasser (KÖLLE). — $Ag.C_9H_9O_4$. Voluminöser Niederschlag (SCHRÖTTER, *A.* 29, 191). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heifsem und daraus in Nadeln krystallisirend (GRAEBE, BORGMANN).

Methylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_9H_9O_4.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 58° (KÖRNER, *J.* 1876, 601); 59—60°; Siedep.: 300° MATSMOTO, *B.* 11, 128).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4 = C_9H_9O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Veratrumsäure, Alkohol und HCl (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 942). — Nadeln. Schmelzp.: 43—44°; Siedep.: 295—296°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Protokatechudiäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Protokatechusäure mit KOH, Aethyljodid und Weingeist (KÖLLE, *A.* 159, 245). Beim Erhitzen von Quercetinhexaäthyläther mit 5—6 Thln. alkoholischem Kali auf 140 bis 150° (HERZIG, *M.* 5, 78). — *Darstellung.* Durch Verseifen des Aethylesters (s. d.). — Silberglänzende, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 165—166° (H.). — $Na.\bar{A}$ (bei 100°) (H.). — $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ (K.). — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Lange Nadeln (K.). — $Ag.\bar{A}$ (K.).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Protokatechusäure, (3 Mol.) Kali, Alkohol und Aethyljodid (HERZIG, *M.* 5, 81). — Krystalle. Schmelzpunkt: 56—57°.

Protokatechumethyläthyläthersäure (Aethylvanillinsäure) $C_{10}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).CO_2H(CO_2H : OCH_3 : OC_2H_5 = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Vanillinäthyläther (TIEMANN, *B.* 8, 1130). Bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Eugenoläthyläther mit 2 Thle. $K_2Cr_2O_7$ und 5 Thln. Eisessig (WASSERMANN, *A.* 179, 379). — Nadeln. Schmelzp.: 190° (W.); 193—194° (T.). Sublimirt unzersetzt zwischen Uhrgläsern. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem, leicht in Aether und Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen von Jodwasserstoff (von 39 %) auf 120—130°, in CH_3J, C_2H_5J und Protokatechusäure. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Seideglänzende Nadeln (BALBIANO, *G.* 11, 416).

Vanillinpropyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OC_3H_7).CO_2H(CO_2H : OCH_3 : OC_3H_7 = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Eugenolpropyläther (CAHOURS, *Bl.* 28, 314). — Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Protokatechumethylenäthersäure (Piperonylsäure) $C_8H_6O_4 = CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CO_2H$. *Vorkommen.* In der Paracotorinde (die an den Ufern des Flusses Mapiri in Bolivia gesammelt wird) (HESSE, JOBST, *A.* 199, 63). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Piperinsäure oder Piperonal $C_8H_6O_3$ mit Chamäleonlösung (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 40). Beim Erhitzen von Protokatechusäure mit Aetzkali und Methylenjodid entsteht Piperonylsäure und vermuthlich deren Methylenester, welcher beim Behandeln mit alkoholischem Kali Piperonylsäure liefert (FITTIG, REMSEN, *A.* 168, 94). Bei der Oxydation von Safrol $C_9H_8O_2.CH_2$ mit sehr verdünnter Chamäleonlösung (EYKMAN, *R.* 4, 39; POLECK, *B.* 19, 1096). Beim Behandeln von Cubebin $C_{10}H_{10}O_3$ mit alkalischer Chamäleonlösung (POMERANZ, *M.* 8, 468). — Krystallisirt aus heifsem Wasser, bei sehr langsamem Erkalten, in eigenthümlichen, zarten Krystallen und aus Alkohol in Nadeln. Sublimirt zwischen Uhrgläsern in Prismen. Schmelzp.: 227,5—228°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Wird von Brom, bei gewöhnlicher Temperatur, und von Natriumamalgam nicht angegriffen. Salpetersäure erzeugt Nitropiperonylsäure. Bleibt beim Schmelzen mit Kali unverändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170°, in Kohle und Protokatechusäure; ebenso durch Erhitzen mit Wasser auf 210° (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 139). Beim Erwärmen von Piperonylsäure mit (3 Mol.) PCl_5 entsteht ein nicht flüchtiges Chlorid $C_8H_4O_4Cl_2$ (?) ($= C_8H_6O_4 + 2PCl_5 - 2HCl - 2PCl_3$), welches durch kaltes Wasser rasch zerlegt wird ($C_8H_4O_4Cl_2 + H_2O = C_8H_5ClO_5 + HCl$). Erwärmt man das Chlorid mit Wasser, so tritt stürmische Entwickelung von CO_2 und Bildung von Protokatechusäure ein. $C_8H_5ClO_5 + H_2O = C_7H_6O_4 + CO_2 + HCl$ (F., R.).

Salze: FITTIG, MIELCK; JOBST, HESSE. — $Na.C_8H_5O_4 + H_2O$ (J., H.). — $K.\bar{A} + H_2O$. Lange Nadeln (J., H). — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Nadeln oder Blättchen. Löslich in 161 Thln. Wasser von 15° (J., H.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in siedendem Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Wird aus kalten Lösungen amorph gefällt. Krystallisirt aus heifser Lösung in kleinen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + H_2O$. Grüner Niederschlag. Zerfällt durch kochendes Wasser in Piperonylsäure und das Salz $Cu.\bar{A}_2 + Cu(OH)_2$ (bei 120°) (J., H.). — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag, löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_5O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Piperonylsäure mit Alkohol und HCl (JOBST, HESSE). — Fruchtätherartig riechende Flüssigkeit. Destillirt unzersetzt im Wasserstoffstrome. Unlöslich in Wasser.

Protokatechuäthylenäthersäure $C_9H_8O_4 = C_2H_4.O_2.C_6H_3.CO_2H$. *Darstellung.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang auf 100° je 7 Thle. Protokatechusäure mit 9 Thln. KO.H und 20 Thln. Aethylenbromid und etwas Wasser (20 Tropfen auf 7 g Protokatechusäure) (FITTIG, MACALPINE, *A.* 168, 99). — Glänzende, breite Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 133,5°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem. In jedem Verhältniss in Alkohol löslich. Beim Erwärmen der Säure mit 3 Mol. PCl_5 entsteht hauptsächlich das Chlorid $C_2H_4O_2.C_6H_3.COCl$, welches mit Wasser wieder Protokatechuäthylenäthersäure liefert. Erhitzt man aber die Säure mit dem Phosphorchlorid im Rohr auf 130°, so entsteht das Chlorid der Protokatechudichloräthylenäthersäure, welches mit kaltem Wasser in HCl und Protokatechudichloräthylenäthersäure zerfällt. $C_2H_4.O_2.C_6H_3.COCl + 2PCl_5 = C_2H_2Cl_2.O_2.C_6H_3.COCl + 2HCl + 2PCl_3$. Von kochendem Wasser wird dieses Chlorid in Protokatechusäure, HCl und Glykolsäure zerlegt. $C_2H_2Cl_2.O_2.C_6H_3.COCl + 4H_2O = C_7H_6O_4 + 3HCl + C_2H_4O_3$. — $Ca(C_9H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Grofse, monokline Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Durchsichtige Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Aethylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. Prismen. Schmelzp.: 27—28° (F., M.).

Protokatechudichloräthylenäthersäure $C_9H_6Cl_2O_4 = C_2H_2Cl_2.O_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Protokatechuäthylenäthersäure mit PCl_5 auf 130° (FITTIG, MACALPINE). — Die freie Säure, durch Zerlegen des Chlorides mit kaltem Wasser bereitet, wurde ihrer grofsen Unbeständigkeit wegen nicht völlig rein erhalten. Sie wird aus den Salzen durch Mineralsäuren ausgefällt. Schmelzp.: 118—121°. Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Protokatechusäure.

Protokatechudimethyläthylenäthersäure $C_{18}H_{18}O_8 = C_2H_4.[O.C_6H_3(OCH_3).CO_2H]_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Eugenoläthylenäther mit $KMnO_4$ (CAHOURS, *Bl.* 29, 270). — Amorph. Wenig löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, löslich in Aether.

Protokatechudimethylnormalpropylenäthersäure $C_{19}H_{20}O_8 = C_3H_6[O.C_6H_3(OCH_3).CO_2H]_2$. *Bildung.* Durch Oxydation von Eugenolnormalpropylenäther mit $KMnO_4$ (CAHOURS). — Aehnelt der Aethylenverbindung.

Diacetprotokatechusäure $C_{11}H_{10}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_3.CO_2H$. Krystalle. Schmelzp.: 151—153° (HERZIG, *M.* 6, 872).

Acetprotokatechumethyläthersäuren $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CO_2H$. a. Acetylvanillinsäure ($CO_2H:OCH_3:C_2H_3O_2 = 1:3:4$). *Bildung.* Durch Erhitzen von Vanillinsäure mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 8, 1142). Bei der Oxydation von Eugenolacetat, Acetylferulasäure u. s. w. (s. Vanillinsäure). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 142°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und Vanillinsäure zerlegt.

b. Acetisovanillinsäure ($CO_2H:C_2H_3O_2:OCH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Kochen von Isovanillinsäure mit Essigsäureanhydrid (MATSMOTO, *B.* 11, 130). — Schuppen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 206—207°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Vanillinsäureoxyessigsäure $C_{10}H_{10}O_6 = CH_3O.C_6H_3(O.CH_2.CO_2H).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Vanillinoxyessigsäure $CH_3O.C_6H_3(O.CH_2.CO_2H).CHO$ mit $KMnO_4$; entsteht auch bei langem Erhitzen eines Gemenges von Vanillin, (1 Mol.) Chloressigsäure und überschüssiger Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) (ELKAN, *B.* 19, 3056). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 256°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}$. Grün, unlöslich in Wasser.

Benzoylprotokatechumethyläthersäure (Benzoylvanillinsäure) $C_{15}H_{12}O_5 = CH_3O.C_6H_3(C_7H_5O_2).CO_2H(CO_2H:OCH_3:C_7H_5O_2 = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Eugenolbenzoat $CH_3O.C_6H_3(C_3H_5).OC_7H_5O$ mit (10 Thln.) $K_2Cr_2O_7$ und (100 Thln.) Eisessig (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2068). Man kocht 12 Stunden (6 Thln.) lang, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 178°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Protokatechusäureanhydride (SCHIFF, *B.* 15, 2589). a. **Diprotokatechusäure** $C_{14}H_{10}O_7$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen einer nicht zu verdünnten, wässerigen Protokatechusäurelösung mit Arsensäure. — Glasartige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verhält sich ganz wie Tannin. Färbt sich mit Eisenchlorid grün.

b. **Tetraprotokatechugerbsäure** $C_{28}H_{18}O_{13}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ätherischen Protokatechusäurelösung mit $POCl_3$. — Leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser. Verhält sich ganz wie Tannin. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Bromprotokatechusäure $C_7H_5BrO_4 = (OH)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Zusammenreiben von Protokatechusäure mit Brom (BARTH, *A.* 142, 246). — Feine rhombische Nadeln (aus heifsem Wasser). Geht beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 100° in Tetrabrombrenzkatechin über.

Bromvanillinsäure $C_8H_7BrO_4 + H_2O = CH_3O.C_6H_2Br(OH).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Acetylbromvanillinsäure mit Kalilauge (MATSMOTO, *B.* 11, 138). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 192—193°. Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Acetbromvanillinsäure $C_{10}H_9BrO_5 = CH_3O.C_6H_2Br(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Bromiren von Acetylvanillinsäure (MATSMOTO). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 165—167°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Bromveratrumsäure $C_9H_9BrO_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eingiefsen von (1 Mol.) Brom in eine wässerige Lösung von Veratrumsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 136; vgl. KÖLLE, *A.* 159, 244). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183—184°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Gallussäure $C_7H_6O_5$.

Brompiperonylsäure $C_8H_5BrO_4 = CH_2.O_2.C_6H_2Br.CO_2H$ (oder $= CHBr.O_2.C_6H_3.CO_2H$?). *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds (Brompiperonal) mit $KMnO_4$ (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 158). — Krystalle. Schmelzp.: 204—205°. Sublimirt unzersetzt.

Nitroprotokatechusäure $(OH)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. **Nitrovanillinsäuren** $C_8H_7NO_6 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(OH).CO_2H$. a. *α*-Säure ($CO_2H : OCH_3 : OH : NO_2 = 1:3:4:?$). *Bildung.* Beim Kochen von Acetylnitrovanillinsäure mit verdünnter Kalilauge (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 945). (Die freie Vanillinsäure wird von starker Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.) — Glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Fängt bei 210° an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen.

Acetnitrovanillinsäure $C_{10}H_9NO_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_2H_3O_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Acetylvanillinsäure mit kalter, rauchender Salpetersäure (TIEMANN, MATSMOTO). Daneben entstehen nitrirte Guajakolacetate, von denen man die Acetnitrovanillinsäure durch Auflösen in kaltem, verdünntem Ammoniak trennt (MATSMOTO, *B.* 11, 132). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt bei 181—182° unter theilweiser Zersetzung. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

b. m-Säure ($CO_2H : OCH_3 : OH : NO_2 = 1:3:4:5$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Nitroeugenolacetat mit $KMnO_4$ und Zerlegen der gebildeten Acetnitrovanillinsäure durch NaOH (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 3, 392). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unzersetzt bei 202°. Löslich in heifsem Wasser mit gelber und in NH_3 mit intensiv orangegelber Farbe.

Acetnitroisovanillinsäure $C_{10}H_9NO_7 = CH_3O.C_6H_2(NO_2)(C_2H_3O_2).CO_2H(CO_2H : C_2H_3O_2 : OCH_3 : NO_2 = 1:3:4:6)$. *Bildung.* Beim Nitriren von Acetisovanillinsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 133). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 168—169°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge, in Essigsäure und

Nitroisovanillinsäure $C_8H_7NO_6$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 172—173° (MATSMOTO). Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Aether

Nitroveratrumsäure $C_9H_9NO_6 + \frac{1}{2}H_2O = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei vorsichtigem Erwärmen von Veratrumsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25). Daneben entsteht etwas Nitroveratrol $C_6H_3(NO_2)(OCH_3)_2$ (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 938; MERCK, *A.* 108, 59). Erwärmt man Veratrumsäure mit rauchender Salpetersäure, so entsteht nur Trinitroveratrol. — Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. — $NH_4.C_9H_8NO_6$. Blassgelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. — Ag.A. Blassgelber Niederschlag, löslich in siedendem Wasser und daraus in blassgelben Nadeln krystallisirend.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_6 = C_9H_8NO_6.CH_3$. *Bildung.* Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und HCl (MATSMOTO, *B.* 11, 132). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 143—144°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in Aether und in siedendem Alkohol.

Aethylester $C_{11}H_{13}NO_6 = C_9H_8NO_6.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl oder durch Nitriren von Veratrumsäureäthylester. — Platte Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 99—100° (TIEMANN, MATSMOTO). Löslich in Alkohol und Aether.

Isonitroprotokatechudimethyläthersäure $C_9H_9NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Nitrovanillinsäure mit (2 Mol.) Aetzkali, Methyljodid und etwas Holzgeist auf 110° (MATSMOTO, *B.* 11, 134). — Nadeln. Schmelzp.: 200—202°.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2.CH_3$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 127—128° (M.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Nitroprotokatechumethylpropyläthersäure $C_{11}H_{13}NO_6 = (CH_3O).C_6H_2(NO_2)(OC_3H_7).CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Protokatechumethylpropyläthersäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) (CAHOURS, *Bl.* 29, 270). — Kleine, gelbe Prismen (aus Wasser). Wenig löslich in kochendem Wasser.

Nitropiperonylsäure $C_8H_5NO_6 = CH_2.O_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Dinitrobrenzkatechinmethylenäther, beim Eintragen von Piperonylsäure in durch Eis gekühlte, rauchende Salpetersäure. Die gebildete Säure wird aus dem Rohprodukt durch Potasche ausgezogen (JOBST, HESSE, *A.* 199, 70). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 172°. Verpufft in höherer Temperatur. Etwas löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $K.C_8H_4NO_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Blassgelbe Nadeln. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$. Gelbe, glänzende Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Apfelgrüner, krystallinischer Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Kurze, gelbe Nadeln oder Blätter.

Dinitroprotokatechusäure $(OH)_2.C_6H(NO_2)_2.CO_2H$. **Dinitroisovanillinsäure** $C_8H_6N_2O_8 + H_2O = CH_3O.C_6H(NO_2)_2(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Isovanillinsäure mit verdünnter Salpetersäure (FOSTER, MATTHIESSEN, *J.* 1867, 520). — Monokline Prismen.

Amidoprotokatechusäure $(OH)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$. **Amidoveratrumsäure** $C_9H_{11}NO_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Das Doppelsalz $C_9H_{11}NO_4.HCl.SnCl_2$ erhält man beim Behandeln von Nitroveratrumsäure mit Zinn und Salzsäure (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 9, 942). Es bildet Krystalltafeln. Durch Zerlegen desselben mit H_2S entsteht das höchst unbeständige Hydrochlorid. Die freie Amidoveratrumsäure liefs sich nicht darstellen.

Aethylester $C_{11}H_{15}NO_4 = C_9H_{10}NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitroveratrumsäureäthylester mit Zinn und Salzsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 135). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 88—89°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Leicht löslich in HCl unter Bildung des krystallisirten Hydrochlorids.

3. **Symmetrische mm-Dioxybenzoësäure** (α-Resorcylsäure) $C_7H_6O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ($CO_2H:OH:OH = 1:3:5$). *Bildung.* Beim Schmelzen von (s-)Benzoë-m-Disulfonsäure mit Kali (BARTH, SENHOFER, *A.* 159, 222). Beim Schmelzen der Sulfonsäuren von m-Brombenzoësäure oder p-Brombenzoësäure mit Kali (?) (BÖTTINGER, *B.* 8, 374). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 232—233° (B.). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zerfällt, beim Schmelzen mit (8 Thln.) Natron oberhalb 350°, in CO_2 und Resorcin (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1258). Erwärmt man die Säure mit (4 Thln.) Vitriolöl auf 140°, so löst sie sich mit tiefrother Farbe, und Wasser fällt aus dieser Lösung grüne, unkrystallinische Flocken von Anthrachryson $C_{14}H_8O_6$ (charakterische Reaktion). Derselbe Körper entsteht auch bei der trocknen Destillation von Dioxybenzoësäure. Beim Erhitzen von Dioxybenzoësäure mit Benzoësäure und Vitriolöl entstehen Anthrachryson und Xanthopurpurin $C_{14}H_8O_4$. Beim Erhitzen mit Zimmtsäure und Vitriolöl entsteht das Anhydrid der m-Oxyanthracumarinsäure $C_{16}H_{10}O_5$.

Salze: BARTH, SENHOFER. — Die freie Säure wird durch Bleizucker nicht gefällt (Unterschied von Protokatechusäure). — $Na.C_7H_5O_4 + H_2O$. — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 4H_2O$. Warzige Aggregate — $Cd.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$. Blaugrüne Nädelchen, ziemlich löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. Lange Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter 100° (B., S.).

Methyläthersäuremethylester $C_9H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Ester der Dimethyläthersäure, aus mm-Dioxybenzoësäure, CH_3J und KOH und wird der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes, durch Kalilauge, entzogen (H. MEYER, *M.* 8, 430). — Dickflüssig. Siedet unter Zersetzung bei 315°.

Dimethyläthersäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Orcindimethyläther $(CH_3O)_2.C_6H_3.CH_3$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, STRENG, *B.* 14, 2003). Der Methylester entsteht aus mm-Dioxybenzoësäure, KOH, CH_3J und Holzgeist (TIEMANN, STRENG). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 175—176°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt unzersetzt in Nadeln. Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes entsteht Resorcindimethyläther (MEYER, *M.* 8, 436). — Die Salze der Erden sind löslich in Wasser. — Das Zn-, Pb-, Cu-Salz sind krystallinische Niederschläge. — $Ag.C_9H_9O_4$. Krystallinische Fällung.

Methylester $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2.CH_3$. Grofse, vierseitige Säulen. Schmelzp.: 81°; Siedep.: 298° (H. MEYER, *M.* 8, 429).

Diäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dioxybenzoësäure mit Kali, Aethyljodid und Alkohol auf 130° entsteht der Aethylester dieser Säure (BARTH, SENHOFER, *A.* 164, 121). — Nadelförmige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 87—88°. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Resorcindiäthyläther (BARTH, *B.* 11, 1569). — $Ba(C_{11}H_{13}O_4)_2 + H_2O$ (?).

Aethylester $C_{13}H_{18}O_4 = C_{11}H_{13}O_4.C_2H_5$. Oelig (B., S.).

Bromdioxybenzoësäure $C_7H_5BrO_4 + H_2O$. *Darstellung.* Beim Versetzen einer wässerigen Dioxybenzoësäurelösung mit (1 Mol.) kaltem Bromwasser (BARTH, SENHOFER, *A.* 164, 115). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 253°. Löst sich in Vitriolöl, beim Erwärmen, mit intensiv rother Farbe; aus der Lösung werden durch Wasser grüne Flocken (Anthrachryson) gefällt. Giebt beim Schmelzen mit Kali Gallussäure. Wird von Eisenchlorid gelbbräunlich gefärbt. — $Cu(C_7H_4BrO_4)_2 + 8H_2O$. Hellgrüne Körner. Schwer löslich in heifsem Wasser, unlöslich in kaltem. — $Ag_3.C_7H_2BrO_4$. Gelblicher, amorpher Niederschlag, durch Fällen mit ammoniakalischer Silberlösung erhalten.

Tribromdioxybenzoësäure $C_7H_3Br_3O_4$. *Bildung.* Durch Verreiben von Dioxybenzoësäure mit überschüssigem Brom (BARTH, SENHOFER, *A.* 159, 225). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

p-**Nitrodioxbenzoëdimethyläthersäure** $C_9H_9NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CO_2H$. ($CO_2H : NO_2 = 1 : 4$). *Bildung.* Beim Erwärmen, ohne zu Kochen, der Dimethyläthersäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$ mit vierfach verdünnter Salpetersäure (MEYER, *M.* 8, 431). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 225°. Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol und Eisessig. — $Pb(C_9H_8NO_6)_2$. Gelbe Prismen, schwer löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 2^1/_2H_2O$. Feine, blasse Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem.

p-**Amidodioxybenzoëdimethyläthersäure** $C_9H_{11}NO_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$ ($CO_2H : CH_3O : NH_2 : CH_3O = 1 : 3 : 4 : 5$). *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrodioxybenzoëdimethyläthersäure mit Sn und HCl (MEYER, *M.* 8, 432). — Sechsseitige, säulenförmige Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 182° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Liefert mit Glycerin u. s. w. kein Chinolinderivat. — $Cu(C_9H_{10}NO_4)_2 + 2H_2O$. Grüne Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — $C_9H_{11}NO_4.HCl$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

4. **Unsymmetrische m-Dioxybenzoësäure** (*β*-Resorcylsäure) $C_7H_6O_4 + 3H_2O$ ($CO_2H : OH : OH = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Durch Schmelzen von p-Kresolsulfonsäure (dargestellt aus der Sulfonsäure des p-Nitrotoluols) mit Kali (ASCHER, *A.* 161, 11). Beim Erhitzen von (a-)m-Benzoëdisulfonsäure (gebildet durch Oxydation von *α*-Toluoldisulfonsäure) mit Kali (BLOMSTRAND, *B.* 5, 1088) unterhalb 250° (FAHLBERG, *Am.* 2, 196). Entsteht, neben der v-Dioxybenzoësäure und Dioxyphtalsäure, beim Erhitzen von 1 Thl. Resorcin mit 4 Thln. Ammoniumcarbonat und 5 Thln. H_2O auf 120—130° (BRUNNER, SENHOFER, *B.* 13, 2356). Beim Schmelzen von Resorcylaldehyd oder Umbelliferon mit Kali (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 997; TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2358). Bei der Oxydation von Morin mit Salpetersäure (BENEDIKT, HAZURA, *M.* 5, 170). — *Darstellung.* Man erwärmt 20 g (rohes) Resorcin mit 100 g $KHCO_3$ und 200 g H_2O $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Wasserbade, kocht schliefslich rasch auf, übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit wässeriger Sodalösung, hebt diese Lösung ab, säuert sie mit HCl an und schüttelt mit Aether aus (BISTRZYCKI, KOSTANECKI, *B.* 18, 1985). — Krystallisirt aus Aether in Nadeln mit $3H_2O$ (A.), aus Wasser mit $^1/_2H_2O$ in Prismen oder mit $2^1/_2H_2O$ in Nadeln (BL.). Hält stets $1^1/_2H_2O$, von denen es beim Stehen an der Luft $1H_2O$ verliert (F.). Schmilzt (wasserfrei) bei 204—206°, dabei in CO_2 und Resorcin zerfallend (T., P.). Löslich in 381 Thln. Wasser von 17° (B.), leicht in warmem Wasser, in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung. Die wässerige Lösung wird durch wenig Chlorkalk violett, durch mehr Chlorkalk gelbbraun gefärbt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht eine Sulfonsäure. (a-)m-Dioxybenzoësäure wird durch Bleizucker nicht gefällt. Zerfällt beim Erhitzen mit Natron auf 286° in CO_2 und Resorcin (SENHOFER, *B.* 12, 1259). — $K.C_7H_5O_4 + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (SENHOFER, BRUNNER, *Wiener Akademieber.* [1879] 80). — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Säulen. Leicht löslich in Wasser (S., BR.). Krystallisirt auch mit $7H_2O$ (BENEDIKT, HAZURA). — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Smaragdgrüne Prismen (S., BR.). — $Cu.C_7H_4O_4 + H_2O$ (bei 100°). Schmutziggelbes Krystallpulver, erhalten beim Kochen einer wässerigen Lösung der Säure mit $CuCO_3$ (S., B.). — $Ag.\bar{A}$. Schwer löslicher Niederschlag.

o-**Methyläthersäure** (o-Methoxyl-p-Oxybenzoësäure) $C_8H_8O_4 = OH.C_6H_3(OCH_3).CO_2H$ ($CO_2H : OCH_3 : OH = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Das Acetat dieser Säure

bildet sich beim Versetzen einer Lösung von (15 Thln.) Acetmethoxyl-p-Oxybenzaldehyd $C_6H_3(COH)(OCH_3)(C_2H_3O_2)$ in (1000 Thln.) warmem Wasser mit einer Lösung von 7,5 Thln. $KMnO_4$ in 1000 Thln. Wasser. Durch Kochen mit Kalilauge wird hierauf die Acetylgruppe eliminirt (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* 13, 2375). — Krystallisirt schwer. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Das Bleisalz ist schwer, das Silbersalz unschwer in Wasser löslich.

p-**Methyläthersäure** (p-Methoxylsalicylsäure) ($CO_2H : OH : OCH_3 = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Behandeln einer Lösung von Resorcylsäure in Holzgeist mit (2 At.) Natrium und Methyljodid (TIEMANN, PARRISIUS). Das Natriumsalz bildet sich beim Erhitzen von Resorcinmethyläthernatrium im Kohlensäurestrome auf 215° (KÖRNER, BERTONI, *B.* 14, 847). $CH_3O.C_6H_4.ONa + CO_2 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2Na$. — Glänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 151,5° (K., B.); 154° (T., P.). Zerfällt bei raschem Erhitzen leicht in CO_2 und Resorcinmethyläther. Löslich in 135 Thln. Wasser bei 20° und in 40 Thln. bei 100° (K., B.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rothviolett gefärbt. — Das Blei- und Silbersalz sind schwer löslich. Mit NH_3 und $BaCl_2$ entsteht ein krystallinisches, schwer lösliches, basisches Salz.

Salze: KÖRNER, BERTONI. — $Na.C_8H_7O_4 + H_2O$. — $K.\bar{A}$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. — $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$.

Dimethyläthersäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Durch Oxydation des korrespondirenden Aldehyds mit einer (1 procentigen) Chamäleonlösung (TIEMANN, PARRISIUS). Bei der Oxydation von α- oder β-Umbelldimethyläthersäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ (W. WILL, *B.* 16, 2117), oder von β-Methylumbelldiäthersäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.C(CH_3):CH.CO_2H$ (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2133) mit $KMnO_4$. — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 108°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — $Ag.C_9H_9O_4$. Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln.

Diäthyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (1 Thl.) Resorcylaldehyddiäthyläther $C_{11}H_{14}O_3$ mit Chamäleonlösung (2 Thle. $KMnO_4$ und 200 Thle. Wasser) (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2215). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 99°. Zerfällt leicht in CO_2 und Resorcin (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 999). — Das Calcium- und Baryumsalz sind schwer löslich und krystallisiren gut. — — Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag.

Bromdioxybenzoësäure $C_7H_5BrO_4 + H_2O = (OH)_2.C_6H_2Br.CO_2H$. *Darstellung.* Man vermischt die gut gekühlten ätherischen Lösungen von (a-)m-Dioxybenzoësäure und (1 Mol.). Brom, lässt den Aether in gelinder Wärme verdunsten und krystallisirt den abgepressten Rückstand wiederholt aus Wasser um (ZEHENTER, *M.* 2, 480; 8, 293). — Feine Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 184° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und wird durch Bleizucker gefällt. Zersetzt sich, beim längeren Kochen mit Wasser, in CO_2 und Bromresorcin. — $K.C_7H_4BrO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Glänzende Krystalle, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° $5\frac{1}{2}H_2O$; zersetzt sich bei 160°. — $Pb.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Grüne Tafeln. — $Ag.\bar{A} + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Dibromdioxybenzoësäure $C_7H_4Br_2O_4 + H_2O = (OH)_2.C_6HBr_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man vermischt die ätherischen Lösungen von (a-)m-Dioxybenzoësäure mit (3 Mol.) Brom und verdunstet den Aether, entzieht dem Rückstande durch Benzol Tribromresorcin und krystallisirt das Ungelöste aus Wasser um (ZEHENTER). — Glänzende Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 214° unter Zersetzung. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung und wird durch Bleizucker gefällt. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser glatt in CO_2 und β-Dibromresorcin. — $K_2.C_7H_2Br_2O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $2H_2O$; verpufft sehr heftig beim Erhitzen. — $Ca(C_7H_3Br_2O_4)_2 + 8\frac{1}{2}H_2O$. Krusten, leicht löslich in kaltem Wasser. Verliert im Vakuum, über H_2SO_4, $6\frac{1}{2}H_2O$. — $Pb.C_7H_2Br_2O_4$. Wird durch Fällen einer heifsen, wässerigen Lösung der Säure mit Bleiacetat erhalten. Mikroskopische, baumförmig verzweigte Krystallaggregate, unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem. — $Cu.C_7H_2Br_2O_4 + H_2O$. Grüner, flockiger Niederschlag, fast unlöslich in heifsem Wasser. — $Ag.C_7H_3Br_2O_4$. Feine Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch Fällen der freien Säure mit $AgNO_3$ dargestellt.

Sulfodioxybenzoësäure $C_7H_6SO_7 + 2H_2O = (OH)_2.C_6H_2(SO_3H).CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von (a)-m-Dioxybenzoësäure mit Vitriolöl (SENHOFER,

Brunner, *Wiener Akademieber.* [1879] 80). — *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. entwässerte Dioxybenzoësäure mit 4—5 Thln. Vitriolöl im Wasserbade, verdünnt die Lösung mit Wasser und schüttelt sie mit Aether aus. Die wässerige Lösung wird dann mit $PbCO_3$ neutralisirt (Zehenter, *M.* 2, 469). — Hygroskopische Nadeln. Hält nach dem Trocknen, über H_2SO_4 im Vakuum, $2H_2O$. Zersetzt sich von 100° an. Leicht löslich in kaltem Wasser und in heifsem Alkohol. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Färbung, mit Chlorkalk eine hellrothe Färbung und mit Bleizucker eine Fällung. Wird von Kali erst von 320° an angegriffen.

Salze: Zehenter. — $K_2.C_7H_4SO_7 + 3^1/_2H_2O$. Schöne Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_5SO_7)_2 + 3H_2O$ (bei 100°). Krystallpulver. — $Ba.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. — $Pb.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Kurze, vierseitige Prismen. — $Cu_3(C_7H_3SO_7)_2 + 5H_2O$. Wird durch anhaltendes Digeriren der Säure mit $CuCO_3$ in grünen Krusten erhalten. — $Ag_2.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Glänzende Nadelbüschel, leicht löslich in Wasser.

5. **Benachbarte m-Dioxybenzoësäure** $C_7H_6O_4 + H_2O$ ($OH : CO_2H : OH = 6 : 1 : 2$). *Bildung.* Entsteht, neben (a-)m-Dioxybenzoësäure, beim Erhitzen von (1 Thl.) Resorcin mit (4 Thln.) Ammoniumcarbonat und (5 Thln.) Wasser auf 120—130° (Senhofer, Brunner, *Wiener Akademieber.* [1879] 80). — Zersetzt sich beim Schmelzen (bei 148—167°) theilweise in CO_2 und Resorcin; bei stärkerem Erhitzen ist diese Spaltung eine nahezu vollständige. In Wasser leichter löslich als (a-)m-Dioxybenzoësäure. Die wässerige Lösung giebt mit sehr wenig Eisenchlorid eine violette, mit mehr Eisenchlorid eine sehr intensive blaue Färbung. Wird nicht gefällt durch Bleizucker. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung, reducirt aber, beim Kochen, Fehling'sche Lösung. Zerfällt, beim Versetzen mit Bromwasser, in CO_2 und Tribromresorcin, während bei der Einwirkung von Brom, in ätherischer Lösung, Mono- und Dibromdioxybenzoësäure entstehen. Beim Erhitzen mit 5 Thln. Vitriolöl auf 100° entstehen eine Sulfonsäure und ein (in Aether löslicher) schwefelhaltiger Körper, der in feinen Nadeln krystallisirt, bei 175—180° schmilzt und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Er reducirt, in der Wärme, alkalische Kupfer- und Silberlösung und giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. — $K.\bar{A}$. Nadeln. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$. Hellgrüner, mikrokrystallinischer Niederschlag. Verliert bei 100° $7H_2O$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag.

Dimethyläthersäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei 4tägigem Kochen des Nitrils mit koncentrirtem Barytwasser (Lobry, *R.* 2, 222). — Rektanguläre Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 179°. Etwas löslich in heifsem Wasser; die Lösung wird nicht gefärbt durch Eisenchlorid.

Nitril $C_9H_9NO_2 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CN$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen des Nitrils der o-Nitrosalicylmethyläthersäure (20 g) mit $^1/_2$ l Holzgeist und (20 g) KOH (Lobry, *R.* 2, 219). $CH_3O.C_6H_3(NO_2).CN + KHO + CH_3.OH = (CH_3O)_2.C_6H_3.CN + KNO_2 + H_2O$. Man sättigt die Lösung mit CO_2, filtrirt und verdunstet das Filtrat. — Prismatische Nadeln oder rektanguläre Täfelchen. Schmelzp.: 118°. Siedep.: 310°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, sehr leicht in kaltem $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Aceton und Essigäther, wenig in Wasser, CS_2, Aether und Ligroïn. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirtem HCl auf 170°, in CO_2, CH_3Cl, NH_4Cl und Resorcin. Bei anhaltendem Kochen mit koncentrirtem Barytwasser entsteht Diozybenzoëdimethyläthersäure. Beim Schmelzen mit Kali wird Dioxybenzoësäure gebildet. Beim Erwärmen mit koncentrirter Salpetersäure entsteht das (aus Alkohol) in langen, gelben Nadeln krystallisirende **Nitroderivat** $(CH_3O)_2.C_6H_2(NO_2).CN$ (Schmelzp.: 111°).

Methyläthyläthersäure $CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).CO_2H$. **Nitril** $C_{10}H_{11}NO_2 = CH_3O.C_6H_3(OC_2H_5).CN$. *Bildung.* Beim Kochen des Nitrils der o-Nitrosalicylmethyläthersäure mit Weingeist und Kali oder des Nitrils der o-Nitrosalicyläthyläthersäure mit Holzgeist und Kali (Lobry, *R.* 2, 224). Das Produkt wird im Vakuum destillirt. — Prismatische Nadeln oder trimetrische Tafeln (aus Alkohol). (L., *R.* 3, 384). Schmelzp.: 66°. Siedep.: 220—225° bei 90 mm; 250—255° bei 170 mm. Wenig löslich in Ligroïn, leicht in Benzol, $CHCl_3$, Aceton und in heifsem Aether oder Alkohol, CS_2.

Diäthyläthersäure $(C_2H_5O)_2.C_6H_3.CO_2H$. **Nitril** $C_{11}H_{13}NO_2 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.CN$. *Bildung.* Beim Kochen des Nitrils der o-Nitrosalicyläthyläthersäure mit Alkohol und Kali (Lobry, *R.* 2, 226). — Nadeln (aus Alkohol). Tetragonale Krystalle (Lobry, *R.* 3, 383). Schmelzp.: 122°. Sehr leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, weniger in Alkohol, sehr wenig in Ligroïn.

6. **p-Dioxybenzoësäure** (Oxysalicylsäure, Gentisinsäure, Hydrochinoncarbonsäure) ($CO_2H : OH : OH = 1 : 2 : 5$). *Bildung.* Beim Schmelzen von (a-)m-Jodsalicylsäure (Lautemann, *A.* 120, 311; Liechti, *A. Spl.* 7, 144; Demole, *B.* 7, 1438; Goldberg,

J. pr. [2] 19, 371; A. MILLER, *A.* 220, 124) oder bequemer von (a-)m-Bromsalicylsäure mit Kali (RAKOWSKI, LEPPERT, *B.* 8, 789). Aus (a-)m-Amidosalicylsäure und salpetriger Säure (GOLDBERG). Beim Schmelzen von Gentisin mit Kali (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 175, 66). Beim Erhitzen von (1 Thl.) Hydrochinon mit 4 Thln. $KHCO_3$ und 4 Thln. Wasser auf 130°, unter Zusatz von etwas Kaliumsulfit (SENHOFER, SARLAY, *M.* 2, 448). Dem Produkte wird zunächst, durch Aether, das unangegriffene Hydrochinon entzogen. — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 196—197° (GOLDBERG); 199—200° (MILLER). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Unlöslich in CS_2 (GOLDBERG), $CHCl_3$ und Benzol (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1988). Giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Erwärmt man mit Eisenchlorid, so entstehen CO_2 und Chinon (NEF, *B.* 18, 3499). Die freie Säure wird durch Bleizucker nicht gefällt. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, mit Spiegelbildung. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Hydrochinon. Hierbei tritt zuletzt ein purpurrother Dampf auf (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 180, 347). Die Lösungen der Oxysalicylsäure in Alkalien bräunen sich rasch an der Luft.

Salze: SENHOFER, SARLAY. — $Na.C_7H_5O_4 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Grofse, flache Prismen. Verliert an der Luft allmählich $3H_2O$ und hält bei 100° noch $\frac{1}{2}H_2O$ zurück. — $K.C_7H_5O_4 + H_2O$. Grofse Prismen; leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. — $Ca(C_7H_5O_4)_2 + 7H_2O$. Feine Nadeln oder grofse Prismen. — $Ba(C_7H_5O_4)_2$ (HLASIWETZ, HABERMANN). Löslich bei 18° in 2,5 Thln. Wasser (MILLER). — $Pb(C_7H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Cu(C_7H_5O_4)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Lange Nadeln.

Aethylester $C_9H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_3.CO_2.C_2H_5$. Krystallisirt. Riecht obstartig. Schmelzp.: 75° (GOLDBERG). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Benzol.

m-Methyläthersäure (m-Methoxylsalicylsäure, α-Methylhydrochinonameisensäure) $C_8H_8O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2H(CO_2H : OH : OCH_3 = 1:2:5)$. *Bildung.* Beim Ueberleiten von CO_2 bei 220—225° über Hydrochinonmethylähernatrium (KÖRNER, BERTONI, *B.* 14, 1997). $CH_3O.C_6H_4.ONa + CO_2 = CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2Na$. Das Acetylderivat $CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CO_2H$ entsteht bei der Oxydation von Acet-m-Methoxylsalicylaldehyd $CH_3O.C_6H_3(C_2H_3O_2).CHO$ mit $KMnO_4$ (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1997). Durch Natronlauge wird das Acetylderivat leicht zerlegt in Essigsäure und m-Methoxylsalicylsäure. — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 141—142°. Löslich in 587 Thln. Wasser bei 10° und in 11 Thln. bei 100° (K., B.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid hellblau gefärbt. — Das Natrium- und Kaliumsalz sind wasserfrei (K., B.). — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 6H_2O$. Leicht löslich in Wasser (K., B.). — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — Das Silbersalz krystallisirt in feinen Nadeln und löst sich schwer in Wasser. Beim Trocknen bei 100° scheidet es Silber ab.

Dimethyläthersäure $C_9H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds $(CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$ (1 Thl., vertheilt in 50 Thln. heifsem Wasser und einigen Tropfen Kalilauge) mit $KMnO_4$ (0,7 Thle. $KMnO_4$, 70 Thle. H_2O) (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1993). — Seideglänzende Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 76°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether. — Das Blei- und Kupfersalz sind krystallinische Fällungen; das grüne Kupfersalz ist in Wasser unlöslich. — $Ag.C_9H_9O_4$. Feine Fadeln (aus heifsem Wasser).

Sulfonsäure $C_7H_6SO_7 = (OH)_2.C_6H_2(CO_2H).SO_3H$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Oxysalicylsäure mit 5 Thln. H_2SO_4 und 1 Thl. P_2O_5 auf 130° (SENHOFER, SARLAY). — Nadeln. — $K_2.C_7H_4SO_7 + H_2O$. Kleine, vierseitige Prismen; in H_2O nicht sehr leicht löslich. — $Ba(C_7H_5O_4)_2 + 8\frac{1}{2}H_2O$. Scheidet sich in feinen Nadeln aus, beim Erkalten einer Lösung des neutralen Salzes in warmer, sehr verdünnter Salzsäure. Wird von heifsem Wasser zum Theil in freie Säure und das neutrale Salz zerlegt. Hält bei 130° noch $1H_2O$. — $Ba.C_7H_4SO_4 + 2H_2O$. Mikroskopische Blättchen; ist, einmal ausgeschieden, in Wasser nicht mehr löslich; hält bei 130° noch $\frac{1}{2}H_2O$. — $Pb.C_7H_4SO_7 + 2H_2O$. Krystallpulver; schwer löslich in heifsem Wasser. Hält bei 130° noch $1H_2O$.

7. **Dioxybenzoësäure** (aus Toluol). *Bildung.* Bei mehrmonatlichem Stehen von, mit NO_2 gesättigtem, Toluol (LEEDS, *B.* 14, 482). — Durchsichtige Blättchen (aus Alkohol). Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 170°. Leicht löslich in siedendem Wasser, $CHCl_3$, Alkohol und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. — $Ag.C_7H_5O_4$.

8. **Aescioxalsäure** $C_7H_6O_4 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Ameisensäure, Oxalsäure und zuweilen auch Protokatechusäure, beim Kochen von Aeskuletin $C_9H_6O_4$ mit höchst koncentrirter, wässeriger Kalilauge. Wird leichter rein erhalten durch mehrstündiges Kochen von Aeskuletin mit Barytwasser in einer Atmosphäre von Wasserstoff

(ROCHLEDER, *J.* 1867, 752). — Aeufserst fein krystallinische Masse. Giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, die auf Zusatz von Soda purpurviolett wird. Mit Eisenvitriol und etwas Soda entsteht eine intensive blaue Färbung.

2. Säuren $C_8H_8O_4$.

I. Einbasische Säuren. 1. **α-Homoprotokatechusäure** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H$ ($CH_2:OH:OH = 1:3:4$). Bei 3—4 stündigem Erhitzen von (5 Thln.) α-Homovanillinsäure mit (20 Thln.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und 25—30 Thln. Wasser auf 170—180° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 207). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 127°. Ungemein löslich in Wasser, Alkohol, Aether. 1 g löst sich bei 14° in 3700 bis 3800 ccm Benzol und in 550—580 ccm bei 80—85°. Giebt mit Eisenchlorid eine grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung blau und dann rothviolett wird. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Homobrenzkatechin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$. Geht bei längerem Schmelzen mit Kali in Protokatechusäure über. — Das Calcium- und Baryumsalz sind in Wasser leicht löslich. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer, in verdünnter Essigsäure nicht löslicher Niederschlag.

m-**Methyläthersäure** (α-Homovanillinsäure) $C_9H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH_2.CO_2H$ ($CH_2 : OCH_3 : OH = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Acetyl-α-Homovanillinsäure zerfällt, beim Erhitzen mit Natronlauge, in Essigsäure und α-Homovanillinsäure (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 204). — Sechsseitige Prismen. Schmelzp.: 142—143°. 1 g Säure löst sich bei 14° in 145—150 Thln. Wasser, bei 75—80° in 5,3—5,5 Thln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig in kaltem Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwach grün gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Kreosol $CH_3O.C_6H_3(CH_3).OH$. Spaltet sich, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Methylchlorid und α-Homoprotokatechusäure. Beim Erhitzen mit HJ wird Methyljodid gebildet, die meiste Homoprotokatechusäure verharzt aber dabei. — Die Salze der alkalischen Erden bleiben als leicht lösliche Syrupe zurück, die allmählich krystallinisch erstarren. — Das Zinksalz ist krystallinisch, in kaltem Wasser schwer löslich.

Dimethyläthersäure (α-Homoveratrumsäure) $C_{10}H_{12}O_4 + xH_2O = (CH_3O)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Homovanillinsäure mit Kali, Methyljodid und Holzgeist auf 140° (TIEMANN, MATSMOTO, *B.* 11, 143). — Feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser langsam im Exsiccator. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 98—99°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Der **Methylester** $C_{11}H_{14}O_4 = C_{10}H_{11}O_4.CH_3$ ist flüssig.

Methylendioxyphenylglycin $C_9H_9NO_4 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CH(NH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Piperonalcyanhydrin $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO.CNH$ mit alkoholischem Ammoniak entsteht das Nitril des Methylendioxyphenylglycins $CH_2.O_2.C_6H_3.CH(NH_2).CN$ und dieses zerfällt, beim Erwärmen mit Salzsäure, in NH_4Cl und Methylendioxyphenylglycin (LORENZ, *B.* 14, 794). — Nadeln. Schmelzp.: 210°. Schwer löslich selbst in heifsem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Löslich in Vitriolöl mit fleischrother Farbe. — Das Baryumsalz ist ein amorpher, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag.

Acetyl-α-Homovanillinsäure $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3O).C_6H_3(C_2H_3O_2).CH_2.CO_2H.(CH_2 : OCH_3 : C_2H_3O_2 = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen einer auf 35—40° erwärmten Lösung von 50 Thln. $KMnO_4$ (in 2000 Thln. Wasser) in eine Auflösung von 15 Thln. Eugenolacetat in 21 Thln. Eisessig entstehen Acetvanillinsäure und Acethomovanillinsäure (TIEMANN, NAGAI, *B.* 10, 202). — Lange, platte Prismen. Schmelzp.: 140°. In Wasser leichter löslich als Acetvanillinsäure (Trennung von dieser Säure). 1 g löst sich in 650—700 ccm Wasser bei 14°, in 40 ccm bei 75—80°, in 11—12 ccm bei 95—100°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Essigsäure und ein, in kalten Alkalien unlösliches, Anhydrid. Wird von $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung, bei 60—70°, quantitativ zu Acetvanillinsäure oxydirt. Geht bei längerem Schmelzen mit Kali in Protokatechusäure über.

Diacet-α-Homoprotokatechusäure $C_{12}H_{12}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H(CH_2 : C_2H_3O_2 : C_2H_3O_2 = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Homoprotokatechusäure mit Essigsäureanhydrid (NAGAI, B. 11, 658). — Mikroskopische Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 89—90°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether.

2. **Säure** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2H(CO_2H : OH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5)$. **Kreosolcarbonsäure** $C_9H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_2(OH,CH_3).CO_2H(CO_2H : OH : OCH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kreosol mit CO_2 und Natrium (WENDE, *B.* 19, 2325). —

Nadeln (aus $CHCl_3$ und Benzol). Schmelzp.: 180—182°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$; fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. — $NH_4.C_9H_9O_4$ Nadeln. — K.Ā. Kleine, leicht lösliche Nadeln. — Ba.Ā₂. Kleine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Pb.Ā₂. Pulveriger Niederschlag. — Cu.Ā₂. Gelber Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_9H_9O_4.CH_3$. Glasglänzende, trimetrische (FOCK, *B.* 19, 2326). Säulen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 92° (WENDE). Wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt.

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4 = C_9H_9O_4.C_2H_5$. Kleine Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 77° (WENDE).

3. **Kresorsellinsäure** $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$ ($CO_2H:CH_3:OH:OH = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Schmelzen des Natriumsalzes der Disulfo-o-Toluylsäure mit Kali (JACOBSEN, WIERSS, *B.* 16, 1960). Man säuert die Schmelze stark mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Lange, glasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 245° unter beginnender Bräunung. Löst sich bei 0° in 116 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schwarzbraun gefärbt. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung. Die Lösung der Säure in Vitriolöl wird bei 90—100° fuchsinroth. Spaltet beim Erhitzen mit koncentrirter Barytlösung oder mit koncentrirter HCl auf 200° keine Kohlensäure ab. Beim Schmelzen mit Natron scheinen Kresorcin und Resorcin gebildet zu werden. — $NH_4.C_8H_7O_4 + 2H_2O$. Sehr grofse Prismen. Ziemlich schwer löslich in eiskaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — Das Baryumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich.

4. **Kresorcincarbonsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2H + H_2O$ ($CO_2H:OH:OH:CH_3 = 1:2:4:5$) (?). *Bildung.* Bei ¼ stündigem Kochen von 1 Thl. Kresorcin mit 4 Tln. $NaHCO_3$ (oder $KHCO_3$) und 5—10 Thln. Wasser (KOSTANECKI, *B.* 18, 3203). — Sehr lange, glänzende, dünne Prismen (aus Wasser). Wird bei 105° wasserfrei und schmilzt bei 208° unter Kohlensäureentwickelung. Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Eisenchlorid blauviolett gefärbt. — $K.C_8H_7O_4 + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

5. **Orsellinsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2H + H_2O$ ($CO_2H:OH:CH_3:OH = 1:2:4:6$). *Bildung.* Beim Kochen von Lecanorsäure mit Kalkwasser. $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_8H_8O_4$. Beim Kochen von Erythrin mit wenig Natronlauge (STENHOUSE, *A.* 68, 61). $C_{20}H_{22}O_{10} + 2H_2O = 2C_8H_8O_4 + C_4H_{10}O_4$ (Erythrit). — *Darstellung.* Man erwärmt Erythrin mit Barytwasser im Wasserbade so lange, bis aus der Lösung, auf Zusatz von HCl, kein gallertartiger Niederschlag mehr fällt. Dann wird mit HCl angesäuert (HESSE, *A.* 139, 35). — Krystallinische Massen (aus wässerigem Alkohol); Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt bei 176° und zerfällt hierbei unter Schäumen in CO_2 und Orcin $CH_3.C_6H_4(OH)_2$ (HESSE, *A.* 117, 312). Sehr leicht löslich in Alkohol; löst sich in 4,5 Thln. Aether bei 20° (HESSE, *A.* 139, 36). Giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2 und Orcin; ebenso beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk, Baryt oder mit Arsensäurelösung. $POCl_3$ erzeugt einen Körper $C_{40}H_{36}P_4O_{24}$ (s. S. 1124). Wird von überschüssigem Brom in CO_2 und Tribromorcin gespalten. Giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen amorphen Niederschlag. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + xH_2O$. Kleine Prismen. Aeufserst löslich in Wasser und in wässerigem Alkohol. Zersetzt sich bei 100° (STENHOUSE).

Methylester $C_9H_{10}O_4 = (OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Lecanorsäure (SCHUNCK, *A.* 54, 268) oder von Erythrin (STENHOUSE, *A.* 68, 75) mit Holzgeist. — Flache Spiefse. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Erythrin mit Alkohol (HEEREN, *Berz. Jahresb.* 11, 279; KANE, *A.* 39, 31), Lecanorsäure (SCHUNCK, *A.* 54, 265), Orsellinsäure oder Erythrin (STENHOUSE, *A.* 68, 64) mit Alkohol. — Dünne Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 132° (HESSE, *A.* 117, 314). Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Leicht löslich in heifser Essigsäure, in Alkalien und heifser Sodalösung. Bildet beim Kochen mit Kalkmilch eine unlösliche Verbindung. Die wässerige Lösung des Esters wird durch Bleiessig gefällt.

Isoamylester $C_{13}H_{18}O_4 = C_8H_7O_4.C_5H_{11}$. *Bildung.* Beim Kochen von Erythrin mit Fuselöl (STENHOUSE, *A.* 125, 356). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 76° (HESSE, *A.* 139, 37). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Zweifach orsellinsaurer Erythrit (Erythrin) $C_{20}H_{22}O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Vorkommen.* In verschiedenen Flechten (Roccellaarten) (HEEREN; SCHUNCK, *A.* 61, 64), besonders in R. Montagnei (STENHOUSE, *A.* 68, 72), R. fuciformis (*Ach.*) (HESSE, *A.* 117, 304). — *Dar-*

stellung. Man macerirt 1 Thl. Roccella fuciformis 20 Minuten lang mit Kalkmilch (10 Thle. H_2O, $^1/_6$ Thl. CaO), filtrirt durch einen Spitzbeutel und fällt sofort mit HCl. Die Flechte wird noch zweimal mit Kalk ausgezogen, die Auszüge aber zur Extraktion neuer Mengen von Flechte benutzt (STENHOUSE, *A.* 149, 290). Das gefällte Erythrin wird in viel Wasser vertheilt und dann filtrirt, oder man löst es in Kalkmilch, fällt die Lösung mit CO_2, zieht den Niederschlag mit Alkohol bei gelinder Wärme aus und versetzt die Lösung mit Wasser bis zu bleibender Trübung (HESSE). — Mikrokrystallinische, kugelige Massen. Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 137° (HESSE). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, in 328 Thln. Aether bei 20° (HESSE, *A.* 139, 33), leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid in eine braunrothe übergeht. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Orsellinsäure und Pikroerythrin. Beim Kochen mit Alkoholen entstehen Orsellinsäureester und Pikroerythrin. Löst sich unzersetzt in Kalkmilch, die Lösung zersetzt sich aber schon bei 1—2 tägigem Stehen in der Kälte. Beim Kochen mit überschüssigem Kalk tritt Zerlegung in CO_2, Orcin und Erythrit ein (LAMPARTER, *A.* 134, 255). $C_{20}H_{22}O_{10} + 2H_2O = 2C_7H_8O_2 + C_4H_{10}O_4 + 2CO_2$. — $Pb.C_{20}H_{20}O_{10}$ (bei 150°). Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Erythrin mit alkoholischer Bleiessiglösung erhalten (LAMPARTER). — $Pb_3(C_{20}H_{19}O_{10})_2 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag; wird durch Fällen einer Lösung von Erythrin in Magnesia mit Bleizucker erhalten (HESSE). — $Pb_2.C_{20}H_{18}O_{10}$. Durch Fällen einer ammoniakalischen Erythrinlösung mit Bleizucker, — wendet man Bleiessig an, so fällt die Verbindung $Pb_5(C_{20}H_{17}O_{10})_2$ aus (L.).

Einfach orsellinsaurer Erythrit (Pikroerythrin) $C_{12}H_{16}O_7 + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Erythrin mit Wasser, Alkalien oder Erden (SCHUNCK, *A.* 61, 64; STENHOUSE, *A.* 68, 76), mit Alkoholen, besonders mit Fuselöl (HESSE, *A.* 139, 33). $C_{20}H_{22}O_{10} + C_5H_{12}O = C_{12}H_{16}O_7 + C_8H_7O_4.C_5H_{11}$. — Seideglänzende Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Schmelzp.: 158° (HESSE, *A.* 117, 321). Schmeckt sehr bitter. In heifsem Wasser aufserordentlich löslich, viel weniger in kaltem. Zerfällt, beim Kochen mit Kalk, in CO_2, Orcin und Erythrit. Bleibt beim Kochen mit absolutem Alkohol unverändert. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung. Wird von Bleizucker, nur nach Zusatz von NH_3, amorph gefällt (H., *A.* 117, 321).

β-Erythrin $C_{21}H_{24}O_{10} + H_2O$. *Vorkommen.* In einer verkümmerten Art von Roccella fuciformis (MENSCHUTKIN, *Bl.* 2, 424; LAMPARTER, *A.* 134, 243). — *Darstellung.* Wie bei Erythrin. — Undeutlich krystallinische, kugelige Massen. Schmelzp.: 115—116° (L.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, in β-Pikroerythrin und Orsellinsäure, resp. Orsellinsäureäthylester. — $Pb_2.C_{21}H_{20}O_{10}$. Gelatinöser Niederschlag; wird durch Fällen von β-Erythrin mit Bleiessig erhalten (M.).

β-Pikroerythrin $C_{13}H_{16}O_6$. *Bildung.* Durch mehrstündiges Kochen von β-Erythrin mit Alkohol (MENSCHUTKIN). $C_{21}H_{24}O_{10} = C_8H_8O_4 + C_{13}H_{16}O_6$. Destillirt man den Alkohol ab und löst den Rückstand in kochendem Wasser, so krystallisiert beim Erkalten Orsellinsäureäthylester. — Nadeln. Aeufserst löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag; sie reducirt in der Wärme Silberlösung. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in CO_2, Erythrit und β-Orcin. $C_{13}H_{16}O_6 + 2H_2O = CO_2 + C_4H_{10}O_4 + C_8H_{10}O_2$.

Anhang. **Pikroroccellin** $C_{27}H_{39}N_3O_5$. *Vorkommen.* In einer Varietät von Roccella fuciformis (STENHOUSE, GROVES, *A.* 185, 14). — *Darstellung.* Aus der Flechte wird zunächst durch Wasser und Kalk das Erythrin entfernt, dann der Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Man destillirt den Alkohol ab, presst den Rückstand ab, kocht ihn wiederholt mit kleinen Mengen starkem Alkohol aus und dann mit Benzol. Das Ungelöste wird endlich aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange Prismen. Schmelzp.: 192—194°. Unlöslich in Wasser, CS_2, Ligroïn; mäfsig löslich in kochendem Alkohol, wenig in Aether und Benzol. Giebt beim Kochen mit Chromsäuregemisch Benzoësäure. Entwickelt beim Erhitzen Ammoniak. Geht bei kurzem Erhitzen auf 220° oder besser durch Kochen mit HCl über in

Xanthoroccellin $C_{21}H_{17}N_2O_2$. *Darstellung.* Man kocht 15 Min. lang 10 g Pikroroccellin mit 15 g Eisessig und 6 Tropfen Salzsäure (ST., GR.). — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in heifsem Schwefelkohlenstoff oder in Aether, mäfsig in heifsem Benzol, leicht in kochendem Weingeist. Beim Erwärmen mit Eisessig und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) entsteht ein bei 275° schmelzender und in hexagonalen Platten krystallisirender Körper, der fast unlöslich in kaltem Alkohol ist.

Verbindung $C_{24}H_{25}N_2O_3$. *Bildung.* Bei 3 stündigem Kochen von 10 Thln. Pikroroccellin mit 3 Thln. NaOH und 180—200 Thln. Wasser, wobei gleichzeitig Ammoniak

entweicht (STENHOUSE, GROVES). Das Rohprodukt wird nacheinander aus Alkohol, CS_2 und wieder aus Alkohol umkrystallisirt. — Grofse Prismen. Schmelzp.: 154°. Fast unlöslich in Ligroïn, sehr wenig löslich in Aether, mäfsig löslich in kochendem Benzol. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäure Bittermandelöl und dann Benzoësäure.

Phosphorsellinsäure, $C_{40}H_{36}P_4O_{24}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Orsellinsäure mit $POCl_3$ (SCHIFF, *Gaz.* 14, 462). Man fällt die erhaltene Lösung durch Eiswasser. — Indigblaue, amorphe Masse. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus den Lösungen durch HCl oder NaCl fast völlig ausgefällt. Liefert beim Kochen mit Anilin (und Alkohol) als Hauptprodukt das Anilid $C_{40}H_{34}P_4O_{22}(NH.C_6H_5)_2$, das, auf Zusatz von HCl, als violetter Niederschlag ausfällt. — Die Salze der Phosphorsellinsäure sind rothviolett.

Acetylderivat $C_{46}H_{42}P_4O_{27} = C_{40}H_{33}P_4O_{24}(C_2H_3O)_3$. *Bildung.* Beim Kochen von Phosphorsellinsäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *G.* 14, 462). — Fast schwarze Masse. Unlöslich in Wasser.

Dichlororsellinsäureäthylester $C_{10}H_{10}Cl_2O_4 = (OH)_2.C_6Cl_2(CH_3).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine ätherische Lösung von Orsellinsäureester (HESSE, *A.* 117, 315). — Haarfeine, seideglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162°. Aeufserst schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem; löslich in Aether, schwer löslich in NH_3, ziemlich leicht in Natronlauge.

Dibromorsellinsäure $C_8H_6Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Eintragen einer ätherischen Bromlösung in eine ätherische Lösung von Orsellinsäure (HESSE, *A.* 139, 38). — Kleine Prismen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt beim Kochen mit Wasser CO_2. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau und durch Chlorkalk blutroth gefärbt; sie giebt mit Bleizucker einen amorphen Niederschlag. Scheidet, beim Kochen mit Silberlösung und Salpetersäure, AgBr aus.

Methylester $C_9H_8Br_2O_4 = C_8H_5Br_2O_4.CH_3$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Orsellinsäuremethylester in Holzgeist mit Brom (STENHOUSE, *A.* 125, 355). — Flache Nadeln.

Aethylester $C_{10}H_{10}Br_2O_4 = C_8H_5Br_2O_4.C_2H_5$. Dünne Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144° (HESSE, *A.* 117, 315). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem, löslich in Aether und kochender Essigsäure. Löst sich in der Kälte ziemlich schwer in Alkalien, leicht in der Wärme. Die alkoholische Lösung liefert mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen amorphen Niederschlag $Pb.C_{10}H_8Br_2O_4$ (bei 100°).

Isoamylester $C_{13}H_{16}Br_2O_4 = C_8H_5Br_2O_4.C_5H_{11}$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 73,8° (HESSE, *A.* 139, 40). Unlöslich in kochendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Aether und Ammoniak. — $C_{13}H_{16}Br_2O_4.PbO$. Wird aus der alkoholischen Lösung des Esters, durch Bleizucker, amorph gefällt.

Dibrompikroerythrin, $C_{12}H_{14}Br_2O_7$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Pikroerythrin mit Brom (HESSE, *A.* 117, 322). — Blassgelber Firniss. Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung.

Tribromorsellinsäure $C_8H_5Br_3O_4$. **Tribromerythrin** $C_{20}H_{19}Br_3O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Durch Behandeln von, in Aether vertheiltem, Erythrin mit Brom (HESSE, *A.* 117, 309). — Kugelige Krystallaggregate. Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 139°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Aether, löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung wird von wenig Eisenchlorid purpurviolett, von mehr Eisenchlorid braunroth gefärbt. Zersetzt sich ziemlich schnell beim Kochen mit Alkohol, unter Bildung von Dibromorsellinsäureester und gebromtem Pikroerythrin.

Dijodorsellinsäuremethylester $C_9H_8J_2O_4 = C_8H_5J_2O_4.CH_3$. *Darstellung.* Man versetzt eine kaltgesättigte, wässerige Lösung von Orsellinsäuremethylester mit einer verdünnten Lösung von Chlorjod, die überschüssiges Jod enthält (STENHOUSE, *A.* 149, 295). — Nadeln (aus CS_2). Löslich in Benzol, CS_2, Alkohol und siedendem Wasser. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Aethylester $C_{10}H_{10}J_2O_4 = C_8H_5J_2O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Wie der Methylester (STENHOUSE). — Kleine Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, mäfsig löslich in Benzol, CS_2 und siedendem Alkohol. Viel weniger löslich in kaltem Alkohol und sehr wenig in siedendem Wasser. Zersetzt sich beim Schmelzen.

Lecanorsäure (Diorsellinsäure) $C_{16}H_{14}O_7$. *Vorkommen.* In Flechten: Lecanora- und Variolaria-Arten (SCHUNCK, *A.* 41, 158), in Evernia prunastri (ROCHLEDER, HELDT, *A.* 48, 2 — hält wahrscheinlich Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ S. 1131), in Roccella tinctoria (STENHOUSE, *A.* 68, 59), Lecanora Parella (SCHUNCK, *A.* 54, 261). — *Darstellung.* Die Flechten (am besten Roccella tinctoria vom Cap vert) werden mit Aether ausgezogen, der Aether

abdestillirt, der Rückstand in Kalkmilch gelöst, die Lösung mit H_2SO_4 gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (HESSE, *A.* 139, 24). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 153° (kor.) (HESSE). Kaum löslich in kaltem Wasser; 1 Thl. löst sich in 2500 Thln. siedendem Wasser, in 15 Thln. siedendem Alkohol (von 80 %) und in 150 Thln. desselben Alkohols bei 15,5° (SCHUNCK). Löslich in 24 Thln. Aether bei 20° (HESSE). Wird aus der Lösung in Baryt nicht durch CO_2 gefällt. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine dunkel-purpurrothe Färbung; sie wird nicht durch alkoholische Bleizuckerlösung gefällt. Geht beim Kochen mit Wasser in Orsellinsäure über. $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_8H_8O_4$. Beim Kochen mit Alkoholen entstehen Orsellinsäureester. Zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Baryt, in CO_2 und Orcin. Reducirt in der Hitze ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. — $Ba(C_{16}H_{13}O_7)_2$. Kleine Krystalle. Löslich in heifsem Alkohol (STENHOUSE).

Dibromlecanorsäure $C_{16}H_{12}Br_2O_7$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ätherischen Lecanorsäurelösung mit einer ätherischen Bromlösung (HESSE, *A.* 139, 28). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 179° (kor.). Unlöslich in Wasser; in Alkohol und Aether schwerer löslich als Lecanorsäure. Die alkoholische Kösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt. Beim Kochen mit Baryt entstehen Brombaryum, $BaCO_3$ . . .

Tetrabromlecanorsäure $C_{16}H_{10}Br_4O_7$. *Bildung.* Durch Versetzen einer ätherischen Lecanorsäurelösung mit überschüssigem Brom (HESSE). — Blassgelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 157°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett gefärbt.

Gyrophorsäure (Lecanorsäure?) $C_{36}H_{36}O_{15}$. *Vorkommen.* In den Flechten Gyrophora pustulata und Lecanora tartarea (STENHOUSE, *A.* 70, 218). — Unterscheidet sich von der Lecanorsäure durch ihre neutrale Reaktion, ihre Unlöslichkeit in kaltem, wässerigem Ammoniak und ihre geringe Löslichkeit in Aether. In kochendem Weingeist ist sie viel weniger löslich als Lecanorsäure. Beim Kochen mit Alkohol liefert sie aber Orsellinsäureester, und beim Kochen mit Baryt zerfällt sie in CO_2 und Orcin.

5. **Paraorsellinsäure** $C_8H_8O_4 + H_2O = (OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2H + H_2O$ ($CO_2H : OH : OH : CH_3 = 1:2:4:6$). *Bildung.* Durch Erhitzen von Orcin mit Ammoniumcarbonat auf 130° (SENHOFER, BRUNNER, *M.* 1, 236); beim Erhitzen von Orcinkalium $C_7H_7O_2.K$ im Kohlensäurestrome auf 230—260° (SCHWARZ, *B.* 13, 1643). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Orcin mit 4 Thln. $KHCO_3$ und 5 Thln. Wasser (BISTRZYCKI, KOSTANECKI, *B.* 18, 1986). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 151° (SENHOFER, BRUNNER); 172° (BISTRZYCKI, KOSTANECKI). Löslich in 600 Thln. kalten Wassers, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Wenig beständig; entwickelt schon beim Kochen mit Wasser CO_2 und zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Orcin. Beim Erwärmen mit PCl_5 entsteht ein grüner Körper (SCHIFF, *Gaz.* 14, 463). Die wässerige Lösung wird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig, gefällt. — $K.C_8H_7O_4$. Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 6H_2O$. Vierseitige Tafeln, leicht löslich in Wasser. — $Ba_3(C_8H_5O_4)_2 + 8H_2O$. Wird durch Fällen des einbasisches Salzes mit Barytwasser, in der Kälte, als Krystallpulver erhalten. — $Cu(C_8H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Feine Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_8H_7O_4$. Fast unlöslicher Niederschlag.

6. **Dioxyphenylessigsäure** (s-Orcincarbonsäure) $C_8H_8O_4 + H_2O(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H + H_2O$ ($CO_2H : OH : OH = 1:3:5$). *Bildung.* Beim Behandeln des Triäthylesters der Dioxyphenylessigdicarbonsäure mit alkoholischem Kali (CORNELIUS, PECHMANN, *B.* 19, 1449). $(CO_2.C_2H_5)_2.C_6H(OH)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 5KOH = C_8H_7O_4.K + 3C_2H_6O + 2K_2CO_3$. Man behandelt das Kaliumsalz mit H_2SO_4 und Aether. — Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser, unlöslich in $CHCl_3$. Die Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Verhält sich vielfach dem Orcin ähnlich: reducirt FEHLING'sche und ammoniakalische Silberlösung. Das Silbersalz zerfällt, in der Hitze, unter Abspaltung von Orcin. — $Pb(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. — Feine Nadeln (aus Wasser).

7. **Homooxysalicylsäure** $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Bei 36stündigem Erhitzen eines Gemisches von 40 g Hydrotoluchinon, 130 g K_2CO_3, 110 ccm Wasser und 40 ccm einer koncentrirten Kaliumsulfitlösung auf 160° (BRUNNER, *M.* 2, 458). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol, wasserfrei, in mikroskopischen Blättchen; scheidet sich aus heifser, wässeriger Lösung in undeutlichen Krystallen mit $\frac{1}{2}H_2O$ aus. Schmilzt unter Entwickelung von CO_2 bei 206—210°. Zerfällt bei 210—220° gröfstentheils in CO_2 und Hydrotoluchinon. 1 Thl. löst sich bei 8,2° in 1366 Thln. Wasser. Leicht löslich in warmem Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine lasurblaue Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid grün wird. Reducirt neutrale Silber-

lösung sofort in der Kälte, FEHLING'sche Lösung aber erst beim Erwärmen. Giebt mit Bleizucker, erst nach einiger Zeit, eine krystallinische Ausscheidung. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 130°, ein Kondensationsprodukt $C_{16}H_{12}O_6$. — $K.C_8H_7O_4$ (bei 100°). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 210—215°. — $Ca(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische, platte Prismen. Zersetzt sich oberhalb 100°. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Feine, prismatische Nadeln. Verliert erst bei 130° $1H_2O$. — $Pb(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallinishcer Niederschlag. Verliert das Krystallwasser erst bei 140°.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Erhitzen der Säure mit (1 Mol.) absolutem Alkohol und einigen Tropfen Vitriolöl im Wasserbade (BRUNNER). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 97—98°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

Kondensationsprodukt $C_{16}H_{12}O_6$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Homooxysalicylsäure 4—8 Stunden lang mit 4 Thln. Vitriolöl auf 120—130°, fällt dann mit Wasser, digerirt den getrockneten Niederschlag wiederholt mit Aceton, löst ihn dann in Kalilauge und fällt die Lösung mit HCl (BRUNNER). — Dunkelrothes Pulver. Sublimirt im Kohlensäurestrome in karminrothen Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether, etwas besser in warmem Aceton oder Eisessig. Löslich in kalter Natronlauge mit grüner, in warmer Lauge mit blauer Farbe. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub einen krystallisirten, bei 242° schmelzenden Körper (Kohlenwasserstoff?).

8. (v-)m-**Oxymethylsalicylsäure** $OH.C_6H_3(CH_2.OH).CO_2H$ ($CO_2H : OH : CH_2.OH$ = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Bei der Reduktion von (v-)m-Aldehydosalicylsäure mit Natriumamalgam (REIMER, *B.* 11, 792). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 142°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Färbt sich mit Eisenchlorid intensiv blauviolett und mit Vitriolöl violettroth. Verharzt beim Erhitzen der wässerigen Lösung, besonders in Gegenwart von Mineralsäuren. Wird von $K_2Cr_2O_7$ langsam in o-Aldehydosalicylsäure übergeführt. — Das Calcium- und Barytsalz lösen sich leicht in Wasser. — Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich in heifsem Wasser leicht löst.

9. (a-)m-**Oxymethylsalicylsäure** $OH.C_6H_3(CH_2.OH).CO_2H + H_2O$ ($CO_2H : OH : CH_2.OH$ = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Beim Behandeln von (a-)m-Aldehydosalicylsäure $C_8H_6O_4$ mit Natriumamalgam (REIMER, *B.* 11, 791). — Lange Prismen (aus Aether). Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 160° unter Gasentwickelung. Wird bei gelindem Erwärmen mit Mineralsäuren in ein klebriges Harz verwandelt. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Lösung. Wird von Kaliumpermanganat zu α-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ oxydirt; beim Erhitzen mit Kaliumdichromatlösung wird (quantitativ) p-Aldehydosalicylsäure gebildet.

10. **m-Oxymethyl-p-Oxybenzoësäure** $OH.C_6H_3(CH_2.OH).CO_2H$ ($CO_2H : CH_2 : OH$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Bei der Reduktion von m-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure durch Natriumamalgam (REIMER, *B.* 11, 792). — Pulver. Schmilzt nicht bei 270°. Wird weder durch Eisenchlorid, noch durch Vitriolöl gefärbt. — Das Calcium- und Barytsalz sind leicht löslich in Wasser.

11. **Dioxy-p-Toluylsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CO_2H$ ($CO_2H : OH : CH_3 : OH$ = 1:3:4:5). *Bildung.* Beim Schmelzen von Disulfo-p-Toluylsäure mit Kali (WEINREICH, *B.* 20, 982). — Schmelzp.: 175—176°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroïn.

12. Das a-**Oxyphtalid** $OH.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$ (S. 994) ist als das Anhydrid einer Oxymethyloxybenzoësäure zu betrachten.

13. **Oxymandelsäuren** $OH.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. a. o-Säure (Salicylglykolsäure). *Bildung.* Aus Salicylaldehyd, HCN und HCl (PLÖSCHL, *B.* 14, 1317). Beim Behandeln von o-Oxyphenylglyoxylsäure $OH.C_6H_4.CO.CO_2H$ mit Natriumamalgam (BAEYER, FRITSCH, *B.* 17, 974). — *Darstellung.* Man übergiefst eine gewogene Menge KCN mit Aether, giebt den Salicylaldehyd hinzu und setzt, unter Kühlen, allmählich die entsprechende Menge rauchender Salzsäure hinzu. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in koncentrirte Salzsäure eingetragen, die Lösung nach einem Tage mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt. — Syrup. Liefert beim Abdampfen mit Salzsäure ein krystallinisches Anhydrid $OH.CH\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle O$. — Das Calcium- und Zinksalz krystallisiren und sind in Wasser leicht löslich.

b. p-Säure. **Methyläthersäure** $C_9H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus Anisaldehyd und Blausäure (TIEMANN, KÖHLER, *B.*

14, 1976). — *Darstellung.* Man löst das Nitril in so viel Alkohol, dass auf Zusatz der 8fachen Menge Salzsäure (gleiche Volume Wasser und Säure vom spec. Gew. = 1,1) keine Trübung eintritt, und kocht 6 Stunden lang, unter zeitweiligem Hinzufügen von HCl. Dann destillirt man den Alkohol und freien Anisaldehyd ab, verdunstet den filtrirten Rückstand ziemlich stark und schüttelt ihn mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit sehr verdünnter Sodalösung ausgezogen und letztere dann mit HCl und Aether behandelt. — Eisartige Gebilde kleiner Nadeln. Schmelzp.: 93°. Verharzt allmählich an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Wasser. Wird von HJ zu o-Oxyphenylessigsäure $OH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ reducirt. — $Cu(C_9H_9O_4)_2$. Amorpher, grüner Niederschlag. — Ag.Ā. Weifser, amorpher Niederschlag, der sich beim Trocknen bräunt.

Amid $C_9H_{11}NO_3 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CO.NH_2$. *Darstellung.* Durch mehrstündiges Stehen des Nitrils mit rauchender Salzsäure (TIEMANN, KÖHLER). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159°. Unlöslich in Aether.

Nitril (Anisaldehydhydrocyanid) $C_9H_9NO_2 = CH_3O.C_6H_4.CH(OH).CN$. *Bildung.* Bei der Digestion von Anisaldehyd mit (1 Mol.) 28procentiger Blausäure; man erhitzt schliefslich einige Stunden lang auf 120—125° (TIEMANN, KÖHLER). — Krystalle. Schmelzp.: 63°. Sehr leicht zersetzbar. Giebt mit verdünnter Salzsäure, in der Kälte, das entsprechende Amid und daneben viel Harz. Verbindet sich mit NH_3 zum Nitril der p-Methoxylphenylamidoessigsäure $CH_3O.C_6H_4.CH(NH_2).CN$.

14. **Oxymandelsäure** (?) $C_8H_8O_4 + xH_2O$. *Vorkommen.* Im Harne bei akuter Leberatrophie (SCHULTZEN, RIESS, *Z.* 1870, 85). — Zolllange, seideglänzende Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei 130°. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Entwickelt beim Glühen mit $Ca(OH)_2$ Phenol (?). — $Ca(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln.

Dieselbe (?) Säure tritt im Harn auf bei Phosphorvergiftung (BAUMANN, *H.* 6, 192). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 167—168°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in Wasser und Aether, unlöslich in Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt. Färbt sich mit MILLON's Reagenz intensiv roth. Entwickelt bei rascher Destillation Phenol.

15. **Berberinsäure** $C_8H_8O_4 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben einer Säure $C_9H_8O_5$, beim Schmelzen von Berberin mit Aetzkali. Aether nimmt aus dem Säuregemenge nur Berberinsäure auf (HLASIWETZ, GILM, *J.* 1864, 407). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und warmem Wasser. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blaugrün und dann auf Zusatz von weinsaurem Ammoniak blutroth. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung und Silberlösung. Die Säure wird durch Bleizucker gefällt.

16. **Dehydracetsäure** $CO\left\langle\begin{array}{l}C(CO_2H):C(CH_3)\\ CH:C(CH_3).O\end{array}\right.$ (?). *Bildung.* Bei der Zersetzung von Acetessigester in der Hitze (GEUTHER, *Z.* 1866, 8). $2CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_8H_8O_4 + 2C_2H_5.OH$. Bei der Einwirkung von Pyridin oder Pikolin auf Acetylchlorid (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 19, 76). $4C_2H_3OCl = C_8H_8O_4 + 4HCl$. — *Darstellung.* Man leitet, unter Dunkelrothgluth, die Dämpfe von Acetessigester durch eine mit Bimsstein gefüllte eiserne Röhre. Das überdestillirte Produkt wird aus Wasser umkrystallisirt (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 324). — Nadeln oder Tafeln des rhombischen Systems. Schmelzp.: 108,5 bis 109°; Siedep.: 269,9° (kor.) (G.). 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Wasser bei 6°; leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe, im koncentrirten Zustande orangerothe Färbung. Löst sich unzersetzt in heifsen, koncentrirten Mineralsäuren, zerfällt aber beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge in CO_2, Aceton und Essigsäure. $C_8H_8O_4 + 3H_2O = CO_2 + C_3H_6O + 2C_2H_4O_2$. Beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr, auf 160°, tritt hauptsächlich die gleiche Zersetzung ein, aber daneben entsteht eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers, der sich ganz wie Orcin verhält (O., P.). Alkoholisches Kali bewirkt, in der Kälte, zunächst Umwandlung der Dehydracetsäure in Acetessigsäure (PERKIN, *Soc.* 51, 496). $C_8H_8O_4 + 2H_2O = 2C_4H_6O_3$. Chlor und Brom wirken substituirend. Liefert mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Dehydracetsäure mit Zink und Salzsäure entsteht eine krystallisirbare, bei 187° schmelzende Säure (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1101). Beim Behandeln des Aethylesters mit NH_3 entstehen eine Säure $C_8H_9NO_3$ und Oxylutidin C_7H_9NO (HAITINGER, *M.* 6, 105). Aus dem Methylester erzeugt Anilin Phenyllutidon $C_{13}H_{13}NO$, neben kleiner Mengen Phenyllutidoncarbonsäuremethylester $C_{15}H_{15}NO_3$ (PERKIN, *Soc.* 51, 498). Dehydracetsäure verbindet sich mit Hydroxylamin zu dem Oxim $C_8H_9NO_4$ und mit Phenylhydrazin zu $C_{14}H_{14}N_2O_3$. — $Na.C_8H_7O_4 + 2H_2O$. Lange, leicht lösliche Nadeln (GEUTHER). — $Ca.\bar{A}_2$. Dicke, rhombische Säulen (G.) —

Ba.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Rhombische Tafeln (G.). — Zn.$\bar{A}_2$ + $2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in siedendem Wasser (PRECHT, *J.* 1878, 707). — Ag.$\bar{A}$. Gallertartiger Niederschlag, der nach 10—20 Minuten krystallinisch wird. Krystallisirt aus der Lösung in heifsem Wasser in langen Nadeln. 100 ccm der wässerigen Lösung halten bei 18° 4,704 g Salz (PRECHT).

Methylester $C_9H_{10}O_4 = C_8H_7O_4.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 324). — Gelbe, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 91°. Leicht löslich in Wasser. Wird durch Kalilauge sofort verseift. — Na.$C_9H_9O_4$. Niederschlag, erhalten durch Vermischen einer ätherischen Lösung des Methylesters mit einer ätherischen Lösung von Natriumäthylat (PERKIN, *Soc.* 51, 497). Leicht löslich in Wasser; Säuren fällen daraus den unveränderten Ester.

Aethylester $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$. Krystallinisch. Schmelzp.: 91,6° (O., P., *B.* 9, 1100).

Chlorid $C_8H_6O_2.Cl_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dehydracetsäure mit $POCl_3$ und PCl_5 (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1100). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 101°. Nicht unzersetzt destillirbar. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in Dehydracetsäure über.

Amid $C_8H_9NO_3 = C_8H_7O_3.NH_2$. *Darstellung.* Durch Abdampfen einer Lösung von Dehydracetsäure in wässerigem Ammoniak (O., P., *B.* 9, 1100). — Kugelförmig vereinigte Krystallnadeln. Schmelzp.: 208,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Sublimirbar.

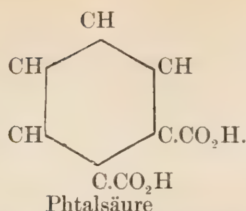
Anilid $C_{14}H_{13}NO_3 = C_8H_7O_3.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Dehydracetsäure mit überschüssigem Anilin (O., P.). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird beim Erwärmen mit koncentrirter Salzsäure verseift.

Dehydracetsäureoxim $C_8H_9NO_4$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer koncentrirten Lösung von dehydracetsaurem Kalium mit überschüssiger Hydroxylaminsalzlösung (PERKIN, *Soc.* 51, 493; ODERHEIMER, *B.* 17, 2087). Man säuert das Produkt mit verdünnter H_2SO_4 an und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 171—173°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, schwer in kaltem Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiv purpurroth gefärbt. Wird durch Natriumamalgam nicht verändert (PERKIN, *B.* 18, 219).

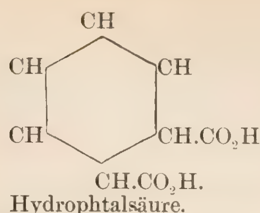
Chlordehydracetsäure $C_8H_7ClO_4$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Dehydracetsäure in Chloroform (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1101). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 93°. Löslich in Alkohol.

Bromdehydracetsäure $C_8H_7BrO_4$. *Darstellung.* Je 5 g Dehydracetsäure werden in 50 g $CHCl_3$ gelöst, die Lösung mit etwas Jod und überschüssigem Brom versetzt und 1—2 Minuten lang auf 50° erwärmt und dann 12 Stunden lang kalt stehen gelassen. Man verdunstet das Produkt an der Luft und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (PERKIN, *Soc.* 51, 490; vgl. OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 1100). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 136—137° (P.). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn. Wird von alkoholischem Kali, in der Kälte, langsam in Oxydehydracetsäure umgewandelt.

II. Zweibasische Säuren. 1. **Hydrophtalsäure** $C_6H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei längerem Behandeln einer Lösung von 1 Thl. Phtalsäure in 8 Thln. Wasser und 1 Thl. krystallisirter Soda mit Natriumamalgam. Die Einwirkung ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit mit Bleizucker einen, in Essigsäure völlig löslichen, Niederschlag liefert. Dann wird nahezu mit HCl neutralisirt, das gefällte Harz abfiltrirt und das Filtrat mit HCl ausgefällt (GRAEBE, BORN, *A.* 142, 344). Man führt die Reduktion durch Natriumamalgam am besten bei Siedehitze aus (BAEYER, *B.* 19, 1807). — Monokline Tafeln. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,98 Thle.; 100 Thle. kochendes Wasser lösen 7,3 Thle. Säure. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Schmilzt oberhalb 200° unter Bildung von Phtalsäureanhydrid. Wird von verdünnter Salpetersäure oder von Chromsäuregemisch zu Benzoësäure und Phtalsäure oxydirt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Benzoësäure, Wasserstoff und Kohlensäure; beim Glühen mit Natronkalk werden Benzol, CO_2 und Wasserstoff gebildet. Trockene Hydrophtaläure nimmt zwei Atome Brom auf. In der Hitze bewirkt Brom Zersetzung in Benzoësäure, CO_2 (und HBr). Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen Benzoësäure und Phtalsäure; gleichzeitig entweichen CO und SO_2. PCl_5 erzeugt Benzoylchlorid. $C_8H_8O_4 + 2PCl_5 = C_7H_5OCl + 2POCl_3 + CO + 3HCl$. Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Hydrophtaläure wird Benzoësäureäthylester gebildet. Alle Reaktionen der Hydrophtalsäure erklären sich, wenn man annimmt, dass die in das Molekül der Phtalsäure eintretenden Wasserstoffatome sich neben die Carboxylgruppen lagern.



Phtalsäure



Hydrophtalsäure.

Durch Erhitzen von Hydrophtalsäure mit Isobutylalkohol beobachtete MENSCHUTKIN (*Ж.* 13, 530), dass die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung bei dieser Säure grofs ist (= 21,86), und auch der Grenzwerth der Esterbildung sehr hoch liegt (= 73,44). Die Hydrophtalsäure enthält also nicht beide Carboxyle an tertiär gebundenem Kohlenstoff; die Carboxyle müssen beide Male an sekundär gebundenen Kohlenstoffatomen hängen, oder einmal an primär und einmal an tertiär gebundenem Kohlenstoff. — $Ca(C_8H_7O_4)_2$ (bei 110°). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_8H_6O_4$ (bei 120°). Undeutliche Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_8H_7O_4)_2 + H_2O$. Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. — $Ba.C_8H_6O_4$ (bei 125°). 100 Thle. kaltes Wasser lösen 1,9 Thle. Salz. Unlöslich in Alkohol. — $Pb.C_8H_6O_4$. Krystallpulver. Kaum löslich in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure (Unterschied von phtalsaurem Blei).

3. Säuren $C_9H_{10}O_4$.

1. **Hydrokaffeesäure** (α-o-Dioxyphenylpropionsäure) $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH_2.CO_2H(CH_2:OH:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kaffeesäure $C_9H_8O_4$ mit Natriumamalgam, in wässeriger Lösung (HLASIWETZ, *A.* 142, 354). — Rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Die wässerige Lösung reducirt leicht FEHLING'sche Lösung und Silberlösung. Sie wird durch Bleizucker gefällt und giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, welche auf Zusatz von Soda dunkelroth wird. — $Ca(C_9H_9O_4)_2$ (bei 130°) und $Ba(C_9H_9O_4)_2$ (bei 130°) trocknen gummiartig ein. Sie werden aus koncentrirter Lösung, durch Alkohol, pulverig gefällt. — $Pb_3(C_9H_7O_4)_2$ (bei 130°). Niederschlag; entsteht beim Fällen der freien Säure mit Bleizucker.

Methyläthersäuren $C_{10}H_{12}O_4 = OH.C_6H_3(OCH_3).C_2H_4.CO_2H$. a. Hydroferulasäure (m-Methyläthersäure) $(CH_2:OCH_3:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Ferulasäure $OH.C_6H_3(OCH_3).C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 650). — Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 89—90°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, etwas schwieriger in kaltem Wasser. Das Ammoniaksalz giebt nur in sehr koncentrirter Lösung mit $CuSO_4$ einen bläulichweifsen Niederschlag, der sich in NH_3 mit blauer Farbe löst (Unterschied von Ferulasäure).

b. Hydroisoferulasäure $(CH_2:OH:OCH_3 = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Isoferulasäure $C_9H_8O_4$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 656). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 146°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Bleizucker, nur nach dem Zusatz von NH_3, gefällt.

Hydrokaffeedimethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 + xH_2O = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von Kaffeedimethyläthersäure $C_9H_6(OCH_3)_2O_2$ mit Natriumamalgam (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 653). — Feine Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser im Exsiccator (über H_2SO_4) und schmilzt dann bei 96—97°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Bleizucker erzeugt weder in neutraler, noch in ammoniakalischer Lösung der Säure einen Niederschlag (Unterschied von Kaffeedimethyläthersäure). — Das Silbersalz ist ein Niederschlag, der aus siedendem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden kann.

Methylenäthersäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Kaffeemethylenäthersäure $CH_2.O_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (LORENZ, *B.* 13, 758). Entsteht, neben αβ-Dioxypiperhydronsäure, beim Behandeln von β-Hydropiperinsäure $CH_2{<}O_2{>}C_{10}H_9.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (REGEL, *B.* 20, 421). — Lange Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Feine Federkrystalle. Aeufserst löslich in heifsem Wasser (R.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt unzersetzt, aus heifsem Wasser, in Federkrystallen. — Das Zink-, Blei- und Kupfersalz sind in Wasser schwer löslich.

Brompiperopropionsäure $C_{10}H_9BrO_4 = CH_2{<}{}^{O}_{O}{>}C_6H_2Br.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Brom-β-Hydropiperinsäure in 50 Thln.

Wasser und überschüssiger Natronlauge mit der Lösung von 2 Thln. $KMnO_4$ in 100 Thln. Wasser (WEINSTEIN, *A.* 227, 43). $CH_2.O_2.C_6H_2Br.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H + O_4 = C_{10}H_9BrO_4 + C_2O_2(OH)_2$. Man destillirt aus der filtrirten Lösung beigemengtes Brompiperonal ab, fällt den Rückstand mit HCl und zieht aus dem Niederschlage, durch kalten Aether, die Brompiperopropionsäure aus. — Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 136°. Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.\bar{A}_2$. Lange Nadeln.

2. (a-)m-**Dioxyphenylpropionsäure** (Hydroumbellsäure) $(OH)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$ ($C_2H_4:OH:OH = 1:2:4$). *Bildung.* Durch Behandeln von Umbelliferon $C_9H_6O_3$ (Anhydrid der Säure $C_9H_8O_4$) mit Natriumamalgam (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 139, 102). — Körnige Krystalle und Krystallkrusten. Zersetzt sich von 110° an unter Verlust von Wasser. Nicht sehr löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Reducirt, in der Hitze, FEHLING'sche Lösung und in der Kälte ammoniakalische Silberlösung. Wird nicht gefällt durch Metallsalze; mit Bromwasser entsteht aber ein flockiger Niederschlag. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Resorcin. — Das Calciumsalz $Ca(C_9H_9O_4)_2$ (bei 105°) und das Baryumsalz $Ba(C_9H_9O_4)_2$ (bei 105°) trocknen firnissartig ein.

Dimethyläthersäure $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Umbelldimethyläthersäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (W. WILL, *B.* 16, 2116). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 105°.

3. m-**Xylorcincarbonsäure** $(CH_3)_2.C_6H(OH)_2.CO_2H(CO_2H.OH.CH_3.H.CH_3.OH)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Orcin $(CH_3)_2.C_6H_2(OH)_2$ mit 4 Thln. $NaHCO_3$ und 5 Thln. H_2O auf 130° (KOSTANECKI, *B.* 19, 2323). — Säulen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 196° unter Entwickelung von CO_2. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Wird von Eisenchlorid tiefblau gefärbt.

4. **Oxyhydro-p-Cumarsäure** $C_9H_{10}O_4 + {}^1/_2H_2O = HO.C_6H_4.C_2H_3(OH).CO_2H$. *Bildung.* Findet sich, neben Tyrosinhydantoïn, im Harn von, mit großen Gaben Tyrosin gefütterten, Kaninchen. Wird dem angesäuerten Harn durch Aether entzogen (BLENDERMANN, *H.* 6, 256). — Lange, seideglänzende Nadeln, die über H_2SO_4 verwittern. Verliert bei 110° das Krystallwasser und schmilzt dann, unter Bräunung, bei 162—164°. Wird durch Eisenchlorid nicht geröthet, giebt aber mit MILLON's Reagenz eine starke Röthung. Ziemlich löslich in kaltem Wasser (Trennung von Tyrosinhydantoïn).

5. o-**Oxyphenylmilchsäure** (Salicylmilchsäure) $OH.C_6H_4.CH_2.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Salicylglycidsäure $OH.C_6H_4.\overline{CH.CH}.CO_2H$ (mit —O— über CH.CH) mit Natriumamalgam (PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* 18, 1188). Man neutralisirt die Lösung mit HCl, verdunstet zur Trockne, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol, löst ihn dann in Wasser, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Syrup. Mischt sich mit Wasser. — $Ca(C_9H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser.

6. p-**Oxyphenylmilchsäure** $OH.C_6H_4.CH_2.CH(OH).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Amidophenylalanin $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ mit überschüssiger salpetriger Säure (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 226). — Nadeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 100°, nicht aber über H_2SO_4. Die wässerige Säure schmilzt bei 115—122°, wird dann wieder fest und schmilzt von neuem bei 139—140°. Die (bei 100°) entwässerte Säure schmilzt bei 144° und, nach raschem Abkühlen, wieder bei 139—140°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser, schwer löslich in Aether. — $Ca(C_9H_9O_4)_2 + 6H_2O$. Kleine Krystalle. Verliert über Schwefelsäure $3H_2O$. Löslich in Wasser und Alkohol.

7. **Phenylglycerinsäure** $C_6H_5.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenylchlormilchsäure $C_6H_5.CH(OH).CHCl.CO_2H$ mit Alkalien (LIPP, *B.* 16, 1287). Beim Zerlegen des Dibenzoylphenylglycerinsäureäthylesters (s. S. 1131) mit (3 Mol.) alkoholischem Kali (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 12, 539). — Glänzende, monokline (HAUSHOFER, *J.* 1883, 1177) Blättchen (aus Aether). Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 143—144°. Zerfällt bei 160° glatt in CO_2 und α-Toluylaldehyd $C_6H_5.CH_2.COH$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in absolutem Aether. Fast unlöslich in kaltem CS_2, $CHCl_3$ und Benzol. Wird der ätherischen Lösung durch Wasser vollständig entzogen (Trennung der Phenylglycerinsäure von der Benzoësäure). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, schon in der Kälte, zu Phenylbrommilchsäure $C_6H_5.CHBr.CH(OH).CO_2H$. — Das Baryumsalz scheidet sich ölig aus. Beim Stehen über Schwefelsäure erhärtet es gummiartig. — $Ag.C_9H_9O_4$. Amorpher Niederschlag, in Wasser ziemlich leicht löslich.

Dibenzoylsäure $C_{23}H_{18}O_6 = C_6H_5.(CH.OC_7H_5O)_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phenylglycerinsäure und Benzoylchlorid bei 150° (LIPP, *B.* 16, 1289). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmilzt unter Zersetzung bei 187°. Aeufserst schwer löslich in kochendem Wasser, sehr schwer in kaltem Benzol, nicht sehr leicht in Alkohol.

Dibenzoylmethylester $C_{24}H_{20}O_6 = C_6H_5(CH.C_7H_5O_2)_2CO_2.CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenyldibrompropionsäuremethylester $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO_2.CH_3$ mit Silberbenzoat, in Gegenwart von Toluol (ANSCHÜTZ, KINNICUTT, *B.* 12, 538). — Kleine, monokline Krystalle. Schmelzp.: 113,5°.

Dibenzoyläthylester $C_{25}H_{22}O_6 = C_9H_7(C_7H_5O)_2O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Phenylglycerinsäureäthylester und Benzoylchlorid (LIPP, *B.* 16, 1288). — *Darstellung.* Wie der Methylester (A., K.). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Aether und Toluol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

p-Nitrophenylglycerinsäure $C_9H_9NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Nitrophenyloxyakrylsäure $C_9H_7(NO_2)O_3$ mit einem Gemische aus 1 Thl. H_2SO_4 und 3 Thln. H_2O (LIPP, *B.* 19, 2645). — Kleine, gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 167—168°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei 100°.

o-Amidophenylglycerinsäure $C_9H_{11}NO_4 = NH_2.C_6H_4(CH.OH)_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht neben Carbostyril, beim Behandeln von o-Nitrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (MORGAN, *J.* 1877, 788). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Sublimirbar. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, $CHCl_3$ und Benzol; die Lösungen haben eine grüne Fluorescenz. Verbindet sich mit HCl (?). Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Salicylsäure. — Das Natrium-, Kalium- und Baryumsalz krystallisiren.

8. **Atroglycerinsäure** $C_6H_5.C(OH)(CH_2.OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibromhydratropasäure $C_9H_8Br_2O_2$ mit überschüssigem Alkali (FITTIG, KAST, *A.* 206, 30). Benzoylcarbinol $C_6H_5.CO.CH_2(OH)$ verbindet sich bei 40—50° mit Blausäure zum Nitril der Atroglycerinsäure (PLÖCHL, BLÜMLEIN, *B.* 16. 1292). — *Darstellung.* Man übergiefst 3 g Dibromhydratropasäure mit 30 ccm Wasser, giebt 6,4 g entwässerten Soda hinzu, lässt 1—2 Tage stehen, destillirt das gebildete Acetophenon ab, säuert den Rückstand mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die freie Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Kleine Warzen. Schmelzp.: 146°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, in der Hitze, in CO_2, H_2O und α-Toluylaldehyd $C_6H_5.CH_2.CHO$. — $Ca(C_9H_9O_4)_2$. Rosettenartige Drusen. — $Ba.\bar{A}_2$. Blättchen oder Krusten.

Nitril $C_9H_9NO_2 = C_6H_5.C(OH)(CN).CH_2.OH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer auf 0° abgekühlten ätherischen Lösung von Benzoylcarbinol mit (1 Mol.) KCN und dann mit (1 Mol.) rauchender Salzsäure (PLÖCHL, BLÜMLEIN, *B.* 16, 1292). — Lange, dicke Nadeln (aus Aether). Erweicht bei 40° und schmilzt, unter Abgabe von HCN, bei 55—57°. Wird von konc. HCl leicht verseift.

9. **Everninsäure.** *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ mit Barytwasser, auch beim Kochen von Evernsäure (s. u.) mit Wasser (STENHOUSE, *A.* 68, 86; HESSE, *A.* 117, 299). — Benzoësäureähnliche Krystalle. Schmelzp.: 157° (H.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether, weniger leicht in kochendem Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Liefert, beim Kochen mit Baryt, kein Orcin (aber vielleicht β-Orcin $C_8H_{10}O_2$?). — $Ba(C_9H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Lange, vierseitige Prismen (aus wässerigem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol (STENHOUSE). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (ST.).

Aethylester $C_{11}H_{14}O_4 = C_9H_9O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Bei längerem Kochen von Evernsäure mit absolutem Alkohol (STENHOUSE). — Krystalle. Schmelzp.: 56°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Pottasche, aber leicht löslich in Aetzkali.

Dinitroeverninsäure (?) $C_9H_8(NO_2)_2O_4$ (?). *Bildung..* Entsteht, neben Oxaläure, beim Erwärmen von 1 Thl. Everninsäure mit 10 Thln. starker Salpetersäure (HESSE, *A.* 117, 300). — Blassgelbe, haarfeine Nadeln. Wasser löst bei 25° 0,11% der Säure auf; leichter löslich in kochendem Wasser. Löslich in Aether, leicht in Alkohol. — $K_2.C_9H_6N_2O_8 + 3H_2O$ (?). Orangerothe Nadeln.

Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Usninsäure $C_{18}H_{18}O_7$, in der Flechte Evernia prunastri (STENHOUSE, *A.* 68, 83). — *Darstellung.* Die Flechte wird mit dünner Kalkmilch extrahirt, die filtrirte Lösung mit HCl gefällt und der Niederschlag, nach dem Trocknen, 5 Min. lang mit 4 Tln. siedendem Alkohol geschüttelt. Dadurch wird nur Evernsäure ausgezogen; man fällt sie durch Versetzen des alkoholischen Auszuges mit dem gleichen Volum Wasser (STENHOUSE, *A.* 155, 55). — Kugelige Aggregate kleiner Nadeln. Schmelzp.: 164° (HESSE, *A.* 117, 298). Unlöslich in kaltem Wasser, spurenweise löslich in siedendem, leicht in kaltem Alkohol und Aether. Zerfällt, beim

Kochen mit Wasser (Alkohol) oder Baryt, in CO_2, Orcin und Everninsäure. $C_{17}H_{16}O_7 + H_2O = CO_2 + C_7H_8O_2 + C_9H_{10}O_4$. — $K.C_{17}H_{15}O_7$. Kleine Krystalle (St.). — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Krystalle. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in schwachem Alkohol.

Tetrabromevernsäure $C_{17}H_{12}Br_4O_7$. *Bildung.* Beim Verreiben von Evernsäure mit überschüssigem Brom, in der Kälte (Stenhouse, *A.* 155, 56). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 161°. Unlöslich in Wasser und CS_2, wenig löslich in heifsem Benzol, leicht in Aether, ziemlich löslich in heifsem Alkohol.

4. Säuren $C_{10}H_{12}O_4$.

1. **Oxypropyloxybenzoësäure** $OH.C(CH_3)_2.C_6H_3(OH).CO_2H(CO_2H : OH : C.OH = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Amidooxypropylbenzoësäure mit salpetriger Säure (Widman, *B.* 17, 722). — Stark glänzende, platte Nadeln oder Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 173°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert.

2. **Dioxydurylsäure** (Pseudocumolhydrochinoncarbonsäure) $(OH)_2.C_6(CH_3)_3.CO_2H(CO_2H.CH_3.OH.CH_3.CH_3.OH)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Pseudocumolchinoncarbonsäure $C_{10}H_{10}O_4$ mit Zinkstaub und Natronlauge oder besser durch Erhitzen jener Säure mit wässeriger, schwefliger Säure, im Rohr (Nef, *A.* 237, 14). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Kugelförmig gruppirte Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 210°. Schwer löslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Eisenchlorid zu Pseudocumolchinoncarbonsäure oxydirt. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft rasch gelb, roth und schliefslich tief violett.

Aethylester $C_{12}H_{16}O_4 = C_{10}H_{11}O_4.C_2H_5$. *Bildung* Durch Erwärmen des Aethylesters der Pseudocumolchinoncarbonsäure mit wässeriger, schwefliger Säure auf 60° (Nef). — Spiefsige Nadeln. Schmelzp.: 109°. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Ligroïn.

3. α-**Homohydrokaffeesäure** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH(CH_3).CO_2H(CH_2 : OH : OH = 1 : 3 : 4)$.
α-**Homohydrokaffeemethylenäthersäure** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_3H_6.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α-Homokaffeemethylenäthersäure $CH_2.O_2.C_6H_3.C_3H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam (Lorenz, *B.* 13, 760). — Dicke, gelbliche Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 77°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird beim Erwärmen mit Vitriolöl kirschroth gefärbt, ohne sich sofort völlig zu lösen. — Das Ammoniaksalz wird durch Zink-, Kupfer- und Bleisalze gefällt. — Das Silbersalz ist in der Wärme beständig.

Methyläthersäure (Hydrohomoferulasäure) $C_{11}H_{14}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H(CH_2 : OCH_3 : OH = 1 : 3 : 4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Homoferulasäure $CH_3O.C_6H_3(OH).CH{:}C(CH_3).CO_2H$ mit Natriumamalgam (Tiemann, Kraaz, *B.* 15, 2070). — Schmelzp.: 114—115°. Leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Dimethyläthersäure (Hydrohomoferulamethyläthersäure) $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Homoferulamethyläthersäure mit Natriumamalgam (Tiemann, Kraaz). — Krystallmasse. Schmelzp.: 58 bis 59°. Leicht löslich in Lösungsmitteln.

4. β-**Methylhydroumbellsäure** $(OH)_2.C_6H_3.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ $(CH : OH : OH = 1 : 2 : 4)$. **Anhydrid des zweifach gebromtem Methyläthers** $C_{11}H_{10}Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_3\Big\langle\begin{array}{l}O\text{———}CO\\CBr(CH_3).\dot{C}HBr\end{array}$ $(C : O : CH_3O = 1 : 2 : 4)$. *Bildung.* Beim Versetzen von, in $CHCl_3$ suspendirtem, Methylumbelliferonmethyläther $CH_3O.C_6H_3\Big\langle\begin{array}{l}O\text{———}CO\\C(CH_3){:}\dot{C}H\end{array}$ mit Brom (Pechmann, Cohen, *B.* 17, 2134). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 233—235°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Verliert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, alles Brom.

Anhydrid der dreifach gebromten Säure $C_{10}H_7Br_3O_3 = OH.C_6H_2Br\Big\langle\begin{array}{l}O\text{———}CO\\CBr(CH_3).\dot{C}HBr\end{array}$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von β-Methylumbelliferon $OH.C_6H_3\Big\langle\begin{array}{l}O\text{———}CO\\C(CH)_3{:}\dot{C}H\end{array}$ mit überschüssigem Bromwasser (Wittenberg, *J. pr.* [2] 24, 125; Michael, *Am.* 5, 434). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 240° (*M.*), schmilzt unter Zersetzung bei 250° (*W.*). Sehr wenig löslich in Alkohol, etwas mehr in heifsem Eisessig. Wird durch verdünnte Sodalösung violett gefärbt (Pechmann, Cohen,

B. 17, 2134). Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Bromoxy-β-Methylcumarilsäure


säure $OH.C_6H_2Br\langle {O \atop C(CH_3):C.CO_2H} \rangle$.

5. **p-Oxyisopropylsalicylsäure** $OH.C(CH_3)_2.C_6H_3(OH).CO_2H$ ($CO_2H : OH : C_3H_7O$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von carvakrylschwefelsaurem $(C_{10}H_{13})KSO_4$ oder carvakrylphosphorsaurem Kalium $(C_{10}H_{13})K_2PO_4$ mit 5 procentiger Chamäleonlösung (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 19, 3310). Man kocht die von MnO_2 abfiltrirte Lösung mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt die saure Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus. — Grofse, platte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 130—135°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, fast unlöslich in CS_2. Geht durch Erhitzen auf 150° oder durch Kochen mit konc. HCl in Propenylsalicylsäure $C_{10}H_{10}O_3$ über. Wird durch Kochen mit konc. HJ und etwas rothem Phosphor zu Isooxycuminsäure $C_{10}H_{12}O_3$ reducirt. — $Cu(C_{10}H_{11}O_4)_2 + H_2O$. Grüne Prismen. Schwer löslich in warmem Wasser. — Ag.Ā. Schwer lösliche Nadeln.

6. **Aurantiamarinsäure.** *Vorkommen.* In der Pomeranzenschale (TANRET, *Bl.* 46, 501). Das alkoholische Filtrat von der Darstellung der Hesperinsäure $C_{22}H_{28}O_7$ (s. d.) wird mit Tannin abgedampft, der Rückstand mit $CHCl_3$ gewaschen, dann in Alkohol gelöst und durch Kalk zerlegt. Man fällt die Kalklösung durch H_2SO_4. — Harzartig. Erweicht gegen 12°. Schmeckt äufserst bitter. Linksdrehend; $[\alpha]_D = -28°$. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser und in Aether; mischt sich mit Alkohol und $CHCl_3$.

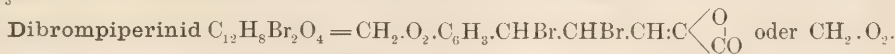
7. **Cantharsäure** — s. Cantharidin.

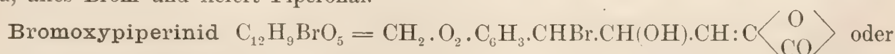
5. Säuren $C_{11}H_{14}O_4$.

1. **Säure** $(OH)_2.C_6H_3(CH_2)_4.CO_2H$. **Piperhydronsäure** $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2.O_2C_6H_3(CH_2)_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei anhaltendem Behandeln von β-Hydropiperinsäure oder von Brom-β-Hydropiperinsäure mit Natriumamalgam, in der Wärme (BURI, *A.* 216, 178). Man neutralisirt die Lösung von Zeit zu Zeit mit HCl. — Kleine, dünne Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 96°. — $Ca.Ā_2 + H_2O$. Sehr kleine, undeutliche Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei 130°.

Dibrompiperhydronsäure $C_{12}H_{12}Br_2O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$. *Darstellung.* Man versetzt eine auf 0° abgekühlte Lösung von α-Hydropiperinsäure $CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_6.CO_2H$ mit (1 Mol.) Brom, gelöst in CS_2 (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 159) und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Benzol um (WEINSTEIN, *A.* 227, 33). — Krystallkörner. Schmelzp.: 140° (W.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aether. Löst sich in Alkohol unter Zersetzung (oder Bildung von Ester?). Löst sich leicht und unzersetzt in kalter Sodalösung; beim Erwärmen wird Piperoketonsäure $CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_6O.CO_2H$ gebildet. Beim Erwärmen mit Natronlauge wird Piperinsäure gebildet. Natriumamalgam erzeugt quantitativ Hydropiperinsäure.

Tetrabrompiperhydronsäure $C_{12}H_{10}Br_4O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3(CHBr)_4.CO_2H$. *Darstellung.* Man vertheilt Piperinsäure in CS_2, kühlt auf 0° ab und fügt langsam die Lösung von (4 Atomen) Brom in CS_2 hinzu (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 137). — Körnigkrystallinisches Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Wenig löslich in CS_2. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Natronlauge, in der Kälte, oder beim Kochen mit Sodalösung in Bromnatrium und Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$.


Dibrompiperinid $C_{12}H_8Br_2O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CHBr.CH:C\langle {O \atop CO} \rangle$ oder $CH_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CH:CBr.CH\langle {O \atop CO} \rangle$. *Bildung.* Beim Kochen von Tetrabrompiperhydronsäure mit Wasser oder beim Auflösen derselben, in überschüssiger, kalter Sodalösung (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 139 und 152, 54). — Glänzende Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 136°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether und in 60 Thln. siedendem Alkohol. Unlöslich in Alkalien. Verliert, beim Kochen mit Soda, alles Brom und liefert Piperonal.


Bromoxypiperinid $C_{12}H_9BrO_5 = CH_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CH(OH).CH:C\langle {O \atop CO} \rangle$ oder $CH_2.O_2.C_6H_3.CHBr.CH:C(OH).CH\langle {CO \atop O} \rangle$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dibrompiperinid mit Wasser (FITTIG, MIELCK, *A.* 172, 143). $C_{12}H_8Br_2O_4 + H_2O = C_{12}H_9BrO_5 + HBr$. — *Darstellung.* Man erhitzt 4 g Dibrompiperinid mit 250 ccm Wasser zum Sieden, giefst

50 ccm einer siedenden, 25 procentigen Sodalösung hinzu, kocht 2 Minuten lang und kühlt dann auf 0° ab. Man filtrirt, säuert das Filtrat mit H_2SO_4 an, filtrirt abermals und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 131,5 bis 132°. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol und Aether. Indifferent. Entwickelt beim Kochen mit Soda Piperonal. Da bei der Darstellung von Bromoxypiperinid dieser Körper in der Sodalösung gelöst bleibt, obwohl er, einmal abgeschieden, in Soda unlöslich ist, so ist anzunehmen, dafs bei der Zerlegung von Dibrompiperinid zunächst eine Säure $C_{12}H_{11}BrO_6$ (= $C_{12}H_8Br_2O_4$ + $2H_2O$—HBr) entsteht, welche erst durch den Zusatz von H_2SO_4 in Wasser und das unlösliche Anhydrid $C_{12}H_9BrO_5$ (Bromoxypiperinid) zerfällt.

2. **Säure** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. **Methylendioxyphenylvaleriansäure** $C_{12}H_{14}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dioxyphenylangelikamethylenäthersäure $C_{12}H_{12}O_4$ (LORENZ, *B.* 14, 787). — Flüssig.

6. Säure $C_{12}H_{16}O_4 = C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H).CH(OH).CH_3$. *Bildung.* Beim Behandeln von Acetophenonacetessigsäure $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2H).CO.CH_3$ mit Natriumamalgam (WELLNER, *B.* 17, 69). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren. Versetzt man die Lösung ihrer Salze mit Säure, so scheidet sich sofort das Anhydrid $C_{12}H_{14}O_3$ ölig aus.

7. Hydrosantonsäure $C_{15}H_{22}O_4$ — s. Santonin.

B. Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$.

Die 4 Atome Sauerstoff in diesen Säuren können in verschiedener Weise vertheilt sein.

1. Beide Sauerstoffatome sind als Hydroxyl vorhanden, dann resultirt eine einbasisch-dreiatomige, ungesättigte Säure, z. B. $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CO_2H$.

2. Aller Sauerstoff ist in der Form von Carboxyl enthalten, dann hat man es mit einer gesättigten, zweibasischen Säure zu thun. $C_6H_4(CO_2H)_2$.

3. Ein Atom Sauerstoff ist als HO, ein anderes als Aldehydrest CHO oder als —CO vorhanden, dann hat man einbasisch-zweiatomige Aldehydsäuren oder einbasisch-zweiatomige Ketonsäuren.

Die Diacetylendicarbonsäure $C_6H_2O_4$ (s. Bd. I, S. 636) gehört ebenfalls einer Reihe von zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ an.

A. Einbasische Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$. Die einbasisch-dreiatomigen Säuren werden gebildet:

a. Durch Einführung von CO_2 in ein ungesättigtes, zweiatomiges Phenol $C_nH_{2n-8}O_2$.

$$CH_3O.C_6H_3(OH).C_3H_5 + Na + CO_2 = CH_3O.C_6H_2(OH)(C_3H_5).CO_2Na + H.$$

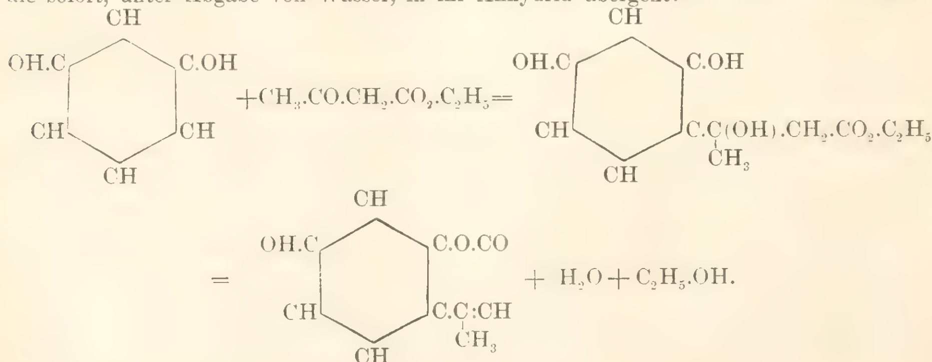
b. Durch Behandeln von Dioxyaldehyden $C_nH_{2n-8}O_3$ mit dem Gemisch eines Anhydrides und des Natriumsalzes einer Fettsäure $C_nH_{2n}O_2$.

$$CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO + (C_2H_3O)_2O = CH_3.C_6H_2.(OH)_2.CH:CH.CO_2H + C_2H_4O_2.$$

c. Durch Behandeln eines Gemisches aus einem zweiatomigen Phenol $C_nH_{2n-6}O_2$ und einem Ketonsäureester $C_nH_{2n-2}O_3$ mit Vitriolöl.

$$C_6H_4(OH)_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = (OH)_2.C_6H_3.C(CH_3):CH.CO_2H + C_2H_5.OH.$$

In diesen Fällen lagert sich der Kohlenstoff des Carbonyls CO neben ein hydroxylhaltendes Kohlenstoffatom und es resultirt daher eine nicht existenzfähige o-Oxysäure, die sofort, unter Abgabe von Wasser, in ihr Anhydrid übergeht:



d. Durch Erhitzen von Aepfelsäure mit einem zweiatomigen Phenol $C_nH_{2n-6}O_2$ und Vitriolöl entstehen ebenfalls Anhydride der einbasisch-dreiatomigen Säuren (s. S. 579). Auch hier erfolgt die Anhydridbildung, weil die eintretende Gruppe CH : CH.CO_2H sich in die o-Stellung zu dem einen Hydroxyl des Phenols begiebt.

Aldehydsäuren s. Säuren $C_8H_6O_4$.

1. Säuren $C_8H_6O_4$.

1. **o-Oxyphenylglyoxylsäure** OH.C_6H_4.CO.CO_2H. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen einer mit (1 Mol.) Natriumnitrit versetzten Lösung von Isatinsäure in etwas überschüssiger, verdünnter Natronlauge in stark abgekühlte, verd. H_2SO_4 und langsames Erwärmen der Lösung auf 60° (BAEYER, FRITSCH, *B.* 17, 973). Die gebildete Säure wird durch Aether ausgeschüttelt. — Nadeln. Schmelzp.: 43—44°. Liefert mit Natriumamalgam o-Oxymandelsäure.

2. **Aldehydsäuren** OH.C_6H_3(CO_2H).CHO. Gleichwie die Phenole, beim Behandeln mit Chloroform und Natronlauge, CO aufnehmen und in Aldehyd übergehen, ebenso vermögen auch die Oxysäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ sich in Aldehydsäuren umzuwandeln. C_6H_4(OH).CO_2H + $CHCl_3$ + 4NaOH = C_6H_3(OH)(COH).CO_2Na + 3NaCl + 3H_2O. Auch hier tritt der Aldehydrest CHO in die p- und o-Stellung zum Phenolhydroxyl.

Die Aldehydsäuren sind fest, verbinden sich mit Alkalidisulfiten und werden durch Oxydationsmittel (am besten durch Schmelzen mit Kali) in die zugehörigen zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_5$ übergeführt. Mit Eisenchlorid geben sie eine Färbung. Sie verbinden sich mit Hydroxylamin zu Isonitrosoderivaten der Säuren $C_nH_{2n-8}O_3$.

a. (v-)m-**Aldehydosalicylsäure** $C_8H_6O_4$ + H_2O (CO_2H : OH : CHO = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Entsteht, neben der (a-)m-Aldehydosalicylsäure, beim Behandeln von Salicylsäure mit $CHCl_3$ und Natron (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 1268). — *Darstellung.* 30 g Salicylsäure werden in 100 ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,35) und 5—10 g Chloroform zum lebhaften Sieden erhitzt. Ist das Chloroform gelöst, so lässt man langsam neue Mengen $CHCl_3$ und später auch abwechselnd Natronlauge nachfliefsen, so dafs in 4—5 Stunden 150 ccm Natronlauge und 45—46 g $CHCl_3$ verbraucht werden. Dann wird mit HCl neutralisirt und die filtrirte Lösung, nach starkem Ansäuern durch HCl, mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge koncentrirt man etwas und schüttelt sie dann mit 80—100 ccm Natriumdisulfitlösung (spec. Gew. = 1,35) und 40—50 ccm Wasser. Die wässerige Schicht wird abgehoben und (auf je 100 ccm der angewandten Disulfitlösung) mit 40 ccm Vitriolöl und 40 ccm Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Dadurch wird die a-Aldehydsäure gefällt; man filtrirt die Lösung, sobald sie auf 60° erkaltet ist. Das Filtrat schüttelt man mit Aether aus, verdunstet den Aether, löst den Rückstand in mäfsig verdünntem Ammoniak, fällt mit $CuSO_4$, giebt NH_3 hinzu, bis sich ein Theil des Niederschlages mit blauer Farbe löst, und erhitzt zum Sieden. Alle v-Säure wird jetzt gefällt, und aus dem Filtrate vom Kupferniederschlage kann noch a-Säure gewonnen werden (TIEMANN, REIMER, *B.* 10, 1563). — Wendet man von Anfang an viel überschüssiges Chloroform und Natron an, so entsteht zugleich Salicylaldehyd, der sich durch Destillation mit Wasser von den Aldehydsäuren trennen läfst. — Feine, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179°. Löslich in 15—16 Thln. Wasser bei 100° und in 1500 bis 1600 Thln. bei 23—25°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwach blauviolette Fluorescenz. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Salicylaldehyd. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in v-Oxyisophtalsäure $C_8H_6O_5$ über. Löst sich, in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$ und $BaCl_2$ Niederschläge von basischen Salzen (Ca.$C_8H_4O_4$). — Das Kupfersalz ist ein gelatinöser, in überschüssigem Ammoniak löslicher Niederschlag. Aus dieser Lösung fällt beim Kochen ein körniges, hellblaues, in NH_3 unlösliches Salz Cu.$C_8H_4O_4$ (bei 100°) aus (Unterschied der v-Aldehydosäure von der a-Säure).

o-**Aldoximsalicylsäure** $C_8H_7NO_4$ = OH.C_6H_3(CH : N.OH).CO_2H. *Bildung.* Bei 24 stündigem Stehen eines Gemisches aus (v-)m-Aldehydosalicylsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (A. FÜRTH, *B.* 16, 2182). Man säuert mit H_2SO_4 an und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus heifsem Wasser um. — Gelbliche Nädelchen. Schmelzp.: 193°. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser.

b. (a-)m-**Aldehydosalicylsäure** (CO_2H : OH : CHO = 1 : 2 : 5). *Bildung* und *Darstellung* siehe (v-)m-Aldehydosalicylsäure (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 1271; 10, 1563). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 248—249°. Löslich in 145—150 Thln. Wasser bei 100° und in 2600—2700 Thln. bei 25°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol, unlöslich in Chloroform. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. Löst sich in Natronlauge farblos auf. Giebt, beim Glühen mit Kalk, p-Oxybenzoë-

aldehyd. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in a-Oxyisophtalsäure über. Die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ u. s. w. Niederschläge von basischen Salzen. — Das Kupfersalz löst sich in überschüssigem Ammoniak; die Lösung trübt sich nicht beim Kochen. — Die Verbindung mit $NaHSO_3$ ist in Wasser leicht löslich.

p-Aldoximsalicylsäure $C_8H_7NO_4 + H_2O = OH.C_6H_3(CH:N.OH).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Aus (a-)m-Aldehydosalicylsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Soda (A. Fürth, *B.* 16, 2182). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 179°. In kochendem Wasser bedeutend schwieriger löslich als die o-Aldoximsalicylsäure.

c. **p-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure** ($CO_2H:OH:CHO = 1:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben o-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure, bei fünfstündigem Kochen von 28 g m-Oxybenzoësäure mit 150 ccm (30 procentiger) Natronlauge und 35 g $CHCl_3$ (Tiemann, Landshoff, *B.* 12, 1334). — *Darstellung.* Nach dem Abdestilliren des freien Chloroforms säuert man die Lösung mit HCl an und filtrirt die gefällte p-Säure ab. Die gelöst gebliebene o-Säure wird durch Aether ausgezogen. Zur Reinigung löst man die gefällte Säure in Aether, schüttelt die Lösung mit $NaHSO_3$ und zerlegt die Sulfitlösung mit H_2SO_4. — Nadeln. Schmelzp.: 234°. Wenig löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Die Lösung in Natronlauge ist tief gelb gefärbt. Geht beim Schmelzen mit Kali in Oxyterephtalsäure über. — Das neutrale Calcium- und Baryumsalz $[Ca(C_8H_5O_4)_2]$ sind in Wasser leicht löslich; mit $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ und überschüssigem Ammoniak entstehen aber Niederschläge von basischen Salzen $[Ca.C_8H_4O_4]$. — $Ag.C_8H_5O_4$. Kann aus viel heifsem Wasser umkrystallisirt werden.

d. (a-)o-**Aldehydo-m-Oxybenzoësäure** ($CO_2H:OH:CHO = 1:3:6$). *Bildung* und *Darstellung* siehe p-Aldehydo-m-Oxybenzoësäure (Tiemann, Landshoff, *B.* 12, 1334). — Syrup, in Wasser leicht löslich. Viel unbeständiger als die p-Säure. Reducirt rasch Fehling'sche Lösung (die p-Säure wirkt nur sehr langsam ein). Giebt, beim Schmelzen mit Kali, m-Oxyphtalsäure (?). — Das Silbersalz ist in heifsem Wasser viel leichter löslich als jenes der p-Säure und zersetzt sich auch viel schneller beim Erhitzen.

e. **m-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure** ($CO_2H:CHO:OH = 1:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben etwas p-Oxybenzoëaldehyd, beim Kochen von p-Oxybenzoësäure mit $CHCl_3$ und Natronlauge (Tiemann, Reimer, *B.* 9, 1274). — *Darstellung.* Wie bei (v-)m-Aldehydosalicylsäure. — Dünne, prismatische Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 243—244°. Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Wenig löslich in $CHCl_3$ und in kaltem Wasser, mehr in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Natronlauge intensiv gelb und durch Eisenchlorid ziegelroth gefärbt. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in (a-)Oxyisophtalsäure über. — Das neutrale Calciumsalz $Ca(C_8H_5O_4)_2$ ist in Wasser schwer löslich und giebt, beim Glühen mit Kalk, Salicylaldehyd. — Die Verbindung mit $NaHSO_3$ ist leicht löslich in Wasser.

3. Die **Glykuvinsäure** $C_8H_{10}O_6$ ist wahrscheinlich $= C_8H_6O_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt.

2. Säuren $C_9H_8O_4$.

1. **v-Dioxyzimmtsäure** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CO_2H$ ($CH:OH:OH = 1:2:3$). **Anhydrid** $C_9H_6O_3 = OH.\overline{C_6H_3.CH:CH.CO}$ (Brücke -O- zwischen C_6H_3 und CO). *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Brenzkatechin mit (1 Mol.) Aepfelsäure und der doppelten Menge Vitriolöl (Bizzarri, *G.* 15, 34). Man giefst die Flüssigkeit, unter Abkühlen, in die 6 fache Menge Wasser, neutralisirt vorsichtig mit Baryt und dampft ein. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgezogen. — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 280—285°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem; löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, löslich in Kalilauge. Wird von Salpetersäure blutroth gefärbt. In der wässerigen Lösung erzeugt Eisenchlorid eine tiefgrüne Färbung.

2. **Kaffeesäure** (Dioxyzimmtsäure) $C_9H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O = (OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$ ($CH:OH:OH = 1:3:4$). *Vorkommen.* In Cicuta virosa (Hofmann, *B.* 17, 1922). — *Bildung.* Kaffeegerbsäure zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Kaffeesäure und einen Zucker $C_6H_{10}O_4$ (Hlasiwetz, *A.* 142, 221). $C_{15}H_{18}O_8 = C_9H_8O_4 + C_6H_{10}O_4$. Beim Kochen von Acetylkaffeesäure mit Kali. — *Darstellung.* Man kocht 1 Stunde lang 50 g käuflichen (mit Alkohol bereiteten) Kaffeeextrakt mit 100—120 ccm Wasser und 50 g KOH, verdünnt dann mit 200 ccm Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt dreimal mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Kaffeesäure wird aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. — Ausbeute: 12—14% vom Extrakt (Hlasiwetz, *A.* 142, 358). — Gelbe, monokline Prismen und Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grasgrün gefärbt; auf

Zusatz von Soda wird die Lösung blau und dann rothviolett. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber Silberlösung, in der Wärme. Die Lösungen in Alkalien (nicht jene in NH_3) bräunen sich an der Luft. Entwickelt bei der trocknen Destillation Brenzkatechin. Giebt beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydrokaffeesäure $C_9H_{10}O_4$ über. — $Ca(C_9H_7O_4)_2 + 3H_2O$. Krystalldrusen. — $Sr(C_9H_7O_4)_2 + 4H_2O$. — $Ba(C_9H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Warzen. Erhitzt man die koncentrirte Lösung des Salzes mit Barytlösung, so scheidet sich das Salz $Ba_3(C_9H_5O_4)_2 + 9H_2O$ in gelben Blättchen ab, die in Wasser sehr wenig löslich sind. Sie färben sich an der Luft rasch dunkel. — $Pb_3(C_9H_5O_4)_2 + 2H_2O$. Citronengelber, amorpher Niederschlag. Entsteht beim Fällen der freien Säure mit Bleizucker.

m-**Methyläthersäure** (Ferulasäure) $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H(C_2H_2 : OCH_3 : OH = 1:3:4)$. *Vorkommen.* Im Harze von Asa foetida (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 64). — *Bildung.* Beim Kochen von Acetylferulasäure mit Kalilauge. — *Darstellung.* Man fällt eine alkoholische Lösung von Ferulaharz (Asa foetida) mit alkoholischer Bleizuckerlösung und zerlegt den, mit Alkohol gewaschenen Niederschlag, durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Die ausgeschiedene Säure wird erst aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt. — Vierseitige Nadeln des rhombischen Systems. Schmelzp.: 168—169° (TIEMANN, *B.* 9, 416). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem, leicht in kaltem Alkohol, weniger leicht in Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Bleizucker einen gelben, flockigen Niederschlag und mit Eisenchlorid einen dunkelgelbbraunen Niederschlag. Liefert, beim Schmelzen mit Aetzkali, Essigsäure und Protokatechusäure. Wird von Natriumamalgam in Hydroferulasäure $C_{10}H_{12}O_4$ übergeführt. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst beim Kochen; Silberlösung wird von der freien Säure nur nach längerem Kochen reducirt (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 650).

Salze: HLASIWETZ, BARTH. — $NH_4.C_{10}H_9O_4 + H_2O$. — $K_2.C_{10}H_8O_4$ (bei 110°). Strohgelb; krystallinisch. In Alkohol viel weniger löslich als in Wasser. — Die Salze der alkalischen Erden sind in Wasser leicht löslich (T., N.). — $Ag.C_{10}H_9O_4$. Citronengelber Niederschlag.

p-**Methyläthersäure** (Isoferulasäure, Hesperetinsäure) $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H$ ($C_2H_2 : OH : OCH_3 = 1:3:4$). *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Kaffeesäure mit (2 Mol.) Methyljodid, (2 Mol.) KOH und Holzgeist auf 120° (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 654). Aus dem Reaktionsprodukt destillirt man den Holzgeist ab, nimmt den Rückstand in Aether auf und schüttelt die Lösung mit verdünnter Kalilauge, wodurch Isoferulasäuremethylester ausgezogen wird, während Dimethylkaffeesäuremethylester in Aether gelöst bleibt. Isoferulasäure entsteht auch bei 3stündigem Kochen von 1 Thl. Hesperetin mit 3 Thln. KOH und 10 Thln. Wasser (HOFFMANN, *B.* 9, 686). $C_{16}H_{14}O_5 + H_2O = C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_6O_3$ (Phloroglucin). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, fällt mit Salzsäure und kocht den Niederschlag mit $CaCO_3$ und (200 Thln.) Wasser. Die Lösung wird mit HCl gefällt und aus der Säure abermals das Calciumsalz dargestellt (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 955). — Nadeln. Schmelzp.: 228° (T., W.). Unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$, Benzol, leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Wird von Natriumamalgam in Hydroisoferulasäure $CH_3O.C_9H_9O_3$ übergeführt. — Die Alkalisalze sind farblos (jene der Ferulasäure sind gelb). — $Ca(C_{10}H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Schwer lösliche Nadeln (TIEMANN, WILL). — Das Baryumsalz bildet schwer lösliche, compakte Würfel. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (T., W.).

Methylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_{10}H_9O_4.CH_3$. *Darstellung.* Aus Isoferulasäure, Holzgeist und HCl (TIEMANN, WILL). — Nadeln. Schmelzp.: 79°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dimethyläthersäure $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester entsteht beim Erhitzen von Kaffeesäure, Ferulasäure (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 652) oder Isoferulasäure (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 959) mit Aetzkali, Methyljodid und Holzgeist. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 180—181°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Dimethylhydrokaffeesäure übergeführt und von $KMnO_4$ zu Protokatechudimethyläthersäure oxydirt. — Das Ammoniaksalz giebt mit Bleizucker einen, in Essigsäure schwer löslichen, Niederschlag. — Das unlösliche Silbersalz zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Methylester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_9H_5O_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus (4 Thln.) Isoferulasäure, (2,6 Thln.) KOH und (8 Thln.) CH_3J (TIEMANN, WILL). — Grofse, zugespitzte Prismen. Schmelzp.: 64°.

Methylenäthersäure $C_{10}H_8O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_3H_3O_2$. *Bildung.* Bei 6stündigem, gelindem Sieden von 5 Thln. Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ mit 3 Thln. Natriumacetat und 6 Thln. Essigsäureanhydrid (LORENZ, *B.* 13, 757). — Mikroskopische Krystalle (aus

Alkohol von 20 %). Schmelzp.: 232°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich, bei gelindem Erwärmen, in Vitriolöl mit ziegelrother Farbe. Wird von Natriumamalgam in Hydrokaffeemethylenäthersäure übergeführt. — Das Calciumsalz ist ein krystallinisch-körniger Niederschlag. — Das schwer lösliche Zinksalz krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln. — $Ag.C_{10}H_7O_4$. Käsiger Niederschlag, schwärzt sich beim Erhitzen mit Wasser.

Acetylkaffeesäure $C_2H_3O_2.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H$. a. **Acetferulasäure** $C_{12}H_{12}O_5 = C_2H_3O_2.C_6H_3(OCH_3).C_2H_2.CO_2H(C_2H_2 : OCH_3 : C_2H_3O_2 = 1:3:4)$ *Bildung.* Bei 5—6-stündigem Kochen von 5 Thln. Acetvanillin (oder Vanillin) mit 5 Thln. Natriumacetat und 15 Thln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 647. — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 196—197°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge, in Ferulasäure und Essigsäure. Liefert. bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in essigsaurer Lösung, Acetvanillin und Acetvanillinsäure.

b. **Acetisoferulasäure** $(C_2H_2 : C_2H_3O_2 : OCH_3 = 1:3:4)$. *Darstellung.* Durch Kochen von Isoferulasäure mit Essigsäureanhydrid (TIEMANN, WILL, *B.* 14, 963). — Blättchen. Schmelzp.: 199°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von $KMnO_4$ zu Acetisovanillinsäure $CH_3O.C_6H_3(OC_2H_3O).CO_2H$ oxydirt.

Diacetkaffeesäure $C_{13}H_{12}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Kaffeesäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; beim Kochen von Protokatechualdehyd $C_6H_3(OH)_2.CHO$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* 11, 656). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 190—191°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Essigsäure und Kaffeesäure.

3. (a-)m-**Dioxyzimmtsäure** (Umbellsäure) $(OH)_2.C_6H_3.CH : CH.CO_2H$ $(CH : OH : OH = 1:2:4)$. *Bildung.* Durch Erwärmen des Anhydrides (Umbelliferon) (s. u.) mit Kalilauge (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 994). — *Darstellung.* Man erwärmt 3 Thle. Umbelliferon mit 100 Thln. Wasser und 5 Thln. Kalilauge ¼ Stunde lang auf 70°, bis auf Zusatz von Salzsäure kein Umbelliferon mehr ausfällt. Man säuert mit HCl an, läfst einige Stunden stehen und verdampft das Filtrat auf die Hälfte (POSEN, *B.* 14, 2745). — Gelbliches Pulver. Bräunt sich bei 240° und ist bei 260° völlig zersetzt. Löslich in Alkohol und in warmem Wasser, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Sehr leicht zersetzlich; verharzt schon bei längerem Kochen der wässerigen Lösung. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig-braunen und mit Bromwasser einen gelben Niederschlag. — Das Calcium- und Baryumsalz sind löslich in Wasser. — Das Blei- und Kupfersalz sind unlöslich in Wasser.

Umbelliferon $C_9H_6O_3 = OH.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}O - CO\\CH : CH\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Umbelliferenharzen (SOMMER, *J.* 1859, 573) oder des alkoholischen Extraktes von Daphne Mezereum (Seidelbast) (ZWENGER, *A.* 115, 15). Beim Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen Aepfelsäure und Resorcin mit der doppelten Gewichtsmenge Vitriolöl (PECHMANN, *B.* 17, 932). $C_4H_6O_5 + C_6H_4(OH)_2 = C_9H_6O_3 + HCO_2H + 2H_2O$. — *Darstellung.* Man destillirt den in Alkohol löslichen Theil des Galbanumharzes bei möglichst hoher Temperatur, prefst das Destillat ab und krystallisirt es aus Wasser um (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 139, 100). Darstellung aus Resorcin: BIZZARRI, *G.* 15, 33. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 223—224° (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 994). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 100 Thln. siedenden Wassers, schwer in Aether, leicht in Alkohol. Löst sich unzersetzt in koncentrirter Schwefelsäure; die Lösung zeigt eine intensiv blaue Fluorescenz. Nimmt beim Erhitzen einen Geruch nach Cumarin an. Löst sich unzersetzt in kalter Kalilauge, bei Erwärmen auf 60—70° geht aber das Anhydrid in Umbelliferonsäure über. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt, bei Siedehitze, Gold- und Silbersalze, aber nicht FEHLING'sche Lösung. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Hydroumbellsäure $C_9H_{10}O_4$ über. Giebt, beim Schmelzen mit Kali. Resorcylsäure $C_7H_6O_4$ und dann Resorcin.

Umbelliferonmethyläther $C_{10}H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3.C_3H_2O_2$. *Darstellung.* Man kocht 2 Stunden lang 4 Thle. Umbelliferon mit 1,4 Thln. KOH, 10 Thln. CH_3J und 100 Thln. Holzgeist (TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 996). — Glänzende Blättchen (aus wässerigem Holzgeist). Schmelzp.: 114°. Fast unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht beim Erhitzen stark cumarinartig. Die Lösung in Vitriolöl besitzt eine blaue Fluorescenz. Löst sich in Aetzkali; die Lösung verändert sich nicht beim Kochen.

Dimethyläthersäuren $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. a. α-Säure. *Darstellung.* Man lässt 5 g Umbelliferonmethyläther mit einer Lösung von 4 g KOH in

50 ccm Holzgeist und 10 g Methyljodid 12—18 Stunden lang kalt stehen. Dann destillirt man den Holzgeist ab, zerreibt das Produkt mit etwas überschüssiger Salzsäure, neutralisirt das Produkt mit $NaHCO_3$ (und Wasser), filtrirt, fällt das Filtrat mit HCl, löst den abfiltrirten Niederschlag in verdünnter Sodalösung, fällt die Lösung durch HCl, wäscht den Niederschlag mit wenig Alkohol und krystallisirt ihn aus Benzol und dann aus Alkohol um (W. WILL, *B.* 16, 2116; WILL, BECK, 19, 1778). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wandelt sich beim Kochen für sich oder mit HCl in die β-Säure um. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, erst den Dimethyläther des β-Resorcylaldehyds und dann β-Resorcyldimethyläthersäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. Wird von Natriumamalgam in Dimethoxylphenylpropionsäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_4.CO_2H$ umgewandelt. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Krystallmasse (W., B.). — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man kocht die Säure mit $BaCO_3$ und Wasser, dampft ein und fällt mit Alkohol (W., B.) — Nadeln.

b. β-Säure. *Bildung.* Durch Verseifen des Methylesters dieser Säure mit alkoholischem Kali (TIEMANN, WILL, *B.* 15, 2080). Beim Kochen der α-Säure für sich oder mit HCl (WILL, *B.* 16, 2116). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 184°. Unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Verhält sich gegen $KMnO_4$ und gegen Natriumamalgam wie die α-Säure.

Methylester $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Man löst 10 Thle. Umbelliferonmethyläther in der wässerigen Lösung von 4,5 Thln. NaOH, verdampft fast zur Trockne, nimmt den Rückstand in Holzgeist auf und digerirt die Lösung, im Rohr, mit 16 Thln. CH_3J bei 100° (TIEMANN, WILL). — Lange, glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 87°. Destillirt oberhalb 360°. Schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Umbelliferonäthyläther $C_{11}H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_6H_3.C_3H_2O_2(C_3H_2O:O:OC_2H_5 = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Kochen von 25 g Umbelliferon mit 8,65 g KOH, 30 g C_2H_5J und Aethylalkohol (WILL, BECK, *B.* 19, 1779). — Blättchen. Schmelzp.: 88°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Diäthyläthersäuren $C_{13}H_{16}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. a. α-Säure. *Bildung.* Aus 1 Mol. Umbelliferonäthyläther, (1 Mol.) C_2H_5J und (1 Mol.) Natrium, gelöst in absolutem Alkohol bei 100° (WILL, BECK, *B.* 19, 1780). — Kleine, glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 106,5°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

b. β-Säure. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 150° von 2,5 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, mit 10 g Umbelliferonäthyläther und 9 g C_2H_5J (WILL, BECK, *B.* 19, 1780). Die α-Säure wandelt sich, bei längerem Kochen, unter theilweiser Zersetzung, in die β-Säure um. — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether. Löst sich in Alkohol schwerer als die α-Säure.

Acetumbelliferon $C_{11}H_8O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_3.C_3H_2O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Umbelliferon mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (HLASIWETZ, *B.* 5, 551; TIEMANN, REIMER, *B.* 12, 995). Beim Kochen von Resorcylaldehyd $C_6H_3(OH)(CHO)(OH)$ mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2216). — Große Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 140°. Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zeigt eine starke blaue Fluorescenz. Wird von Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien tritt Spaltung in Essigsäure und Umbelliferon ein; mit koncentrirter Kalilauge erhält man wenig Umbelliferonsäure, Essigsäure und Harze (POSEN, *B.* 14, 2745).

Bromumbelliferon $C_9H_5BrO_3$. **Methyläther** $C_{10}H_7BrO_3 = CH_3O[4].C_6H_3\left\langle\begin{matrix}O[2]-CO\\ CH[1]:\dot{C}Br\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Man trägt allmählich die Lösung von 5 g Brom in CS_2 in eine Lösung von 5 g Umbelliferonmethyläther in 1 l CS_2 ein, verdunstet den CS_2 und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um (WILL, BECK, *B.* 19, 1782). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 154—154,5°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. Die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt grün. Liefert, mit alkoholischem Kali, Methoxylcumarilsäure $CH_3O.C_7H_5O_3$.

Aethyläther $C_{11}H_9BrO_3 = C_2H_5O.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}O-CO\\ CH:\dot{C}Br\end{matrix}\right.$. Silberglänzende Tafeln. Schmelzp.: 115,5° (WILL, BECK). Schwer löslich in Alkohol; die verdünnte alkoholische Lösung fluorescirt intensiv violett.

Dibromumbelliferon $C_9H_4Br_2O_3$. **Methyläther** $C_{10}H_6Br_2O_3 = CH_3O.C_6H_2Br\left\langle\begin{matrix}O-CO\\ CH:\dot{C}Br\end{matrix}\right.$ $(CH:O:CH_3O = 1:2:4)$. *Bildung.* Beim Versetzen der eisessigsauren

Lösung von Umbelliferonmethyläther mit überschüssigem Brom (WILL, BECK, *B.* 19, 1785). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 249—251°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Aethyläther $C_{11}H_8Br_2O_3 = C_2H_5O.C_9H_3Br_2O_2$. Schmelzp.: 216° (W., B.).

Tribromumbelliferon $C_9H_3Br_3O_3 = OH.C_6Br_3.C_3H_2O_2$. *Darstellung.* Man versetzt eine heifse, wässerige Umbelliferonlösung mit Bromwasser (POSEN, *B.* 14, 2747; MÖSSMER, *A.* 119, 261). — Kleine Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 194° (P.). Löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die alkoholische Lösung hat eine grüngelbe Fluorescenz. Die alkalische Lösung zersetzt sich schon in der Kälte.

Trinitroumbelliferon $C_9H_3N_3O_9 = OH.C_6(NO_2)_3.C_3H_2O_2$. *Darstellung.* Man trägt allmählich Umbelliferon in ein Gemisch von 22 Thln. rauchender Schwefelsäure und 15 Thln. entrötheter, rauchender Salpetersäure ein, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um (POSEN). — Krystallisirt mit 1 Mol. Benzol in gelben Nadeln, die an der Luft allmählich Benzol verlieren. Bei 100° entweicht alles Benzol. Schmilzt bei 216°. Löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich in alkalischer Lösung.

4. **Oxycumarinsäure** (p-Dioxyzimmtsäure, m-Oxycumarinsäure) $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CO_2H$ (CH : OH : OH = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von 10 g Hydrochinon mit 12 g Aepfelsäure und 20 g Vitriolöl auf 150—160° (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 1649). Man fällt mit Wasser, löst das gefällte Anhydrid in verdünnter Natronlauge und scheidet es aus dieser Lösung durch CO_2 wieder ab. Es wird dann aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt.

Anhydrid (m-Oxycumarin) $C_9H_6O_3$. Nadeln. Schmelzp.: 248—250°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 147° schmelzendes Acetylderivat.

m-Methoxylcumarin $C_{10}H_8O_3 = CH_3O.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CH:CH\\O.CO\end{matrix}\right.$ (CH : O : OCH$_3$ = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Beim Kochen von (2 Thln.) m-Methoxylsalicylaldehyd $CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$ mit (3 Thln.) Natriumacetat und (5 Thln.) Essigsäureanhydrid (TIEMANN, MÜLLER, *B.* 14, 1996). Das Produkt wird mit Wasser behandelt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Natriumdisulfitlösung, dann mit schwacher Sodalösung, verdunstet hierauf den Aether und krystallisirt den Rückstand aus heifsem Wasser um. — Tafelförmige Blättchen. Schmelzp.: 103°. Riecht in der Wärme deutlich nach Cumarin. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether.

o-Methyloxyl-m-Oxyzimmtsäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C_2H_2.CO_2H$ (C_2H_2 : OCH$_3$: OH = 1 : 2 : 5). *Bildung.* Beim Kochen eines Diazosalzes der (a-)m-Amido-o-Methoxylzimmtsäure $CH_3O.C_6H_3(NH_2).C_2H_2.CO_2H$ mit Wasser (SCHNELL, *B.* 17, 1386). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 179—180°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, gut löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Oxycumarindimethyläthersäure (Dimethoxylzimmtsäure) $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Methoxyloxyzimmtsäure mit Kali und CH_3J (SCHNELL, *B.* 17, 1387). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 143°. Die ätherische Lösung fluorescirt grün. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$, in der Kälte, Gentisinaldehydmethyläther $(CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$.

5. **Benzoylglykolsäure** $C_6H_5.CO.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Stehen einer Lösung von Nitrosobenzoylessigester $C_6H_5.CO.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$ in Natronlauge (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2133). — Kleine, dicke Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in warmem Wasser. Schmelzp.: 125° (PERKIN, *Soc.* 47, 245). — $Ag.C_9H_7O_4$. Niederschlag.

6. **p-Phenoxyl-α-Oxyakrylsäure** $OH.C_6H_4.CH:C(OH).CO_2H$. **p-Methoxyl-α-Phenoxylzimmtsäure** $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(OC_6H_5).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben p-Methoxylzimmtsäure $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$, bei 6stündigem Kochen von 100 g trockenem, glykolphenyläthersaurem Natrium $C_6H_5O.CH_2.CO_2.Na$ mit 80 g Anisaldehyd und 300 g Essigsäureanhydrid (VALENTINI, *G.* 14, 147). Man kocht das erhaltene Produkt ½ Stunde lang mit Wasser und behandelt dann den gebildeten Niederschlag mit Soda, bis zu neutraler Reaktion. Die Sodalösung wird mit Aether ausgeschüttelt und dann mit HCl gefällt. Das Gemenge der freien Säuren kocht man mit einem Gemisch aus 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol, wobei nur die Methoxylzimmtsäure gelöst wird. Die ungelöste Methoxylphenoxylzimmtsäure wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Rektanguläre Tafeln. Schmelzp.: 200°.

Methylester $C_{17}H_{16}O_4 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(O.C_6H_5).CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Aus

der Säure mit Holzgeist und HCl (VALENTINI, *G.* 14, 149). — Glänzende, rektanguläre Blättchen (aus 40procentigem Alkohol). Schmelzp.: 100°.

7. Die **Cumarilsäure** (S. 1076) ist als das Anhydrid einer Säure $C_9H_8O_4$ zu betrachten.

8. **Oxyacetophenoncarbonsäure.** Die **Phenyläthersäure** $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5O.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ entsteht beim Kochen von Oxymethylenphtalylphenyläther $C_6H_4(CO)_2.CH(OC_6H_5)$ (s. Diketone) mit Kalilauge (GABRIEL, *B.* 14, 923). — Nadeln. Schmelzp.: 110—110,5°. Die geschmolzene Säure erstarrt sehr langsam. — $Ag.C_{15}H_{11}O_4$. Flockiger Niederschlag.

9. **Furfuralacetessigsäure** $CH_3.CO.C(CH.C_4H_3O).CO_2H$. **Aethylester** $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Bei eintägigem Erhitzen eines Gemenges von Acetessigester, Furfurol und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (CLAISEN, MATTHEWS, *A.* 218, 175). — Große, glänzende, trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 62—62,5°. Destillirt unzersetzt bei 188—189° bei 30 mm. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Aether und noch schwerer in Ligroïn.

10. **Säure** $C_9H_6Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. α-Oxybromkarmin $C_{10}H_6Br_2O_5$ in Kalilauge mit (1 Thl.) $KMnO_4$ (W. WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3185). Man fällt die allkalische Lösung durch HCl. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 243—244°.

Methylester $C_{10}H_8Br_2O_4 = C_9H_5Br_2O_4CH_3$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (WILL, LEYMANN). — Krystalle. Schmelzp.: 201°. Leicht löslich in Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar.

Methyläthersäuremethylester $C_{11}H_{10}Br_2O_4 = CH_3O.C_9H_4Br_2O_3.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Methylester $C_9H_5Br_2O_4.CH_3$ mit Kali, Holzgeist und CH_3J (WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3187). — Glänzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 161°.

11. **Oxyhydrocumarilsäure** $OH.C_6H_3.CH_2.CH.CO_2H$ (mit O-Brücke von C_6H_3 zu CH) ($CH_2 : O : OH = 1 : 2 : 4$).

Methyläthersäure $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O.C_6H_3.CH_2.CH.CO_2H$ (O-Brücke von C_6H_3 zu CH). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Methoxylcumarilsäure $CH_3O.C_6H_3.CH : C.CO_2H$ (O-Brücke von C_6H_3 zu C) mit Natriumamalgam (WILL, BECK, *B.* 19, 1783). Man säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Säulen (aus Wasser). Schmelzp.: 114°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Wasser u. s. w.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5O.C_6H_3.CH_2.CH.CO_2H$ (O-Brücke von C_6H_3 zu CH). *Bildung.* Analog der Methyläthersäure (WILL, BECK). — Nadeln. Schmelzp.: 119°.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. β-**Methylumbellsäure** $(OH)_2.C_6H_3.C(CH_3):CH.CO_2H$ ($C:OH:OH = 1:2:4$). Nicht im freien Zustande bekannt. Das **Anhydrid** (β-Methylumbelliferon) $C_{10}H_8O_3$ entsteht beim Erhitzen von Resorcin mit Acetessigester und $ZnCl_2$ auf 150° (W. SCHMID, *J. pr.* [2] 25, 82; MICHAEL, *Am.* 5, 434) und beim Eingießen eines äquivalenten Gemisches von Resorcin und Acetessigester in die 4—5fache Menge Vitriolöl, unter Abkühlung (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2122) $C_6H_4(OH)_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{10}H_8O_3 + C_2H_5(OH) + H_2O$. Nach mehrstündigem Stehen tropft man die Lösung auf Eis, löst den gebildeten Niederschlag in kalter, verdünnter Natronlauge und fällt mit HCl. Der Niederschlag wird in wenig Alkohol gelöst, aus der Lösung, durch Aether, eine Beimengung gefällt und der Körper noch zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Das Anhydrid wurde zuerst erhalten bei einstündigem Erhitzen von 60 g (bei 150° getrockneter) Citronensäure mit 60 g Resorcin und 150 g Vitriolöl auf 180° (WITTENBERG, *J. pr.* [2] 24, 125; vgl. FRAUDE, *B.* 14, 2558). Die Reaktion verläuft augenscheinlich ebenso wie bei der Bildung von Kondensationsprodukten aus Resorcin, Aepfelsäure und H_2SO_4. Es entsteht aus der Citronensäure zunächst Acetessigsäure, welche sich dann mit dem Resorcin verbindet (PECHMANN, *B.* 17, 931). $CO_2H.CH_2.C(OH)(CO_2H).CH_2.CO_2H = H.CO_2H + CO(CH_2.CO_2H)_2 = H.CO_2H + CO_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2H$. Entsteht auch beim Auflösen von Resorcin in einer alkoholischen Lösung von Natriumacetessigester (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 454). Man säuert die Lösung, nach einigen Tagen, mit HCl an. — Schmelzp.: 185°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem. Schwer löslich in $CHCl_3$ und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig. Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Wenig löslich in kohlensauren Alkalien, leicht in NH_3 und Natronlauge. Scheidet sich beim Kochen der ammoniakalischen Lösung unverändert aus. Die Lösungen in Vitriolöl und verdünnten Alkalien fluoresciren blau. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Wird von Chamäleonlösung total zu CO_2 verbrannt (MICHAEL). Liefert mit

Brom Brommethylumbelliferonbromid $C_{10}H_9Br_3O_3$. Reducirt, beim Kochen, ammoniakalische Silberlösung. Wird von Natriumamalgam zu Hydromethylumbelliferon reducirt (s. u.). Zersetzt sich, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, unter Abspaltung von Resorcin (vgl. WITTENBERG, *J. pr.* [2], 26, 66), zerfällt aber, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Resacetophenon $(OH)_2.C_6H_3.CO.CH_3$. Die Konstitution der Säure ergiebt sich aus dem Verhalten der Dimethyläthersäure.

Methyläthersäure $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).C(CH_3):CH.CO_2H$ ($C:OH:OCH_3 = 1:2:4$). *Bildung.* Bei 4—5stündigem Kochen von 1 Thl. Methylumbelliferonmethyläther mit 4 Thln. Kalilauge (von 50%) (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2125). Man versetzt die Lösung vorsichtig mit HCl, nimmt den Niederschlag in kalter Sodalösung auf, behandelt die Lösung erst mit CO_2 (um Beimengungen zu entfernen) und fällt dann mit HCl. Der Niederschlag wird zweimal aus Holzgeist umkrystallisirt. — Vierseitige Tafeln (aus Holzgeist). Schmilzt bei 140° unter Entwickelung von CO_2. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Eisessig. Geht beim Lösen in Vitriolöl, Kochen mit verdünnten Säuren oder mit NH_3 in das Anhydrid $C_{11}H_{10}O_3$ über. Zerfällt beim Destilliren in CO_2 und Allylresorcinmethyläther $OH.C_9H_8.OCH_3$.

Anhydrid (Methylumbelliferonmethyläther) $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3O.C_6H_3\langle{O——CO \atop C(CH_3):CH}$. *Darstellung.* Man erhitzt Methylumbelliferon mit einer Lösung von (1 Atom) Natrium in Holzgeist und mit CH_3J (P., D.; MICHAEL). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 158—159°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, leichter in heifsem Eisessig. Löst sich unzersetzt, mit intensiver blauer Fluorescenz, in Vitriolöl.

Dimethyläthersäure $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C(CH_3):CH.CO_2H$. *Bildung.* Durch Methyliren der Methyläthersäure (P., D.). — Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 145° (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2133). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Liefert bei der Oxydation β-Resorcyldimethyläthersäure $(CH_3O)_2.C_6H_3.CO_2H$. — Ag.Ā. Körniges Pulver (P., C.).

Methylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_{12}H_{13}O_4.CH_3$. *Bildung.* Aus β-Methylumbellmethyläthersäure mit 2 Mol. Natriumäthylat und Methyljodid bei 90° (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2132). — Flüssig. Siedep.: 310—320°.

Methylumbelliferonacetat $C_{12}H_{10}O_4 = C_2H_3O_2.C_6H_3\langle{O——CO \atop C(CH_3):CH}$. *Darstellung.* Aus Methylumbelliferon und Essigsäureanhydrid (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2124). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Aether.

Methylumbelliferonbenzoat $C_{17}H_{12}O_4 = C_7H_5O.C_{10}H_7O_3$. *Darstellung.* Aus Methylumbelliferon und Benzoylchlorid (P., D.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 159—160°. Sehr schwer löslich in Aether.

Hydromethylumbelliferon $C_{20}H_{18}O_6$ (oder $C_{10}H_{10}O_3$?). *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von β-Methylumbelliferon mit Natriumamalgam (MICHAEL, *Am.* 5, 436). — Schmale Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 257—259°. Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem, verdünntem Alkohol. Löst sich in verdünnten Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Die alkalische Lösung fluorescirt nicht.

Dimethyläther $C_{22}H_{22}O_6 = C_{20}H_{16}O_6(CH_3)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln einer Lösung von β-Methylumbelliferonmethyläther mit Natriumamalgam (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2135). Man verdunstet den Alkohol, fällt den Rückstand mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um. — Prismen. Schmelzp.: 243—244°. Destillirt theilweise unzersetzt. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in heifsem Eisessig. Unlöslich in verdünnter Natronlauge; löst sich beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge.

Acetylderivat $C_{10}H_9O_3(C_2H_3O)$ oder $C_{20}H_{16}O_6(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Hydromethylumbelliferon mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (MICHAEL, *Am.* 5, 436). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 221—222°. Mäfsig löslich in heifsem Alkohol, leichter in heifsem Eisessig.

Nitro-β-Methylumbelliferon $C_{10}H_7NO_5 = OH.C_6H_2(NO_2)\langle{O——CO \atop C(CH_3):CH}$. *Bildung.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) rauchender Salpetersäure in ein gut gekühltes Gemisch aus (1 Thl.) β-Methylumbelliferon und (3 Thln.) Eisessig (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2136). — Strohgelbe Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

Dinitro-β-Methylumbelliferon $C_{10}H_6N_2O_7 = OH.C_6H(NO_2)_2\langle{O——CO \atop C(CH_3):CH}$. *Bil-*

dung. Wie bei der Mononitroverbindung, nur nimmt man überschüssige Salpetersäure und erwärmt schliefslich einige Zeit (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2137). — Goldgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in $CHCl_3$, CS_2 und Benzol.

Amido-β-Methylumbelliferon $C_{10}H_9NO_3 = OH.C_6H_2(NH_2)\langle\begin{matrix}O—\ —CO\\C(CH_3):CH\end{matrix}$. *Bildung.* Durch Behandeln von Nitro-β-Methylumbelliferon mit Sn + HCl (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2137). Man fällt die entzinnte Lösung mit Soda, löst den Niederschlag in wenig verdünnter HCl und fällt durch überschüssige Schwefelsäure das Sulfat. — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 247°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Giebt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. — $(C_{10}H_9NO_3)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$. Aeufserst schwer löslich in kaltem Wasser.

Nitrosoamido-β-Methylumbelliferon $C_{10}H_8N_2O_4 = C_{10}H_8NO_3(NO)$. *Bildung.* Beim Versetzen von schwefelsaurem Amido-β-Methylumbelliferon mit Natriumnitritlösung und Kochen des Gemisches (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2138). — Gelbrothe Nadeln. Zersetzt sich bei 140°. Schwer löslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit tiefrother Farbe.

2. **α-Homokaffeesäure** $(OH)_2.C_6H_3.CH:C(CH_3).CO_2H$ (CH : OH : OH = 1 : 3 : 4).
Methylenäthersäure $C_{11}H_{10}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_5O_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (LORENZ, *B.* 13, 759). — Kleine Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 192—194°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — Das Zinksalz wird durch Fällung erhalten; es löst sich in heifsem Wasser. — Das Bleisalz ist ein unlöslicher, flockiger Niederschlag. — $Ag.C_{11}H_9O_4$. — Niederschlag. Schwärzt sich beim Kochen mit Wasser.

Methyläthersäure (Homoferulasäure) $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_3(OH).CH:C(CH_3).CO_2H$ (CH : OCH_3 : OH = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Bei 10 Minuten langem Kochen von Propiohomoferulasäure mit verdünnter Natronlauge (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2063). Zur Reinigung wird die Säure in das Baryumsalz übergeführt. — Grofse, flache, zugespitzte Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167—168°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Isoeugenol $C_9H_9O.O.CH_3$. — $Ba.\bar{A}_2$. Gelbe Nadeln.

Dimethyläthersäure (Homoferulamethyläthersäure, Homokaffeedimethyläthersäure) $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CH:C(CH_3).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Verseifen des Methylesters dieser Säure mit Kali (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2071). — Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.: 140—141°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag, unzersetzt löslich in siedendem Wasser.

Methylester $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_3.CH:C(CH_3).CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Man erhitzt 3 Thle. Homoferulasäure mit 1,62 Thln. KHO, 4,11 Thln. Methyljodid und Holzgeist auf 100° (TIEMANN, KRAAZ). — Glänzende Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 65—66°.

Propiohomoferulasäure $C_{14}H_{16}O_5 = CH_3O.C_6H_3(C_3H_5O_2).CH:C(CH_3).CO_2H$. *Darstellung.* Man kocht 5 Stunden lang 1 Thl. Vanillin mit 1 Thl. geschmolzenem Natriumpropionat und 3 Thln. Propionsäureanhydrid (TIEMANN, KRAAZ, *B.* 15, 2060). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 128—129°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3. **Säure** $(OH)_2.C_6H_2(C_3H_5).CO_2H$. **Eugetinsäure** $C_{11}H_{12}O_4 = CH_3O.C_6H_2(OH)(C_3H_5).CO_2H$ (CO_2H : OH : OCH_3 : C_3H_5 = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Beim Erwärmen von Eugenol $C_6H_3(OH)(OCH_3).C_3H_5$ mit Natrium und CO_2 (SCHEUCH, *A.* 125, 17). — Lange, dünne Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 124°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Eugenol. Löst sich in Ammoniumcarbonat (Trennung der Eugetinsäure von Eugenol).

Eugetinmethyläthersäure $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(C_3H_5).CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Bromeugenolmethyläther $(OCH_3)_2.C_6H_2Br.C_3H_5$ mit Chlorameisenester und Natriumamalgam (WASSERMANN, *B.* 10, 237; *J.* 1879, 520). — Die freie Säure bildet breite, gelbe, bei 180° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ einen in Nadeln krystallisirenden, bei 162—163° schmelzenden Körper.

4. **Homoumbelliferonsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CH:CH.CO_2H$ (CH : OH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von (1 Mol.) Aepfelsäure

mit (1 Mol.) Orcin und der doppelten Gewichtsmenge Vitriolöl (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 1649).

Anhydrid (Homoumbelliferon) $C_{10}H_8O_3$. Gelbliche Tafeln (aus Aceton). Schmelzp.: 248°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol; löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Die Lösung in Alkalien fluorescirt blau. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Orcylaldehyd $(OH)_2.C_6H_2(CH_3).CHO$ und Essigsäure.

Homoacetoxycumarin $C_{12}H_{10}O_4 = CH_3.C_6H_2(C_2H_3O_2)\langle\begin{smallmatrix}CH : CH\\O \quad\; CO\end{smallmatrix}$. *Bildung.* Bei 5stündigem Kochen von 1 Thl. Orcylaldehyd $CH_3.C_6H_2(OH)_2.CHO$ mit 1 Thl. Natriumacetat und 5 Thln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* 12, 1002). Aus Homoumbelliferon und Essigsäureanhydrid (PECHMANN, WELSH, *B.* 17, 1650). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung zeigt, auf Zusatz von Kali, eine blaue Fluorescenz.

5. **Pseudocumolchinoncarbonsäure** $(CH_3)_3.C_6O_2.CO_2H(CO_2H.CH_3.O.CH_3.CH_3.O)$. *Bildung.* Beim Schütteln einer salzsauren Lösung von Diamidodurolsäure $(CH_3)_3.C_6(NH_2)_2.CO_2H$ mit Eisenchlorid, in der Kälte (NEF, *A.* 237, 11). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Tief goldgelbe Nadeln (aus Aether). Zersetzt sich bei 130° unter Gasentwickelung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn, wenig löslich in kaltem Wasser. Leicht zersetzbar in der Wärme. Beim Erwärmen mit konc. HNO_3 entsteht Nitropseudocumolchinon. Wird von Reduktionsmitteln in Dioxydurylsäure $C_{10}H_{12}O_4$ übergeführt, welche durch Eisenchlorid wieder zu Pseudocumolchinoncarbonsäure oxydirt wird. Löslich in Alkalien mit tiefgelber Farbe. — Ag.Ā. Goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in heifsem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_9O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (NEF). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 51°. Sublimirt leicht in gelben Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Ligroïn.

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. **Hydropiperinsäuren** $C_{12}H_{12}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H$. a. *α*-Säure. *Bildung.* Beim Behandeln von Piperinsäure $C_{12}H_{10}O_4$ mit Natriumamalgam, in der Wärme (FOSTER, *A.* 124, 117). — *Darstellung.* Man lässt bei der Reduktion die Temperatur nicht zu hoch steigen, weil sonst zu viel eines braunen, amorphen Nebenproduktes entsteht. Auch muss von Zeit zu Zeit das freie Natron durch HCl neutralisirt werden, um die Bildung von *β*-Säure zu vermeiden (BURI, *A.* 216, 174). Man fällt die vorher mit HCl neutralisirte und filtrirte Lösung mit HCl, löst den abgepressten Niederschlag in möglichst wenig $CHCl_3$ und fällt, mit dem gleichen Volumen Ligroïn, Beimengungen aus. Man lässt die filtrirte Lösung an der Luft verdunsten und krystallisirt den Rückstand aus Ligroïn um (WEINSTEIN, *A.* 227, 32). — Lange, dünne Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 75—76° (LORENZ, *B.* 14, 788); 78° (BURI, *A.* 216, 172). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, wenig in heifsem, sehr leicht in Aether, in jedem Verhältniss in Alkohol. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Natronlauge, in die *β*-Säure um. Wird von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure oxydirt; mit $KMnO_4$ entstehen Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$ (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 56), Piperonylsäure, Oxalsäure und Dioxypiperhydronsäure $CH_2.O_2.C_{11}H_{12}O_4$ (REGEL, *B.* 20, 415). Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Wird von Acetylchlorid bei 100° nicht verändert (FITTIG, REMSEN, *A.* 159, 140). Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure und Essigsäure. Wird von Natriumamalgam nicht verändert.

Salze: FOSTER; — Reaktionen: LORENZ. — $NH_4.C_{12}H_{11}O_4$. Kleine Blättchen. — $K.C_{12}H_{11}O_4 + C_{12}H_{12}O_4$. Wird durch Kochen einer Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit K_2CO_3 in halbkugeligen Aggregaten erhalten. Wird von Wasser sofort zersetzt, unter Abscheidung freier Säure. — $Ca(C_{12}H_{11}O_4) + 2H_2O$ (?). Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 100°. Zersetzt sich zum Theil beim Lösen in heifsem Wasser. — Ba.Ā₂. — Ag.Ā. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich, unter theilweiser Zersetzung, in heifsem Wasser.

Der **Aethylester** ist flüssig, schwerer als Wasser und darin unlöslich.

b. *β*-Säure $CH_2\langle\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\rangle C_6H_3.CH_2.CH_2.CH:CH.CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade von 1 Thl. *α*-Säure mit 10 Thln. Natronlauge (1 Thl. NaOH, 9 Thle. H_2O) (BURI, *A.* 216, 175). Man fällt mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol von 90% um (WEINSTEIN, *A.* 227, 42). — Kurze, dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130—131°. In Lösungsmitteln schwerer löslich als die *α*-Säure. Liefert mit Brom, in der Kälte, sofort Bromhydropiperinsäure. Wird von Natriumamalgam allmählich in Piperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_4$ übergeführt. Wird von $KMnO_4$ zu *αβ*-Dioxy-

piperhydronsäure $CH_2.O_2.C_{11}H_{12}O_4$ und Methylanhydrokaffeesäure $CH_2.O_2.C_9H_8O_2$ oxydirt. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in sehr dünnen Nadeln. Es ist beträchtlich löslicher als das Salz der α-Säure. — Das Calciumsalz bildet in Wasser sehr schwer lösliche, sehr feine Nadeln.

Bromhydropiperinsäure $C_{12}H_{11}BrO_4 = CH_2.O_2.C_6H_2Br.C_4H_6.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen der Lösungen von β-Hydropiperinsäure und Brom in CS_2 (BURI). — Gestreifte Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 170—171°. Unlöslich in CS_2. Wird von Natriumamalgam in Piperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_4$ übergeführt. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Bei der Oxydation durch $KMnO_4$ entstehen Brompiperonal, Brompiperonylsäure, Oxalsäure und Brompiperopropionsäure $C_{11}H_9BrO_4$. — $Ca.\bar{A}_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol von 50 %) (W.).

2. **β-Dimethylumbellsäure** $(OH)_2.C_6H_3.C(CH_3):C(CH_3).CO_2H$ (C : OH : OH = 1 : 2 : 4). Nicht im freien Zustande bekannt.

Anhydrid ($\alpha\beta$-Dimethylumbelliferon) $C_{11}H_{10}O_3 = OH.C_6H_3\langle^{O\ \text{———}\ CO}_{C(CH_3):C(CH_3)}$ (C : O : OH = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Aus Resorcin, Methylacetessigester und H_2SO_4, wie bei β-Methylumbelliferon (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2127). — Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 256°. Die Lösung in verdünnten Alkalien und in H_2SO_4 fluorescirt deutlich blau.

3. **Säure** $(OH)_2.C_6H_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H$ (CH : OH : OH = 1 : 3 : 4). **Dioxyphenylangelikamethylenäthersäure** $C_{12}H_{12}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H$. *Bildung.* Bei 6stündigem Kochen von 5 Thln. Piperonal mit 8 Thln. Buttersäureanhydrid und 3 Thln. Natriumacetat (LORENZ, *B.* 14, 786). — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 120—160°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Dioxyphenylvalerianmethylenäthersäure $C_{12}H_{14}O_4$ übergeführt. — $Ag.C_{12}H_{11}O_4$. Käsiger Niederschlag; zersetzt sich beim Umkrystallisiren.

4. **Dimethylumbelliferonsäure** $CH_3.C_6H_2(OH)_2.C(CH_3):CH.CO_2H$ (C : OH : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht durch Behandeln eines Gemisches von Acetessigsäureäthylester und Orcin mit Vitriolöl (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2188; vgl. WITTENBERG, *J. pr.* [2] 26, 69).

Anhydrid $C_{11}H_{10}O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 248—250°. Sublimirbar. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Löslich in verdünnten Alkalien. Die Lösungen fluoresciren nicht. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Acetylderivat $C_{13}H_{12}O_4 = C_{11}H_9O_3(C_2H_3O)$. Nädelchen (aus Alkohol) (WITTENBERG, *J. pr.* [2] 26, 71). Schmelzp.: 195° (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2189). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol.

5. **Santonsäure** $C_{15}H_{20}O_4$ und isomere Säuren s. Santonin.

6. **Hyocholsäure** $C_{25}H_{40}O_4$ s. Bd. I, S. 960.

7. **Chenocholsäure** $C_{27}H_{44}O_4$ s. Bd. I, S. 949.

B. Zweibasische Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$. Diese Säuren nehmen in der aromatischen Reihe genau dieselbe Stellung ein, wie die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ in der Fettreihe. Alle Derivate der letzteren Säuren: Chloride, Anhydride, Amide, Imide, Aminsäuren und Nitrile kommen auch bei den Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ vor.

1. Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$, welche beide Carboxylgruppen im Kerne enthalten, können in einer ähnlichen Weise, wie die einbasischen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} dargestellt werden, nämlich:

a. durch Oxydation eines Kohlenwasserstoffes C_nH_{2n-6} mit mindestens zwei Seitenketten:



$$C_6H_4(CH_3)_2 + O_6 = C_6H_4(CO_2H)_2 + 2H_2O.$$

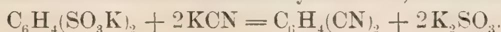
Diese Reaktion gelingt gut, nur wenn die Seitenketten sich in der p- oder auch in der m-Stellung befinden.

b. Durch Einführung von zwei Carboxylgruppen in einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6}. Man vollbringt dies durch Behandeln eines Substitutionsproduktes, etwa $C_nH_{2n-8}Br_2$, mit CO_2 und Natrium:



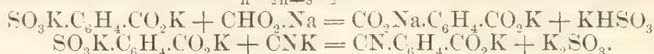
$$C_6H_4Br_2 + 2CO_2 + 4Na = C_6H_4(CO_2Na)_2 + 2NaBr$$

oder durch Glühen eines Disulfonsäuresalzes mit Cyankalium, wobei ein Säurenitril resultirt:



$$C_6H_4(SO_3K)_2 + 2KCN = C_6H_4(CN)_2 + 2K_2SO_3.$$

Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ können aber auch durch Anlagerung von CO_2 an die Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ gebildet werden, und zwar nach denselben Methoden, nach welchen die Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ selbst aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} entstehen. Also durch Glühen des Sulfonsäuresalzes einer Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ mit KCN oder mit Natriumformiat:



$$SO_3K.C_6H_4.CO_2K + CHO_2.Na = CO_2Na.C_6H_4.CO_2K + KHSO_3$$
$$SO_3K.C_6H_4.CO_2K + CNK = CN.C_6H_4.CO_2K + K_2SO_3.$$

Ferner entstehen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ durch Oxydation der Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$ mit zwei Seitenketten:



$$CH_3.C_6H_4.CO_2H + O_3 = C_6H_4(CO_2H)_2 + H_2O.$$

Die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ sind fest, und sobald sie der m- oder p-Reihe angehören, meist unzersetzbar sublimirbar. Eine o-Säure, wie die Phtalsäure $C_6H_4(CO_2H)_2$, zerfällt sehr leicht, schon durch bloſses Erhitzen, in Wasser und Anhydrid.

Beim Glühen mit Kalk zerfallen die Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ in CO_2 und einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n-6}. Bei vorsichtig geleiteter Operation gelingt es, nur ein Molekül Kohlensäureanhydrid abzuspalten und eine Säure $C_nH_{2n-8}O_2$ zu bilden.



$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_6 + 2CO_2$$



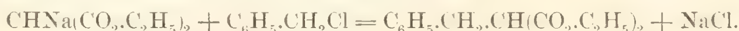
$$C_6H_4(CO_2H)_2 = CO_2 + C_6H_5.CO_2H.$$

2. Die Carboxylgruppen in den Säuren $C_nH_{2n}O_{10}O_4$ können theiweise oder ganz sich in den Seitenketten befinden. Säuren der letzteren Art erhält man durch Behandeln des Substitutionsproduktes $C_nH_{2n-8}(C_nH_{2n}Br)_2$ mit KCN. Es resultirt hierbei natürlich das Nitril der Säure.



$$C_6H_4(CH_2Br)_2 + 2KCN = C_6H_4(CH_2.CN)_2 + 2KBr.$$

Auch durch Behandeln von Natriummalonsäureester mit den Haloïdestern aromatischer Alkohole können dergleichen Säuren dargestellt werden.



$$CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_6H_5.CH_2Cl = C_6H_5.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl.$$

1. Säuren $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$.

1. **o-Phtalsäure.** *Bildung.* Bei der Oxydation von Naphtalin oder Naphtalinchlorid $C_{10}H_8Cl_4$ mit Salpetersäure (LAURENT, *A.* 19, 38; MARIGNAC, *A.* 42, 215). Bei der Oxydation von Alizarin (SCHUNCK, *A.* 66, 197) oder Purpurin (STRECKER, WOLFF, *A.* 75, 125) mit Salpetersäure. Bei der Oxydation von o-Toluylsäure mit $KMnO_4$ (WEITH, *B.* 7, 1057), oder mit Salpetersäure (PICCARD, *B.* 12, 579). Beim Erhitzen von Salicylsäure mit gelbem Blutlaugensalz und Vitriolöl oder mit H_2SO_4 und Ameisensäure; beim Erhitzen von Resorcin mit Schwefelsäure und Ameisensäure; beim Erhitzen von Benzoësäure mit Resorcin und $NaHCO_3$; beim Kochen eines Gemenges von Benzylchlorid und C_2Cl_6 mit Salpetersäure (GUYARD, *Bl.* 29, 247). Bei der Oxydation von Benzol oder Benzoësäure mit Braunstein und starker Schwefelsäure, in der Kälte (CARIUS, *A.* 148, 60). Beim Erhitzen von Anthrachinon mit (3 Thln.) rauchender Schwefelsäure auf 270° (WEITH, BINDSCHEDLER, *B.* 7, 1106). Beim Erhitzen von ω-Trichlor-o-Toluylsäurenitril $CCl_3.C_6H_4.CN$ mit rauchender Salzsäure, im Rohr (GABRIEL, WEISE, *B.* 20, 3198). — *Darstellung.* Man stellt zunächst Naphtalintetrachlorid dar (E. und P. DEPOUILLY, *Z.* 1865, 507), indem man ein Gemisch von 1 Thl. Naphtalin und 2 Thln. $KClO_3$ in 10 Thle. rohe Salzsäure allmählich einträgt (HAEUSSERMANN, *J.* 1877, 763, 1158). (Chloriren mit trockenem Chlorgase ist weniger vortheilhaft, E. FISCHER, *B.* 11, 738.) Das Produkt wird erst mit Wasser, dann mit Ligroïn gewaschen und hierauf mit 10 Thln. allmählich zugesetzter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) gekocht (FISCHER). Ist Alles gelöst, so verdampft man die Salpetersäure und destillirt den Rückstand, wodurch man Phtalsäureanhydrid im Destillate erhält. — Man erhitzt 1 Thl. Naphtalin mit 20 Thln. verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) im Rohr auf 130° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 215). — Rhombische Krystalle (SCHEIBLER, *B.* 1, 125; GROTH, *J.* 1870, 5). Schmilzt bei 184°, dabei in Wasser und Anhydrid zerfallend (F. LOSSEN, *A.* 144, 76). Ganze Krystalle schmelzen bei 213°, das Pulver derselben bei 203° (ADOR, *A.* 163, 230). Spec. Gew. = 1,585—1,593 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). 100 Thle. Wasser lösen bei 11,5° 0,77 Thle. Säure (CARIUS). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,54 Thle. und bei 99° 18 Thle. (GRAEBE, *A.* 238, 321). Es lösen bei 15° 100 Thle. Aether 0,684 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol 10,08 Thle.; 100 Thle. Alkohol (von 90 %) 11,70 Thle. Säure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 247). Unlöslich in $CHCl_3$ (Trennung von der Benzoësäure) (ZINCKE, BREUER, *A.* 226, 53). Lösungswärme der Phtalsäure in H_2O = 4,870 Cal.; Neutralisationswärme (durch NaOH) = 22,066 Cal. (COLSON, *A. ch.* [6] 8, 284). Verbrennungswärme für 1 g = 4,560 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 303). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 357. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Benzol; erhitzt man aber phtalsaures Calcium mit (1/2 Mol.) Kalkhydrat auf

330—350°, so werden CO_2 und Benzoësäure gebildet. Bei der trockenen Destillation von Calciumphtalat werden dieselben Produkte erhalten wie bei der Destillation von Calciumbenzoat, nämlich hauptsächlich Benzophenon $CO(C_6H_5)_2$ und Benzol, und daneben kleine Mengen der Kohlenwasserstoffe $C_{25}H_{20}$ und $C_{13}H_{10}$ (MILLER, *Ж.* 11, 256), sowie Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$. Wird von Chromsäuregemisch vollständig zu CO_2 und Wasser oxydirt (FITTIG, BIEBER, *A.* 156, 242). Jod wirkt auf phtalsaures Silber bei 120° langsam ein und erzeugt AgJ, $AgJO_3$ und Phtalsäureanhydrid (BIRNBAUM, REINHERZ, *B.* 15, 460). Beim Erhitzen von Phtalsäure mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und Phosphor findet erst oberhalb 200° Einwirkung statt, wobei etwas Tetrahydrophtalsäure entsteht (GUYE, *Dissertat.* Genf [1884] 39). Mit Natriumamalgam entsteht Hydrophtalsäure $C_8H_8O_4$. (Unterschied von Iso- und Terephtalsäure.) Beim Eintragen von Aethylacetat in ein Gemisch aus Diäthylphtalat und Natrium entsteht eine Säure $C_8H_6O_2$ (?) (W. WISLICENUS, *B.* 20, 594). — $NH_4.C_8H_5O_4$. Prismen und Tafeln (LAURENT; MARIGNAC). — $Na.C_8H_5O_4 + 2H_2O$. Lange, glasglänzende Prismen (WISLICENUS, *A.* 242, 89). — $Na_2.C_8H_4O_4$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in perlmutterglänzenden Blättchen gefällt (W.). — $K_2.C_8H_4O_4$. Perlmutterglänzende Täfelchen (WISLICENUS, *A.* 242, 30). Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ca.C_8H_4O_4 + H_2O$. Rhombische Prismen (HERMANN, *A.* 151, 78). Mäfsig leicht löslich in Wasser (WEITH, *B.* 7, 1059). — $Ba(C_8H_5O_4)_2$. Kleine, rhombische Säulchen. Leicht löslich in heifsem Wasser (HERMANN). — Das neutrale Salz $Ba.C_8H_4O_4$ kann durch Eingiefsen einer heifsen koncentrirten Phtalsäurelösung in überschüssiges, heifses Barytwasser gefällt werden (CARIUS, *A.* 148, 64). Es ist unlöslich in Alkohol und löst sich nur in viel heifsem Wasser. Beim Verdampfen der Lösung scheiden sich Häute von der Zusammensetzung $Ba_5.H_2(C_8H_4O_4)_6$ aus (CARIUS; HERMANN; WEITH). — Giefst man heifse Phtalsäurelösung in die doppelte Menge des zur Neutralisation nöthigen heifsen Barytwassers und filtrirt heifs, so krystallisirt ein Salz $3Ba.C_8H_4O_4 + BaO$ in glänzenden, monoklinen Prismen, das sich leichter in Wasser löst als das neutrale Salz (CARIUS). — $Pb.C_8H_4O_4$. Wird durch Fällen der Säure mit Bleizucker als mikrokrystallinischer, unlöslicher Niederschlag erhalten (SCHUNCK; CARIUS). Unlöslich in Essigsäure. — $Cu.C_8H_4O_4 + H_2O$. Blaue, rhombische Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser (HERMANN). — $Ag_2.C_8H_4O_4$. Wird aus heifsen Lösungen als krystallinisches Pulver gefällt. Ziemlich löslich in Wasser. Verpufft bei raschem Erhitzen (MARIGNAC).

Anilinsalz. Nadeln. Schmelzp.: 145—146° (BEAMER, CLARKE, *B.* 12, 1066).

Phtalsäureester. Wie GRAEBE (*B.* 16, 860) vermuthet, sind die aus Phtalsäure mit Alkoholen und HCl oder Silberphtalat und Alkyljodüren entstehenden Ester $C_6H_4(CO_2.R)_2$ isomer mit jenen, welche bei der Einwirkung von Phtalylchlorid auf Alkohole entstehen, und welchen die Formel $C_6H_4\langle{}^{C(OR)_2}_{CO}\rangle O$ zu Grunde liegt. Für die, nach beiden Methoden dargestellten, Aethylester konnten keine Unterschiede nachgewiesen werden. Aber die Methylester $C_8H_4O_4(CH_3)_2$, obgleich bei 280° (i. D.) bei 734 mm siedend, zeigten Differenzen im specifischen Gewichte (vgl. Tetrachlorphtalsäureester). Es betrug das spec. Gew. des Phtalsäuredimethylesters dargestellt

aus dem Silbersalz bei 13,5° = 1,2101, bei 16° = 1,2058,
aus Phtalylchlorid „ = 1,2022, „ = 1,1974.

Monoäthylester $C_{10}H_{10}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man kocht gleiche Gewichtstheile Phtalsäureanhydrid und absoluten Alkohol 10 Minuten lang, verjagt dann den Alkohol in gelinder Wärme und sättigt den Rückstand, in der Kälte, mit $BaCO_3$. Aus der Lösung scheidet sich zunächst phtalsaures Baryum ab (MICHAEL, *Am.* 1, 413). — Schweres Oel. Mäfsig löslich in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Phtalsäureanhydrid. Dieselbe Zerlegung erfolgt theilweise schon bei 100°. Liefert mit PCl_3 oder PCl_5 Diäthylphtalat $C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$, HCl und C_2H_5Cl. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Lange Nadeln, mäfsig löslich in kaltem Wasser.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4.(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Phtalsäure mit Alkohol und Salzsäure (GRAEBE, BORN, *A.* 142, 344). — Flüssig. Siedep.: 288° (kor. 295°).

Diphenylester $C_{20}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4.(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Aus Phtalsäurechlorid und Phenol (SCHREDER, *B.* 7, 705). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60° (SCH.); 70° (GERICHTEN, *B.* 13, 419). Destillirt unzersetzt. Giebt, beim Kochen mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat, Thiophtalsäureanhydrid $C_8H_4O_2$. S. 1165.

Di-s-Trichlorphenylester $C_{20}H_8Cl_6O_4 = C_8H_4O_4(C_6H_2Cl_3)_2$. Krystallpulver. Schmelzp.: 193—194° (DACCOMO, *B.* 18, 1164). Sehr wenig löslich in Aether und Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform.

Phtalylglykolsäureäthylester $C_{16}H_{18}O_8 = C_6H_4.(CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Chloressigsäureester und Natriumphtalat (SENFF, *A.* 208, 273). — Flüssig. Nicht destillirbar.

Aethylesterchlorid $C_{10}H_9ClO_4 = C_2H_5O.CO.C_6H_4.COCl$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Benzollösung von (3 Mol.) Phtalsäuremonoäthylester mit (1 Mol.) PCl_3 (ZELINSKY, *B.* 20, 1011). — Oel. Zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, allmählich in C_2H_5Cl und Phtalsäureanhydrid.

Phtalylchlorid $C_8H_4O_2.Cl_2 = C_6H_4 \langle {CCl_2 \atop CO} \rangle O$ (?). *Bildung.* Aus Phtalsäure und (2 Mol.) PCl_5 (H. MÜLLER, *J.* 1863, 393). — *Darstellung.* Man erhitzt Phtalsäureanhydrid mit (etwas mehr als) 1 Mol. PCl_5 12—14 Stunden lang, im Rohr, auf 170° (CLAUS, HOCH, *B.* 19, 1187), oder 1—2 Stunden lang auf 180—200° (GRAEBE, *A.* 238, 329). — Flüssig. Erstarrt bei 0°. Siedep.: 275,4° bei 726 mm; spec. Gew. = 1,4089 bei $20°/_4°$; Brechungsvermögen $\mu_\alpha = 1,56327$ (BRÜHL, *A.* 235, 14). Wird von Wasser und selbst heifser Sodalösung nur langsam zersetzt. Liefert, beim Erhitzen mit Silber, Diphtalyl $C_{16}H_8O_4$, Phtalsäureanhydrid und etwas Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_4$. Wird von Zink und Salzsäure zu Phtalid $C_6H_4 \langle {CH_2 \atop CO} \rangle O$ reducirt, während mit Essigsäure und Natriumamalgam Phtalylalkohol $C_6H_4(CH_2.OH)_2$ entsteht. PCl_5 erzeugt zwei isomere Chloride $C_8H_4Cl_4O$ (s. o-Oxymethylbenzoësäure $C_8H_8O_3$ S. 995) (GERICHTEN) und dann o-Chlorbenzoësäure. Verwendet man gröfsere Mengen PCl_5, so erhält man Mono- und Dichlorbenzoësäure, CCl_4 und Chlorderivate des Benzols ($C_6H_3Cl_3$ bis C_6Cl_6) (CLAUS, HOCH, *B.* 19, 1190). Liefert mit Natriumacetessigester Phtalylacetessigester $C_{12}H_7O_5.C_2H_5$. Beim Behandeln von Phtalylchlorid mit gasförmigem Ammoniak wird Phtalimid gebildet, mit wässerigem Ammoniak Phtalaminsäure (KUHARA, *Am.* 3, 26). Ein einziges Mal erhielt KUHARA mit wässerigem Ammoniak einen mit Phtalimid isomeren (?) Körper, der bei 192° schmolz und aus Alkohol in rhomboëdrischen Krystallen anschoss. Derselbe löste sich in kaltem Wasser und Alkohol. Aus Phtalylchlorid und NaHS oder As_2S_3 entsteht Thiophtalsäureanhydrid.

Anhydrid $C_8H_4O_3 = C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle O$. *Bildung.* Bei der Destillation von Phtalsäure (LAURENT; MARIGNAC). Beim Erwärmen von Phtalsäure mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326). Aus Phtalylchlorid und Bleinitrat (LACHOWICZ, *B.* 17, 1283). — Lange Nadeln, aus rhombischen Prismen bestehend (BODEWIG, *J.* 1881, 798). Schmelzp.: 128°; Siedep.: 276° (F. LOSSEN, *A.* 144, 76); 284,5° (i. D.) bei 760 mm (GRAEBE, *B.* 17, 1176). Spec. Gew. = 1,527 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612). Liefert, beim Glühen mit CaO, Benzol und Diphenyl (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 48). Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub entstehen Diphtalyl $C_{16}H_8O_4$ und phtalsaures Zink. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig resultiren: Diphtalyl, Hydrodiphtalyl $C_{16}H_{10}O_4$ und das Anhydrid der Hydroxydiphtalylsäure $C_{16}H_{14}O_5$. Verbindet sich, in Gegenwart von $AlCl_3$, direkt mit Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-6} zu Säuren $C_nH_{2n-18}O_3$ (FRIEDEL, CRAFTS, *Bl.* 35, 503). Verbindet sich leicht mit Phenolen, unter Wasseraustritt, zu Phtaleïnen (d. h. Säureanhydriden. $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_5(OH) = (C_6H_4.OH)_2.C \langle {C_6H_4.CO \atop O} \rangle + H_2O$. Der Phenolrest lagert sich also nicht, wie sonst meist, an den Kern des Phtalsäureanhydrides, sondern an den Kohlenstoff der einen CO-Gruppe an. Aehnlich verläuft die Reduktion von Phtalylchlorid durch Wasserstoff, wobei kein Phtalaldehyd, sondern ebenfalls ein Anhydrid entsteht. $C_6H_4(COCl)_2 + H_4 = C_6H_4 \langle {CH_2 \atop CO} \rangle O + 2HCl$. Auch mit Säuren verbindet sich Phtalsäureanhydrid unter Wasseraustritt, wenn man es mit den Säuren und etwas Natriumacetat kocht. Aus Essigsäureanhydrid entsteht, auf diese Weise, Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$; mit α-Toluylsäure: Benzylidenphtalid $C_6H_4(CO)_2.CH.C_6H_5$; mit Phenoxylessigsäure $C_6H_5O.CH_2.CO_2H$: Oxymethylenphtalylphenyläther $C_6H_4(CO)_2.CH(OC_6H_5)$; mit Malonsäureäthylester: Tribenzoylenbenzol $C_6(H_6H_4.CO)_3$ und Methylenphtalyl $C_9H_6O_2$ (?) (GABRIEL, *B.* 14, 925; 17, 1396); mit Acetessigester: Tribenzoylbenzol und Phtalaconcarbonsäureester $C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5$ (GABRIEL, *B.* 17, 1389). Bei gelindem Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid, Bernsteinsäure und Natriumacetat entsteht Aethindiphtalid $C_{18}H_{10}O_4$. Erhitzt man stärker (auf 250°), so werden Aethindiphtalid, Isoäthindiphtalid, das Anhydrid $C_{11}H_8O_4$ einer Säure $C_{11}H_{10}O_5$ und Phtalyläthyliden $C_{10}H_8O_2$ gebildet. Ebenso entsteht aus Phtalsäureanhydrid, Brenzweinsäure und Natriumacetat zunächst Propindiphtalyl $C_{19}H_{12}O_4$ und in höherer Temperatur (bei 290°) Isopropylidenphtalid $C_{11}H_{10}O_2$. Formamid (und ähnlich Acetamid, Aethylacetamid, Acetanilid, Benzamid, Benzanilid) reagirt nach der Gleichung: $H.CO.NH_2 + C_8H_4O_3 = H.CO_2H + C_6H_4 \langle {CO \atop CO} \rangle NH$ (PIUTTI,

G. 16, 251). Amidophenole erzeugen Oxyphtalanil. Phtalsäureanhydrid und Pyridine, sowie methylirte Chinoline: siehe Methylpyridin, Methylchinolin.

α-Naphtolphtaleïn $C_{28}H_{16}O_3 = O(C_{10}H_6)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Beim Kochen von α-Naphtol mit Phtalsäureanhydrid (GRABOWSKI, *B.* 4, 661). — Gelbliche Krystalle (aus Ligroïn). Unlöslich in Kali. Giebt, beim Erhitzen mit Vitriolöl, einen rothen Körper und mit alkoholischem Kali einen grünen Körper.

Verbindung $C_{28}H_{18}O_4 + {}^1/_2H_2O$ (bei 100°). *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Naphtol mit Phtalsäurechlorid (GRABOWSKI, *B.* 4, 725). — Kleine, braune Krystalle (aus Benzol). Löslich mit blauer Farbe in Kalilauge.

Chlorid $C_{10}H_{12}Cl_4N_2 = C_6H_4[CCl_2.NH(CH_3)]_2$. *Bildung.* Aus phtalsaurem Methylamin und PCl_5 (WALLACH, *A.* 214, 242). — Sehr zersetzlich.

Phtalaminsäure $C_8H_7NO_3 = NH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von Phtalsäureanhydrid in heifsem Alkohol mit Ammoniak (LAURENT, *J.* 1847/48, 589). Beim Kochen von Phtalimid mit Barytwasser (KUHARA, *Am.* 3, 29). Um die freie Säure darzustellen, lässt man Phtalimid 1—2 Stunden lang mit Kalilauge von 25 % stehen, übersättigt dann schwach mit HCl und saugt die bald sich ausscheidenden Krystalle ab (ASCHAN, *B.* 19, 1402). — Prismen. Schmelzp.: 148—149°. Zerfällt schon bei 155° glatt in Phtalimid und Wasser. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, wenig in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Geht durch kochendes Wasser schnell in saures phtalsaures Ammoniak über. — $NH_4.C_8H_6NO_3$. Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Ammoniak. — K.Ā. Feine Nadeln (K.). Sehr leicht löslich in Wasser (LANDSBERG, *A.* 215, 197). — Ba.$\bar{A}_2$. Amorph; wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als ein amorphes Pulver gefällt (K.). Nach LANDSBERG erhält man das Baryumsalz als strahlig-krystallinische Masse durch Behandeln des Silbersalzes mit $BaCl_2$. Es ist in Wasser leicht löslich und wird aus der Lösung, durch Alkohol, als ein Krystallpulver von der Formel Ba.$\bar{A}_2 + H_2O$ gefällt. — Das Bleisalz ist unlöslich in Wasser. — Ag.Ā. Feine Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Phtalimidsilber (?). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (LANDSBERG).

Phenylphtalaminsäure (Phtalanilsäure) $C_{14}H_{11}NO_3 = NH(C_6H_5).CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Phtalanil mit wässerigem Ammoniak und Alkohol (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48, 605). — Blättchen. Schmelzp.: 192°. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslicher in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in H_2O und Phtalanil. Das Ammoniaksalz giebt mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge.

Aethylphenylphtalaminsäure $C_{16}H_{15}NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.N(C_2H_5).C_6H_5$. *Bildung.* Man löst (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid in (2 Mol.) Aethylanilin, säuert, nach erfolgter Reaktion, mit HCl an und schüttelt mit Aether aus (PIUTTI, *A.* 227, 185). — Oel; scheidet nach längerem Stehen Krystalle ab. Schwerer als Wasser und darin etwas löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von koncentrirter Salzsäure in Aethylanilin und Phtalsäure gespalten. — $Cu(C_{16}H_{14}NO_3)_2$ (bei 90°). Hellblaues Pulver. Etwas löslich in kaltem Wasser. Schmilzt in kochendem Wasser zu einem grünen Harze. Verliert schon bei 100° Aethylanilin. Zerfällt in höherer Temperatur in Aethylanilin und Phenylphtalimid. — Aethylanilinsalz $C_{16}H_{15}NO_3 + C_6H_5.NH(C_2H_5)$. *Bildung.* Man trägt (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid in die Lösung von (2 Mol.) Aethylanilin in wenig Alkohol ein (PIUTTI, *A.* 227, 187). — Harzig. Sehr löslich in Alkohol, weniger in Wasser und Aether. Geht bei 200° in Aethylanilphtaleïn $C_{24}H_{24}N_2O_2$ über.

Diphenylphtalaminsäure $C_{20}H_{15}NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.N(C_6H_5)_2$. *Bildung.* Man schmilzt gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid und Diphenylamin zusammen und erhitzt hierauf 1 Stunde lang auf 250°. Das Produkt wird in wenig warmem Alkohol gelöst, aus der Lösung, durch NH_3, Diphenylamin gefällt und das Filtrat eingedampft. Hierbei scheidet sich Diphenylphtalaminsäure aus. Den Rest gewinnt man durch Eindampfen des Filtrates, Fällen mit HCl und Behandeln des Niederschlages erst mit kochendem Wasser und dann mit Aether (PIUTTI, *A.* 227, 190). — Grofse Warzen oder kleine, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 147—148°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Aethylanilin, äthylphenylphtalaminsaures Diphenylamin. — Ag.Ā. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ als Krystallpulver erhalten. Etwas löslich in Wasser.

o-Tolylphtalaminsäure $C_{15}H_{13}NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von o-Tolylphtalimid mit konc., wässerigem NH_3 (KUHARA, *Am.* 9, 53; vgl. FRÖHLICH, *B.* 17, 2679). Man fällt die Lösung durch HCl. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $Ba(C_{15}H_{12}NO_3)_2$ (bei 100°).

Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. — $Pb(C_{15}H_{12}NO_3)_2$ (bei 100°). Niederschlag. — $Pb.C_{15}H_{11}NO_3$ (bei 100°). Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig. — $Ag.C_{15}H_{12}NO_3$ (bei 100°). Voluminöser Niederschlag, der bald krystallinisch wird. — $Ag_2.C_{15}H_{11}NO_3$. Niederschlag.

Phtalpseudocumidsäure $C_{17}H_{17}NO_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Bei $1^1/_2$ stündigem Kochen von Phtalsäurecumid mit alkoholischem Kali (FRÖHLICH, *B.* 17, 1808). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 179°, dabei in Wasser und Phtalpseudocumid zerfallend. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in CS_2 und Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

Naphtylphtalaminsäuren $C_{18}H_{13}NO_3 = NH(C_{10}H_7).CO.C_6H_4.CO_2H$. a. α-Säure. *Bildung.* Aus α-Naphtylphtalimid und Alkali (PIUTTI, *G.* 15, 480). — Nadeln. Schmilzt bei 183—185°, dabei in Naphtylphtalimid und H_2O zerfallend.

b. β-Säure. *Bildung.* Aus β-Naphtylphtalimid (PIUTTI, *G.* 15, 480). — Glänzende, quadratische Tafeln (aus Alkohol). Zerfällt bei 200° in H_2O und β-Naphtylphtalimid.

Phtalursäure $C_9H_8N_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Phtalsäureanhydrid und Harnstoff auf 110—120°, bis CO_2 zu entweichen beginnt (PIUTTI, *A.* 214, 19). Das Produkt wird mit kaltem Wasser und dann mit Aether gewaschen und schliefslich aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Kleine, silberglänzende Schuppen. Löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser und Aether. 1 Thl. löst sich bei 99° in 28,9 Thln. Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen in CO_2, NH_3 und Phtalimid. Auch beim Erwärmen mit HNO_3 entsteht Phtalimid. Mit $POCl_3$ wird Phtalureïd gebildet. — $Na.\bar{A} + 2H_2O$. Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Thiophtalursäure $C_9H_8N_2O_3S = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CS.NH_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Thioharnstoff mit 2 Thln. Phtalsäureanhydrid auf 130° (PIUTTI, *A.* 214, 24). Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser, dann mit Aether und krystallisirt es aus heifsem Wasser um. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol), perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 171—172°, dabei in NH_3, COS und Phtalimid zerfallend. Fast unlöslich in Aether und Benzol, löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und HgO, in HgS, Harnstoff, Phtalsäure und Phtalsäuremonoäthylester. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol und Kupfer auf 120—130° entstehen Monoäthylphtalat und Thioharnstoff. — $Ba.\bar{A}_2 + 7H_2O$. Feine, verfilzte Nädelchen.

Phtalimid $C_8H_5NO_2 = C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle NH$ [oder $C_6H_4\left\langle{CO \atop C(NH)}\right\rangle O$]. *Bildung.* Beim Erhitzen von saurem phtalsauren Ammoniak oder von phtalanilsaurem Ammoniak (LAURENT, *A.* 41, 110). Phtalylchorid liefert, beim Behandeln mit gasförmigem Ammoniak, fast quantitativ, Phtalimid (KUHARA, *Am.* 3, 28). Beim Behandeln von o-Diazobenzoësäure mit Kaliumkupfercyanür (SANDMEYER, *B.* 18, 1499). Beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile Phtalsäure und Ammoniumrhodanid auf 150—160° (ASCHAN, *B.* 19, 1398). — *Darstellung.* Man leitet trockenes Ammoniakgas über erwärmtes Phtalsäureanhydrid (KUHARA). — Sechsseitige Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 226—227° (MICHAEL, *B.* 10, 579); 228—229° (BIEDERMANN, *B.* 10, 1166); 238° (COHN, *A.* 205, 301). Sublimirt in Blättchen. Fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in kochendem Eisessig. Geht durch Stehen mit koncentrirtem NH_3 in Phtalamid über. Giebt beim Glühen mit Kalkhydrat Benzonitril. $C_8H_4O_2.NH = C_6H_5.CN + CO_2$. Liefert, beim Erhitzen mit m-Amidobenzoësäure, m-Phtalimidobenzoësäure. Wird durch Sn + HCl in Phtalimidin C_8H_7NO (S. 991) umgewandelt. Wird Phtalimiddampf durch einen Wasserstoffstrom über ein stark erhitztes Gemisch von Zinkstaub und Zinkspähnen getrieben, so entsteht Phenylisochinolin $C_{15}H_{11}N$.

Salze: LANDSBERG, *A.* 215, 181. — $Na.C_8H_4NO_2$. — $K.C_8H_4O_2N$. Wird durch Fällen einer alkoholischen Phtalimidlösung mit alkoholischem Kali (1 Mol.) erhalten (COHN). Blättchen. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Wandelt sich, beim Kochen mit Wasser, in phtalaminsaures Kalium um. — $Mg.\bar{A}_2$. Pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit $MgSO_4$. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ in glänzenden Blättchen erhalten. — $Hg.\bar{A}_2$ (über H_2SO_4 getrocknet). Pulveriger Niederschlag. — $Ag.\bar{A} + {}^1/_2H_2O$. Käsiger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$. Ziemlich schwer löslich in wässerigem Ammoniak (vgl. LAURENT, *J.* 1847/48, 590). Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf das entwässerte Silbersalz entstehen AgJ, Phtalimid und eine kleine Menge eines bei 92—94° schmelzenden Körpers $C_{10}H_{13}NO_4$ der aus Alkohol in Tafeln krystallisirt.

Methylphtalimid $C_9H_7NO_2 = C_8H_4O_2.N.CH_3$. *Bildung.* Aus Phtalimidkalium und

Methyljodid bei 150° (GRAEBE, PICTET, *B.* 17, 1174). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 132°. Sublimirt in Blättchen. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Sn + HCl die Base C_9H_9NO.

Base $C_9H_9NO = C_6H_4\langle{CH_2.NH \atop CO.CH_2}$ (?). *Bildung.* Bei längerem Erwärmen von Methylphtalimid mit Zinn und Salzsäure (GRAEBE, PICTET, *B.* 17, 1174). — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 120°; Siedep.: 300°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und $CHCl_3$. — Das Hydrochlorid ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. — Das Goldsalz schmilzt bei 195—196°.

Aethylphtalimid $C_{10}H_9NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Destillation einer Lösung von Phtalsäureanhydrid in wässerigem Aethylamin (MICHAEL, *B.* 10, 1645). Aus Phtalimidkalium und Aethyljodid bei 150° (GRAEBE, PICTET, *B.* 17, 1174). — Zolllange Nadeln. Schmelzp.: 78—79° (M.); Siedep.: 276—278° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 171).

Bromäthylphtalimid $C_{10}H_8BrNO_2 = C_8H_4O_2.N.CH_2.CH_2Br$. *Bildung.* Entsteht, neben Aethylendiphtalimid, aus Aethylenbromid und Phtalimidkalium. Ist in Alkohol löslicher als jenes (GABRIEL, *B.* 20, 2226). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 82—83,5°.

Tribromäthylphtalimid $C_{10}H_6Br_3NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_2H_2Br_3$ (?). *Bildung.* Durch Erhitzen von Aethylphtalimid mit überschüssigem Brom auf 130—140° (MICHAEL). — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 186—189°. Unlöslich in heifsem Wasser, löslich in kochendem Alkohol. Beim Kochen mit Kalilauge wird KBr gebildet.

Butylphtalimid $C_{12}H_{13}NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_4H_9$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation des Kupfersalzes der Phtalylamidocapronsäure $C_8H_4O_2:N.CH(C_4H_9).CO_2H$ (REESE, *A.* 242, 16). — Glänzende, dünne Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Alkohol.

Allylphtalimid $C_{11}H_9NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_3H_5$. Tafeln. Schmelzp.: 70—71° (W., K.).

Phtalanil (Phenylphtalimid) $C_{14}H_9NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Destilliren gleicher Moleküle Phtalsäure und Anilin (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1847/48, 605; DÖBNER, *A.* 210, 267). Beim Erhitzen von Phtalimid mit Anilin (PIUTTI, *B.* 16, 1323). $C_8H_4O_2.NH + C_6H_5.NH_2 = C_{14}H_9NO_2 + NH_3$. Bei mehrtägigem Stehen einer wässerigen Lösung von saurem phtalsaurem Anilin (MICHAEL, PALMER, *Am.* 9, 202). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 203° (L., G.); 205° (D.). Sublimirbar. Unlöslich in Wasser. Geht beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak in Phtalsäure über. — Trockenes Ammoniak ist selbst bei höherer Temperatur ohne Wirkung auf Phtalanil. Liefert beim Erhitzen mit Amidobenzoësäure m-Phtalimidobenzoësäure.

p-Chlorphtalanil $C_{14}H_8ClNO_2 = C_8H_4O_2.N.C_6H_4Cl$. *Bildung.* Durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit p-Chloranilin (GABRIEL, *B.* 11, 2260). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 194—195°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig, weniger leicht in Aether.

p-Bromphtalanil $C_8H_4O_2.N.C_6H_4Br$. Feine, flache Nadeln und Schuppen. Schmelzp.: 203—204° (GABRIEL). Leicht löslich in Benzol, ziemlich in Eisessig, weniger gut in Aether.

p-Jodphtalanil $C_8H_4O_2.N.C_6H_4J$. Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 227—228° (GABRIEL). Leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol oder Aether.

m-Nitrophtalanil $C_{14}H_8N_2O_4 = C_8H_4O_2.N.C_6H_4(NO_2)$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 242—243° (GABRIEL). Wenig löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol.

Diphenylphtalimid $C_6H_4\langle{C(N.C_6H_5) \atop CO}\rangle N(C_6H_5)$ s. S. 995.

Benzylphtalimid $C_{15}H_{11}NO_2 = C_8H_4O_2.N.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Aus Phtalimidkalium und Benzylchlorid bei 180° (GABRIEL, *B.* 20, 2227). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 115—116°. Wird von rauchender Salzsäure bei 200° in Benzylamin und Phtalsäure zerlegt.

Nitrobenzylphtalimid $C_{15}H_{10}N_2O_4 = C_8H_4O_2.N.CH_2.C_6H_4(NO_2)$. a. o-Nitroderivat. *Bildung.* Man erhitzt 34 g Phtalimidkalium mit 31,5 g o-Nitrobenzylchlorid erst $^1/_2$ Stunde lang auf 100° und dann (innerhalb von 2 Stunden) von 100° auf 130° (GABRIEL, *B.* 20, 2227). Man wäscht das Produkt mit warmem, natronhaltigem Wasser und dann mit Alkohol. — Glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 217,5—219°. Schwer löslich in siedendem Eisessig und noch schwerer in siedendem Alkohol.

Acetylphtalimid $C_{10}H_7NO_3 = C_8H_4O_2.N.C_2H_3O$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Phtalimid mit Essigsäureanhydrid (ASCHAN, *B.* 19, 1400). — Oktaëder (aus Benzol oder kaltem Alkohol). Schmelzp.: 132—135°. Unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Eisessig, unlöslich in Ligroïn. Schwer löslich in Aether, sehr löslich in kochendem Eisessig oder Benzol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol und beim Behandeln mit kalten Alkalien in Essigsäure und Phtalimid.

b. m-Nitroderivat. *Bildung.* Aus 2 Thln. Phtalimidkalium und 1,7 Thln. m-Nitrobenzylchlorid bei 120° (GABRIEL, HENDESS, *B.* 20, 2869). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 155°.

o-Cyanbenzylphtalimid $C_{16}H_{10}N_2O_2 = C_8H_4O_2.N.CH_2.C_6H_4.CN$. *Bildung.* Aus 7 g o-Cyanbenzylchlorid und 9 g Phtalimidkalium bei 100—120° (GABRIEL, *B.* 20, 2231). — Große Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 181—182°. Wird von rauchender Salzsäure in Phtalsäure und Cyanbenzylamin zerlegt.

Tolylphtalimide $C_{15}H_{11}NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_6H_4.CH_3$. a. o-Verbindung. *Bildung.* Aus o-Toluidin und Phtalsäureanhydrid (PIUTTI, *A.* 227, 206). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 179° (P.); 182° (FRÖHLICH, *B.* 17, 2679; KUHARA, *Am.* 9, 52). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heißem Eisessig. Beim Nitriren von o-Tolylphtalimid entstehen zwei Mononitroderivate, aus denen, durch Erhitzen mit alkoholischen Ammoniak auf 100°, o-Nitro-o-Toluidin (Schmelzp.: 90—91°) und p-Nitro-o-Toluidin (Schmelzp.: 109°) hervorgehen.

b. m-Verbindung. *Bildung.* Kleine Nadeln. Schmelzp.: 153° (FRÖHLICH, *B.* 17, 2679). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heißem Eisessig.

c. p-Verbindung. *Darstellung.* Durch Destillation gleicher Moleküle Phtalsäure und p-Toluidin (MICHAEL, *B.* 10, 579). — Nadeln. Sublimirbar. Schmelzp.: 201—202° (PIUTTI, *B.* 16, 1320); 204° (FRÖHLICH, *B.* 17, 2679). Unlöslich in heißem Wasser oder kaltem Alkohol, wenig löslich in heißem Alkohol. Wird von $KMnO_4$ zu Phtalyl-p-Amidobenzoësäure oxydirt.

Phtalmesidil $C_{17}H_{15}NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_6H_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Durch Kochen von Mesidin mit Phtalsäureanhydrid (EISENBERG, *B.* 15, 1017). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Zerfällt bei der Destillation in Mesidin und Phtalsäureanhydrid.

Phtalnitromesidil $C_{17}H_{14}N_2O_4 = C_8H_4O_2.N.C_9H_{10}(NO_2)$. *Bildung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Phtalmesidil mit rauchender Salpetersäure (E.). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 210°. Leicht löslich in Eisessig und in warmem Alkohol. Wird von alkoholischem Kali in Nitromesidin und Phtalsäure zerlegt.

Phtaldinitromesidil $C_{17}H_{13}N_3O_6 = C_8H_4O_2.N.C_9H_9(NO_2)_2$. *Bildung.* Durch Versetzen einer Lösung von Phtalmesidil in rauchender Salpetersäure mit Vitriolöl (EISENBERG). — Baumförmig verzweigte Krystalle oder lange Spieße (aus Eisessig). Schmelzp.: 242°. Löslich in Alkohol und Eisessig.

Phtalpseudocumidid $C_{17}H_{15}NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_6H_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Kochen gleicher Gewichtsmengen Phtalsäureanhydrid und Pseudocumidin (FRÖHLICH, *B.* 17, 1802). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 148°. Destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in CS_2, $CHCl_3$, Benzol und in warmem Eisessig. Liefert mit Benzoylchlorid das Amidoketon $C_8H_4O_2.N.C_6H(CH_3)_3.CO.C_6H_5$.

Phtalisocymidid $C_{18}H_{17}NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_{10}H_{13}$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit m-Isocymidin (KELBE, WARTH, *A.* 221, 169). — Warzenförmig vereinigte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol und Aether.

Phtalnitroisocymidid $C_{18}H_{16}N_2O_4 = C_8H_4O_2.N.C_{10}H_{12}(NO_2)$. *Bildung.* Durch Eintragen von Phtalisocymidid in abgekühlte, rauchende Salpetersäure (KELBE, WARTH). — Gelbliche, kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 167°. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180°, in Nitroisocymidin und Phtalsäure.

Naphtylphtalimide $C_{18}H_{11}NO_2 = C_8H_4O_2.N.C_{10}H_7$. a. α-Derivat. *Bildung.* Durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit α-Naphtylamin (PIUTTI, *G.* 15, 480; vgl. VANNI, *G.* 15, 346). Man krystallisirt das Produkt aus einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol um. — Silberglänzende Prismen oder rektanguläre Tafeln. Schmelzp.: 180 bis 181° (P.). Wenig löslich in Alkohol und Aether, mäßig löslich in Benzol, sehr leicht in $CHCl_3$.

b. β-Derivat. *Bildung.* Aus Phtalsäureanhydrid und β-Naphtylamin (PIUTTI, *G.* 15, 480). — Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 216°.

Aethylendiphtalimid $C_{18}H_{12}N_2O_4 = [C_8H_4O_2.N]_2.C_2H_4$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 200° von 10 g Phtalimidkalium mit 12 g Aethylenbromid (GABRIEL, *B.* 20, 2225). — Lange, glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 232°. Wird von rauchender Salzsäure bei 200° glatt zerlegt in Aethylendiamin und Phtalsäure.

Verbindung $C_9H_9N_3O_3 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C(NH_2):NH$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Guanidinrhodanid mit $C_2H_5O.Na$ und dann mit Phtalsäureanhydrid (MICHAEL, *Am.* 9, 220). — Lange Prismen. Schmelzp.: 202°.

Phtalamid $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Bei 1—2stündigem Stehen von Phtalimid mit konc. NH_3 (ASCHAN, *A.* 19, 1399). — Mikroskopische Rhomboëder. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, in NH_3 und Phtalimid. Schmilzt, bei langsamem Erhitzen, bei 219—220° unter Entwickelung von NH_3 (BÜLOW, *A.* 236, 188).

Diäthyldiphenylphtalamid (Aethylanilphtaleïn) $C_{24}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4[CO.N(C_2H_5,C_6H_5)]_2$ oder $\begin{matrix} C_6H_4.C(N.C_2H_5,C_6H_5)_2 \\ CO\,.\,O \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von äthylphenylphtalaminsaurem Aethylanilin oberhalb 200° (PIUTTI, *A.* 227, 187). — Glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 140,5—141,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol, in Aether und Benzol. Unlöslich in wässeriger Kalilauge, löslich in alkoholischer Kalilauge. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Wird durch Schmelzen mit Kali in Aethylanilin und Phtalsäure gespalten.

Tetraphenylphtalamid (Di-Diphenylphtalamid, Diphenylaminphtaleïn) $C_{32}H_{24}N_2O_2 = C_6H_4[CO.N(C_6H_5)_2]_2 = \begin{matrix} C_6H_4C[N(C_6H_5)_2]_2 \\ CO\,.\,O \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Aus Phtalylchlorid und Diphenylamin (LELLMANN, *B.* 15, 830). Beim Kochen von (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid mit (2 Mol.) Diphenylamin (PIUTTI, *A.* 227, 192). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol); grofse Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 238—238,5° (P.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Benzol und in heifsem Aether. Wird durch höchst konc. Kalilauge, beim Kochen, verseift. Liefert mit PCl_5 ein Chlorid $C_8H_4Cl_4[N(C_6H_5)_2]_2$ (?), aus welchem, durch Wasser, eine Verbindung $C_{32}H_{16}Cl_2O_7[N(C_6H_5)_2]_8$ (?) abgeschieden wird (PIUTTI, *G.* 14, 470).

Diäthylditolylphtalamid (Aethyltoluidinphtaleïn) $C_{26}H_{28}N_2O_2 = C_6H_4[CO.N(C_2H_5,C_7H_7)]_2 = \begin{matrix} C_6H_4.C[N(C_2H_5,C_7H_7)]_2 \\ CO\,.\,O \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Phtalsäureanhydrid mit o-Aethyltoluidin (PIUTTI, *A.* 227, 188). — Amorph. Schmilzt bei niederer Temperatur.

Phtalpseudocumidamid $C_{17}H_{18}N_2O_2 = NH_2.CO.C_6H_4.CO.NH.C_6H_2(CH_3)_3$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heifsgesättigten, alkokolischen Lösung von Phtalpseudocumidid mit NH_3 (FRÖHLICH, *B.* 17, 1807). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Aeufserst schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Liefert mit alkoholischem Kali Phtalpseudocumidsäure.

Phtalpseudocumidmethylamid $C_{18}H_{20}N_2O_2 = NH(CH_3).CO.C_6H_4.CO.NH.C_9H_{11}$. *Bildung.* Aus Phtalpseudocumidid und $NH_2(CH_3)$ (FRÖHLICH, *B.* 17, 1808). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 215°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

Phtalallylamidpseudocumid $C_{20}H_{22}N_2O_2 = NH(C_3H_5).C_8H_4O_2.NH.C_9H_{11}$. *Bildung.* Aus Phtalpseudocumidid und Allylamin (FRÖHLICH, *B.* 17, 1808). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 179°.

Phtalureïd $C_9H_6N_2O_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO.NH \\ CO.NH \end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phtalursäure (s. S. 1150) mit $POCl_3$ (PIUTTI, *A.* 214, 23). Man giefst das Produkt in Aether und krystallisirt es aus Wasser um. — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 185—190°, dabei Phtalimid und Cyanursäure bildend. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — $Ag.C_9H_5N_2O_3$. Wird in feinen, langen Nadeln erhalten durch Versetzen einer heifsen, wässerigen Phtalureïdlösung mit ammoniakalischer Silberlösung.

Diphtalsuccinanilid $C_{30}H_{24}N_2O_4$. *Bildung.* Man erhitzt 3 Thle. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Bernsteinsäure und 1 Thl. Natriumacetat 1 Stunde lang auf 240 bis 250°, kocht das Produkt erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und löst es hierauf in kochendem Anilin. Man lässt erkalten, filtrirt, destillirt das Filtrat mit Wasser und wäscht den nicht flüchtigen Rückstand mit Alkohol (ROSER, *B.* 18, 3123). — Krystallpulver (aus Alkohol); Prismen (aus Anilin). Schmilzt bei 267° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heifsem Alkohol, leicht in Nitrobenzol und Anilin. Löst sich leicht in alkoholischem Kali und wird daraus durch CO_2 gefällt. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Geht beim Kochen mit koncentrirter Salzsäure in Diphtalsuccindehydranilid über.

Diphtalsuccindehydranilid $C_{30}H_{20}N_2O_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Diphtalsuccinanilid mit Eisessig und koncentrirter Salzsäure (ROSER, *B.* 18, 3123). — Kleine, gelbe Prismen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 280°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Eisessig. Zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischem Kali.

Phtalylderivate von Amidophenolen und Amidosäuren.

Oxyphtalanilsäure $C_{14}H_{11}NO_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.OH$. a. o-Derivat. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Oxyphtalanil (s. u.) mit Soda (LADENBURG, *B.* 9, 1528). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 223°. — $Na.C_{14}H_{10}NO_4$. Nadeln; leicht löslich in Wasser.

b. p-Derivat. *Bildung.* Aus p-Oxyphtalanil und Kalilauge (PIUTTI, *G.* 16, 252). — Schmilzt bei 289°, dabei in p-Oxyphtalanil übergehend.

Oxyphtalanil (Oxyphenylphtalimid) $C_{14}H_9NO_3 = C_6H_4.C_2O_2.N.C_6H_4.OH$. a. o-Derivat. *Bildung.* Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit o-Amidophenol auf 220° (LADENBURG, *B.* 9, 1528). — Prismen. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in heifsem Alkohol oder Toluol. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Benzenylamidophenol $C_6H_5.C\langle{N \atop O}\rangle C_6H_4$. Wandelt sich beim Erwärmen mit Sodalösung, in Oxyphtalanilsäure $C_{14}H_{11}NO_4$ um.

b. p-Derivat. *Bildung.* Aus Phtalsäureanhydrid und p-Amidophenol (PIUTTI, *G.* 16, 252). — Glänzende Tafeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 287—288°. Wenig löslich in NH_3; löst sich leicht in Kalilauge, dabei in Oxyphtalanilsäure übergehend. Liefert mit H_2SO_4 eine Sulfonsäure. Wird durch Kochen mit Anilin nicht verändert.

Acetat $C_{16}H_{11}NO_4 = C_8H_4O_2.N.C_6H_4.OC_2H_3O$. *Bildung.* Aus p-Oxyphtalanil und Essigsäureanhydrid (PIUTTI, *G.* 16, 252). — Nadeln. Schmelzp.: 238,5°.

Trinitrooxyphtalanil $C_{14}H_6N_4O_9 = C_8H_4O_2.N.C_6H(NO_2)_3.OH$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Oxyphtalanil mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (PIUTTI, *G.* 16, 253). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 210°.

Acetat $C_{16}H_8N_4O_{10} = C_8H_4O_2.N.C_6H(NO_2)_3.O.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Trinitro-p-Oxyphtalanil und Essigsäureanhydrid (PIUTTI). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 176—177°.

Pikramintriphtalylsäure $C_{30}H_{21}N_3O_{10} = OH.C_6H_2(NH.CO.C_6H_4.CO_2H)_3$. *Bildung.* Beim Auflösen von Triphtalylpikramid $C_{30}H_{15}N_3O_7$ (s. u.) in Kalilauge (PIUTTI, *G.* 16, 254). Man fällt die Lösung durch HCl. — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°, dabei theilweise in Triphtalylpikramid und Phtalsäureanhydrid zerfallend.

Triphtalylpikramid $C_{30}H_{15}N_3O_7 = OH.C_6H_2(N.C_2O_2.C_6H_4)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von salzsaurem Triamidophenol mit Phtalsäureanhydrid (PIUTTI, *G*, 16, 253). — Krystallisirt. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Kalilauge, dabei in Pikramintriphtalylsäure übergehend. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Löst sich in konc. HNO_3, dabei in Phtalimid und Diphtalyldiamidochinon zerfallend. Mit NH_3 oder Anilin entstehen Phtalimid, resp. Phenylphtalimid und Triamidophenol.

Phtalamidothiophenol $C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle C.C_6H_4C\langle{N \atop S}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. salzsaurem o-Amidothiophenol mit 1,3 Thln. Phtalylchlorid (HOFMANN, *B.* 13, 1233). — Dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in Alkohol und Aether. — Das ziemlich schwerlösliche salzsaure Salz wird durch Wasser zersetzt.

Diphtalyldiamidohydrochinon $C_{22}H_{12}N_2O_6 = (OH)_2.C_6H_2(N.C_8H_4O_2)_2$ (OH : N : OH : N = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Beim Einleiten von H_2S in eine Lösung von Diphtalyldiamidochinon $(N.C_8H_4O_2)_2.C_6H_2.O_2$ in wässeriger Essigsäure (PIUTTI, *G.* 16, 254). — Kleine, glänzende Prismen. Schmilzt nicht bei 310°. Löslich in kochendem Alkohol.

Glycinphtaloylsäure $C_{10}H_9NO_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von Phtalylglycin in eine heifse Natronlauge bis zu neutraler Reaktion (REESE, *A.* 242, 6). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. — $Na_2.C_{10}H_7NO_5$ (bei 110°). Amorph. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend. Löst sich etwas in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Tafeln oder flachen Oktaëdern.

Phtalylglycin (Phtalylamidoessigsäure) $C_{10}H_7NO_4 = C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Glycin in 2 Thle. geschmolzenes Phtalsäureanhydrid (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 27, 418; REESE, *A.* 242, 1). $NH_2.CH_2.CO_2H + C_6H_4(CO)_2O = C_{10}H_7NO_4 + H_2O$. — Lange, diamantglänzende Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 191—192°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Destillirt zum gröfsten Theil unzersetzt. Zerfällt, nur bei längerem Kochen mit starken Mineralsäuren, in Glycin und Phtalsäure. Dagegen bewirkt Natronlauge, schon in der Kälte, Umwandlung in Glycinphtaloylsäure $C_{10}H_9NO_5$. Bei der trockenen Destillation des Kupfersalzes entweicht Phtalimid. — $NH_4.C_{10}H_6NO_4$. Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 205—206° (R.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Na.\bar{A}$

+ H_2O. Prismen. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Vermischt man eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit C_2H_5ONa, so fällt das Salz in wasserfreien, silberglänzenden, dünnen Täfelchen aus (R.). — Ca.Ā$_2$ + 2H_2O. Sehr dünne, flache Prismen (D.). — Cu.Ā$_2$ + 3H_2O. Wird durch Fällen, in der Kälte, in licht himmelblauen, seideglänzenden, mikroskopischen Prismen erhalten (D.). Mischt man siedende Lösungen des Natriumsalzes und $CuSO_4$, so fällt das Salz in wasserfreien, grünen, länglichen, sechsseitigen Tafeln aus (R.). — Ag.Ā. Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend (R.). Löst sich etwas in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in Prismen. — $Pt(NH_3.C_{10}H_6NO_4)_2$. Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_{12}H_{11}NO_4 = C_{10}H_6NO_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (Reese, *A.* 242, 5). — Nadeln. Schmelzp.: 104—105°. Destillirt unzersetzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aether, $CHCl_3$ und in heifsem Alkohol. Wird durch heifses Wasser leicht verseift.

Leucinphtaloylsäure $C_{14}H_{17}NO_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.CH(C_4H_9).CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Phtalylamidocapronsäure in heifser Natronlauge, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist (Reese, *A.* 242, 17). Man fällt die Lösung durch HCl. — Die Säure, aus aktiver Phtalylamidocapronsäure bereitet, krystallisirt aus Aether. Sie schmilzt bei 130—132°, dabei in H_2O und a-Phtalylamidocapronsäure zerfallend. Unlöslich in $CHCl_3$ und Ligroïn, löslich in Alkohol und Aether. Wird von heifsem Wasser in Phtalsäure und Leucin gespalten. — $Na_2.C_{14}H_{15}NO_5$. Amorph. Unlöslich in Alkohol. — K_2.Ā. Sehr feine Nädelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.Ā. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Pt.2NH_3.C_{14}H_{15}NO_5$. Feine Nadeln oder rhombische Täfelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn.

Die mit inaktiver Phtalylamidocapronsäure bereitete Säure verhält sich ganz wie jene aus aktiver Phtalylamidocapronsäure, nur schmilzt sie bei 152—153°, dabei in H_2O und i-Phtalylamidocapronsäure zerfallend. — Das Kaliumsalz wird aus koncentrirter, wässeriger Lösung, durch Alkohol, in grofsen verfilzten Nadeln gefällt, was bei dem Salze der a-Säure nicht gelingt. — Ag_2.Ā. Flockiger Niederschlag.

Phtalylamidocapronsäure $C_{14}H_{15}NO_4 = C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle N.CH(CO_2H).C_3H_6.CH_3$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 9 Thln. Leucin in 10 Thle. geschmolzenes Phtalsäureanhydrid (Reese, *A.* 242, 9). Sowie kein Wasser mehr entweicht, lässt man erkalten, kocht die Masse mit Aether aus, kühlt die ätherische Lösung im Kältegemisch ab und fällt die filtrirte Lösung durch Ligroïn. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 115 bis 116°. Unlöslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Ligroïn; leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Die (aus rechtsdrehendem Leucin dargestellte) Phtalylamidocapronsäure (a-Säure) ist linksdrehend; für eine Lösung von 5 g in 100 ccm absolutem Alkohol ist bei t° = 22° $[\alpha]_D = -21,87°$. Unterwirft man die linksdrehende Säure der Destillation, so geht inaktive („i-Säure") Phtalylamidocapronsäure über. Diese krystallisirt aus Aether in dicken Prismen. Schmelzp.: 142°. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, $CHCl_3$ und Ligroïn; sie löst sich sehr leicht in heifsem Alkohol und Aether. — Wird von konc. HCl bei 150° zerlegt in Phtalsäure und Leucin. Löst sich in kochender Natronlauge unter Bildung von Leucinphtaloylsäure; bei längerem Kochen mit Alkalien erfolgt aber Spaltung in Leucin und Phtalsäure. Bei der trockenen Destillation des Kupfersalzes entweicht Butylphtalimid $C_8H_4O_2.N.C_4H_9$. — a-$NH_4.C_{14}H_{14}NO_4$. Feine Nädelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 160—165°. Sehr leicht löslich in Wasser. — a-Cu.Ā$_2$. Grünes, amorphes Pulver. Schmelzp.: 135—140°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Pt(2NH_3.C_{14}H_{14}NO_4)_2 + 3H_2O$. Das mit aktiver Säure bereitete Salz bildet spiefsförmige Blättchen, unlöslich in Alkohol. Das mit inaktiver Säure bereitete Salz gleicht jenem der aktiven Säure, hält aber $3^1/_2H_2O$ und ist in kaltem Wasser schwerer löslich.

Phtalylasparaginsäure $C_{12}H_9NO_6 = C_8H_4O_2.N.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Asparaginsäure und Phtalsäureanhydrid bei 150° (Piutti, *G.* 16, 2). — *Darstellung.* Man erhitzt 13 g salzsaures Asparagin mit 124 g Phtalsäureanhydrid auf 135° und krystallisirt das Produkt aus viel Wasser um. — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 225°. Liefert beim Kochen mit Anilin: Asparaginsäure, Phenylphtalimid und Phtalylasparaginphenylimid. Wird bei 225—230° zersetzt unter Abspaltung von Phtalimid. Die trockene Säure absorbirt 4 Mol. Ammoniakgas; das gebildete Ammoniaksalz verliert im Luftstrome 1 Mol. NH_3 und bei 100° noch ein zweites Mol. NH_3; bei 150° wird viel Phtalimid gebildet. Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung von Phtalylasparaginsäureester wird bald Phtalimid gefällt. — $Ba.C_{12}H_7NO_6$ (bei 100°). Krystallkrusten. — $Cu.C_{12}H_7NO_6 + 4H_2O$. Kleine, himmelblaue, glänzende Prismen.

Phtalylasparaginphenylimid $C_{18}H_{12}N_2O_4 = C_8H_4O_2:N.\overset{CH_2.CO}{CH.CO}{>}N.C_6H_5$. *Bildung.* Beim Kochen von Phtalylasparaginsäure mit Anilin (PIUTTI, *G.* 16, 7). Man wäscht das Produkt mit Benzol. — Kleine, glänzende Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 263—264°. Kaum löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verliert, bei starkem Erhitzen, Phtalimid. Beim Erhiten mit m-Amidobenzoësäure auf 200° wird Phtalylasparaginamidobenzoësäure gebildet.

Phtalyldiphenylasparagin $C_{24}H_{18}N_2O_5 = C_8H_4O_2:N.\overset{CH_2.CO.N(C_6H_5)_2}{CH.CO_2H} = C_8H_4O_2:N.\overset{CH_2.CO_2H}{CH.CO.N(C_6H_5)_2}$. *Bildung.* Entsteht in drei isomeren Modifikationen beim Erhitzen von Phtalylasparaginsäure mit Diphenylamin (PIUTTI, *B. G.* 16, 10). — *Darstellung.* Man trägt allmählich 10 g Phtalylasparaginsäure in 30 g, auf 190—200° erhitztes Diphenylamin ein, erhitzt das Gemenge dann noch 1 Stunde lang auf 180°, löst es hierauf in der kleinsten Menge Alkohol und giebt 8 g NH_3, gelöst in 300 g H_2O, hinzu. Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, schüttelt um, lässt erkalten und filtrirt. Der Rückstand wird so oft mit heifsem Wasser ausgezogen, als die Auszüge noch durch HCl getrübt werden. Dann vereinigt man die wässerigen Lösungen, koncentrirt sie, übersättigt sie mit NH_3 und schüttelt mit Aether aus. Die wässerigen Lösungen werden vom Aether, durch Erwärmen, befreit und dann mit verdünnter Essigsäure partiell, in zwei Portionen, gefällt. Jeder dieser beiden Niederschläge wird fraktionnirt aus Alkohol umkrystallisirt. Im ersten Niederschlage befinden sich die α- und β-Modifikation, im zweiten alle drei Modifikationen, neben einem bei 231° unter Zersetzung schmelzenden, in Alkohol unlöslichen Körper. — Alle drei Modifikationen zerfallen, beim Schmelzen mit Kali, in Phtalsäure, Asparaginsäure und Diphenylamin. Alle drei fangen bei 170—180° an sich zu zersetzen; erhitzt man ein äquivalentes Gemisch der α- und β-Modifikation, so wird eine gewisse Menge der γ-Modifikation gebildet.

a. α-Modifikation $C_{24}H_{18}N_2O_5 + 2H_2O$. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei. Schmilzt bei 112° und nach dem Entwässern bei 178—180°. Wird von Ammoniak bei 100—130° in Phtalimid und Diphenylasparagin zerlegt. — Ag.Ā. Flockiger Niederschlag; wird durch Stehen krystallinisch.

b. β-Modifikation. Rhombische Prismen oder Tafeln. Wasserfrei. Schmelzp.: 203—204°. Liefert mit NH_3 ein beständiges Salz, das in feinen Nadeln krystallisirt und sich wenig in Alkohol löst. Wird nur durch anhaltendes Erhitzen, im Rohr, auf 180° zersetzt, unter Bildung von Phtalimid und einem amorphen, bei 160° unter Zersetzung schmelzenden Diphenylasparagin (?). — Ag.Ā. Krusten.

c. γ-Modifikation $C_{24}H_{18}N_2O_5 + H_2O$. Glänzende Rhomboëder. Verliert das Krystallwasser im Vakuum. Schmelzp.: 193—194°. Liefert mit NH_3 ein in feinen Nadeln krystallisirendes Ammoniaksalz, das sich wenig in Alkohol löst und beständig ist. Bei 160—180° bildet es aber Phtalimid. — Ag.Ā. Krystallkrusten.

Phtalyldiphenylaspartid $C_{36}H_{27}N_3O_4 = C_8H_4O_2.N.C_2H_3{<}\begin{matrix}C[N(C_6H_5)_2]_2\\ \vdots \\ CO.O\end{matrix}$. *Bildung.* Entsteht in zwei Modifikationen bei 5stündigem Erhitzen auf 185—190° von 1 Thl. Phtalylasparaginsäure mit 2 Thln. Diphenylamin (PIUTTI, *G.* 16, 19). Man wäscht das Produkt mit Aether und trennt es durch fraktionnirte Krystallisation aus Alkohol. Sie entstehen auch beim Erhitzen auf 180° eines Gemisches von zwei oder drei der isomeren Modifikationen des Phtalyldiphenylasparagins (PIUTTI). $2C_{24}H_{18}N_2O_5 = C_{36}H_{27}N_3O_4 + C_8H_4O_2.NH.C_2H_3(CO_2H)_2$ (Phtalylasparaginsäure). Erhitzt man blos eine Modifikation, für sich, auf 180°, so entsteht wesentlich die α-Modifikation. Beide Modifikationen werden von HCl bei 200° zerlegt in Phtalsäure, Diphenylamin und Asparaginsäure. Ebenso beim Kochen mit höchst koncentrirter Kalilauge. Bei 200° entwickeln beide Phtalimid, Diphenylamin und hinterlassen Diphenylaminfumarimid $C_2H_2{<}\begin{matrix}CO\\ {>}O\\ C[N(C_6H_5)_2]_2\end{matrix}$. Beim Erhitzen mit alkoholischem NH_3 auf 125° entstehen Phtalimid, Diphenylaminfumarimid und ein amorpher Körper, der sich sehr leicht in Alkohol und Benzol löst und bei 150° in NH_3 und Diphenylaminfumarimid zerfällt.

α-Modifikation. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 273°. Fast unlöslich in Aether.

β-Modifikation. Prismen. Schmelzp.: 285—286°.

Phtalyl-p-Amidobenzoësäure $C_{15}H_{11}NO_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Tolylphtalimid $C_6H_4.C_2O_2.NH(C_6H_4.CH_3)$ mit Chamä-

leonlösung (MICHAEL, *B.* 10, 579). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 275—277°. Fast unlöslich in heifsem Wasser.

o-Phtalimidobenzoësäure $C_{15}H_9NO_4 = CO_2H.C_6H_4.N.C_8H_4O_2$. a. o-Derivat. *Bildung.* Durch Schmelzen von 4 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Anthranilsäure (GABRIEL, *B.* 11, 2261). Das Reaktionsprodukt wird aus Wasser umkrystallisirt. — Breite Prismen. Schmelzp.: 217°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig. — $Ag.C_{15}H_8NO_4$. Pulverige Fällung.

b. m-Derivat. *Bildung.* Aus Phtalsäureanhydrid und m-Amidobenzoësäure (GABRIEL). Beim Erhitzen von Amidobenzoësäure mit Phtalimid oder Phtalanil (PIUTTI, *B.* 16, 1320). $NH_2.C_6H_4.CO_2H + C_6H_5.N.C_8H_4O_2 = C_{15}H_9NO_4 + C_6H_5.NH_2$. — Haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 275,5—276° (G.); 282—284° (SCHIFF, *A.* 218, 194). Löslich in heifsem Eisessig, weniger in Benzol und Aether. Zerfällt in der Hitze in Kohlensäure und Phtalimid. Wird beim Kochen mit Toluidin in Amidobenzoësäure und Tolylphtalimid zerlegt (PIUTTI, *B.* 16, 1320). $C_{15}H_9NO_4 + C_7H_7.NH_2 = C_7H_5(NH_2)O_2 + C_7H_7.NC_8H_4O_2$. Ebenso entstehen mit NH_3: Amidobenzoësäure und Phtalimid. — $Ag.C_{15}H_8NO_4$. Krystallkugeln.

Aethylester $C_{17}H_{13}NO_4 = C_8H_4O_2.N.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl; beim Erhitzen von freier Phtalamidobenzoësäure mit Phtalsäurediäthylester; entsteht, neben freier Phtalimidobenzoësäure, beim Kochen von Amidobenzoësäure mit Phtalsäureester (PELLIZZARI, *B.* 18, 216). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152°. In Benzol leichter löslich als die freie Säure.

Amid $C_{15}H_{10}N_2O_3 = NH_2.CO.C_6H_4.N.C_8H_4O_2$. *Bildung.* Beim Zusammenschmelzen von 6 Thln. Amidobenzamid mit 7 Thln. Phtalsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 218, 194). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 240—241°. Kaum löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Anilin unter Bildung von Phtalanil.

Anilid $C_{21}H_{14}N_2O_3 = NH(C_6H_5).CO.C_6H_4.N.C_8H_4O_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von m-Amidobenzanilid mit Phtalsäureanhydrid (PIUTTI, *B.* 16, 1322). $NH_2.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5) + C_8H_4O_2.O = C_{21}H_{14}N_2O_3 + H_2O$. — Warzenförmig gruppirte, kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 207—209°. Entwickelt in der Hitze Phtalanil.

Phtalylasparaginamidobenzoësäure $C_{19}H_{12}N_2O_6 = C_8H_4O_2.N.CH\left\langle\begin{matrix}CH_2.CO \\ CO\end{matrix}\right\rangle N.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus Phtalylasparaginsäure und Amidobenzoësäure bei 200° (PIUTTI, *G.* 16, 7). — Ag.Ā.

Phtalylderivate des Hydroxylamins.

Phtalylhydroxylamin $C_8H_5NO_3 = N(C_8H_4O_2).HO$. *Bildung.* Aus Phtalylchlorid und Hydroxylamin (COHN, *A.* 205, 295). Entsteht auch beim Vermischen möglichst koncentrirter Lösungen von Phtalsäureanhydrid und Hydroxylamin (LACH, *B.* 16, 1781). — *Darstellung.* Man löst salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser und setzt abwechselnd kleine Mengen Soda und Phtalylchlorid hinzu, doch so, dass die Lösung stets alkalisch reagirt. Man filtrirt das Phtalylhydroxylamin ab, versetzt das Filtrat mit HCl bis fast zum Verschwinden der rothen Farbe und erhält dadurch noch etwas Phtalylhydroxylamin. Das zuerst abfiltrirte Phtalylhydroxylamin reinigt man durch Lösen in kalter, koncentrirter Sodalösung und Fällen der Lösung mit HCl (COHN). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Etwas löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether, CS_2, Benzol. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rother Farbe; verhält sich wie eine Säure. Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Phtalsäureanhydrid. Beim Kochen mit Alkohol und 1 Molekül Kali tritt Spaltung in CO_2 und o-Amidobenzoësäure ein. $C_8H_4O_2.NHO + H_2O = CO_2 + NH_2.C_7H_5O_2$. Beim Erwärmen mit Alkohol und 2 Mol. KOH wird Hydroxylphtalaminsäure gebildet. Mit wässerigem Kali entsteht keine o-Amidobenzoësäure; kocht man mit möglichst koncentrirtem, wässerigem Kali, so werden nur Hydroxylamin und Phtalsäure gebildet. — Die Salze des Phtalylhydroxylamins sind lebhaft gefärbt. — $Na.C_8H_4NO_3$. Rothes, amorphes Pulver. — K.Ā. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Phtalylhydroxylamin mit der theoretischen Menge alkoholischen Kalis. — Roth; in Alkohol nicht ganz unlöslich. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser. — $4Ba(C_8H_4NO_3)_2 + BaCl_2$. Hellroth. — $Pb(C_8H_4NO_3)_2 + OH.Pb.C_8H_4NO_3 + 3H_2O$. Hellrother Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleinitrat. — $Ag.C_8H_4NO_3$. Dunkelrother, voluminöser Niederschlag.

Hydroxylphtalaminsäure $C_8H_7NO_4 = N(C_8H_4O_2.OH)H_2O$. *Darstellung.* Man erwärmt kurze Zeit Phtalylhydroxylmin mit Alkohol und 2 Mol. Kali (COHN, *A.* 205, 306). — Die freie Säure ist nur in Lösung bekannt. Sie reagirt sauer und giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Beim Stehen der Lösung, rascher durch Erwärmen auf 45°, wird Phtalylhydroxylamin abgeschieden. — $K.C_8H_6NO_4$. Gelbliche Krystalle (aus

Wasser). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Giebt mit Bleiacetat einen weifsen Niederschlag $Pb.C_8H_5NO_4$.

Aethylphtalylhydroxylamin $C_{10}H_9NO_3 = N(C_8H_4O_2)(C_2H_5)O$. *Darstellung.* Aus Phtalylhydroxylaminsilber und Aethyljodid in der Kälte und im Dunkeln (COHN, *A.* 205, 300). — Lange, trimetrische (HENNINGES, *J.* 1882, 545) Krystalle. Schmelzp.: 103—104°. Destillirt fast unzersetzt bei etwa 270°. Löslich in Aether, unlöslich in Soda.

Phtalimidoxim $C_6H_4\langle{}^{C(N.OH)}_{CO}\rangle NH$ s. S. 782.

Benzenylazoximbenzenyl-o-Carbonsäure $C_{15}H_{10}N_2O_3 = C_6H_5.C\langle{}^{N.O}_{N}\rangle C.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzenylamidoxim (S. 765) (SCHULZ, *B.* 18, 2463). $C_6H_5.C(NH_2)N.OH + C_8H_4O_3 = C_{15}H_{10}N_2O_3 + H_2O$. Man löst das Produkt in Alkohol, setzt verdünnte Natronlauge hinzu und fällt die filtrirte Lösung mit HCl. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, ziemlich leicht in Benzol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 100°). Krystallinische Masse. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Blättchen. — $C_{15}H_9N_2O_3.Pb.OH$. Körniger Niederschlag. — $Cu.\bar{A}_2$. Blaugrüner Niederschlag. — $Ag.\bar{A}$. Krystallpulver.

Aethylester $C_{17}H_{14}N_2O_3 = C_{15}H_9N_2O_3.C_2H_5$. Gelbes Oel. Nicht destillirbar (SCH.).

Amid $C_{15}H_{11}N_3O_2 = C_{15}H_9N_2O_2.NH_2$. *Bildung.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei 200° (SCHULZ, *B.* 18, 2467). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 160°.

Reduktionsprodukt der Phtalsäure.

Diphtalyl $C_{16}H_8O_4 = C_6H_4\langle{}^{C=\!=\!=C}_{COO.OCO}\rangle C_6H_4$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Phtalylchlorid mit staubförmigem Silber auf 150° (ADOR, *A.* 164, 230). Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub auf 130—140° (WISLICENUS, *B.* 17, 2182). Entsteht, neben Phtalid $C_8H_6O_2$, Hydrodiphtalyl $C_{16}H_{10}O_4$ und dem Anhydrid der Hydroxydiphtalylsäure $C_{16}H_{14}O_5$, beim Eintragen von 300 g Zinkstaub in eine Lösung von 200 g Phtalsäureanhydrid in 1 kg Eisessig (WISLICENUS, *B.* 17, 2179). Bei 8—10 stündigem Erhitzen auf 280—290° von 2 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Phtalid und ½ Thl. wasserfreiem Natriumacetat (GRAEBE, GUYE, *A.* 233, 241; GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 220). $C_6H_4(CO)_2O + C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O = C_{16}H_8O_4 + H_2O$. Entsteht leichter durch Erhitzen von Phtalid mit Thiophtalsäureanhydrid auf 216—218° (GRÄBE, GUYE). — *Darstellung.* Man reducirt Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Eisessig bei 100°, filtrirt siedendheifs und krystallisirt das beim Erkalten sich ausscheidende Diphtalyl aus siedendem Eisessig um. Der ungelöste Zinkstaub wird mit HCl behandelt, um noch beigemengtes Diphtalyl auszuziehen (WISLICENUS). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 334—335°; Dampfdichte = 8,9 (ber. = 9,2) (GRAEBE, SCHMALZIGAUG, *A.* 228, 130). Sublimirt in Nadeln. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether, wenig in $CHCl_3$, CS_2, Toluol. Ziemlich löslich in siedendem Eisessig, fast unlöslich in kaltem. Ziemlich löslich in Vitriolöl und in heifsem Phenol. Beim Sublimiren im Luftstrome zerfällt ein Theil in Phtalsäureanhydrid und andere Körper. Geht beim Erwärmen mit Kalilauge in Diphtalylaldehydsäure $C_{16}H_{10}O_5$ über. Wird von Salpeterschwefelsäure zu Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$ oxydirt. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Mit PCl_5 entsteht bei 160° Diphtalylchlorid $C_{16}H_8Cl_2O_4$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor wird eine Säure $C_{16}H_{14}O_4$ gebildet (GRAEBE, *B.* 8, 1055). Liefert, beim Behandeln mit Zinkstaub und Kalilauge, Hydrodiphtalyllaktonsäure $C_{16}H_{12}O_4$.

Bromid $C_{16}H_8O_4.Br_2$. Mikroskopische Tafeln (aus $CHCl_3$) (GRAEBE, SCHMALZIGAUG, *A.* 228, 131). Rhomboïdal-oblique Krystalle (SORET). Fangt bei 225° zu schmelzen an. 1 Thl. löst sich in 60 Thln. kaltem $CHCl_3$ und in 30 Thln. warmem Chloroform. Unlöslich in Alkohol und CS_2. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Diphtalylsäure.

Diphtalylchlorid $C_{16}H_8Cl_2O_4 = C_6H_4\langle{}^{CCl-\!-CCl}_{CO.O.O.CO}\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Aus Diphtalyl und 1—2 Mol. PCl_5 bei 160° (ADOR, *A.* 164, 245; GRAEBE, SCHMALZIGAUG, *A.* 228, 133). Aus Diphtalyllaktonsäure $C_{16}H_{10}O_5$ und 2—3 Mol. PCl_5 (GR., SCHM.). Man giefst das Produkt in Wasser, schüttelt mit $CHCl_3$ aus und fällt die Chloroformlösung durch Alkohol. — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 245°. Unlöslich in Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali leicht in Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$ umgewandelt.

Tetrachlordiphtalyl $C_{16}H_4Cl_4O_4 = C_6Cl_4(C_4O_4).C_6H_4$. *Bildung.* Bei 4stündigem Sieden von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thln. Tetrachlorphtalid (GRÄBE, GUYE, *A.* 233, 245). Man zieht das Produkt mit heifsem Eisessig aus, behandelt das Ungelöste mit siedendem Phenol und fällt die Phenollösung mit verdünntem Alkohol. — Bräunliches Pulver. Unlöslich in Alkohol, Eisessig und Toluol; leicht löslich in $CHCl_3$, Anilin und Phenol.

Bromdiphtalyl $C_{16}H_7BrO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphtalyl mit (1 Mol.) Brom und Wasser im Rohr auf 100° (ADOR). — Krystalle (aus Benzol). Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung wird KBr gebildet.

Nitrodiphtalyl $C_{16}H_7NO_6 = C_6H_3(NO_2).(C_4O_4).C_6H_4$. Bei 7—8stündigem Erhitzen auf 230° von 2 Thln. Nitrophtalid mit 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 2 Thln. wasserfreiem Natriumacetat (GRÄBE, GUYE, *A.* 233, 243). Man wäscht das Produkt mit Wasser und dann mit Alkohol. — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 270°. Ziemlich reichlich löslich in heifsem Eisessig, schwer in Alkohol und $CHCl_3$. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf.

Oxydiphtalyl $C_{16}H_8O_5 = OH.C_6H_3.C_4O_4.C_6H_4$. *Bildung.* Bei 10stündigem Erhitzen auf 200° von 1 Thl. Phtalid mit 2 Thln. a-Oxyphtalsäure und $^1/_2$ Thl. wasserfreiem Natriumacetat (GRÄBE, GUYE, *A.* 233, 244). — Kleine, röthlich braune Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 374°.

Dioxydiphtalyl $C_{16}H_6(OH)_2O_4$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen von Dichlordiphtalyl in alkoholischer Kalilösung (ADOR). — Blättchen. Schmelzp.: 250°. Löslich in Benzol und in verdünnter Natronlauge.

Hydrodiphtalyl $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO > OO < CO \\ CH —— CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Diphtalyl und dem Anhydride einer Säure $C_{16}H_{14}O_5$, beim Erwärmen von Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Essigsäure (WISLICENUS, *B.* 17, 2180). Man lässt erkalten, filtrirt vom Diphtalyl ab, fällt das Filtrat mit Wasser und behandelt den Niederschlag mit Soda, welcher das Hydrodiphtalyl ungelöst lässt. — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228—229°. Aeufserst löslich in siedendem Eisessig, viel weniger in kaltem; löslich in viel Alkohol.

Diphtalylimid $C_{16}H_9NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}—— C:C —— \\ C(NH)O \quad O.CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Diphtalyllaktonsäure $C_{16}H_{10}O_5$ mit NH_3 (GRÄBE, SCHMALZIGAUG, *A.* 228, 137). Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phtalimidin und Natriumacetat auf 220—230° (GRÄBE, GUYE, *A.* 233, 246). $C_8H_4O_3 + C_8H_7NO = C_{16}H_9NO_3 + H_2O$. Bei 8stündigem Erhitzen auf 220° von 2,5 g Phtalimid mit 2,2 g Phtalimidin und 1,5 g Natriumacetat (GRÄBE, GUYE). $C_8H_5NO_2 + C_8H_7NO = C_{16}H_9NO_3 + NH_3$. Bei mehrstündigem Kochen von Phtalid mit Phtalimid (Gr., G.). $C_8H_6O_2 + C_8H_5NO_2 = C_{16}H_9NO_3 + H_2O$. — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 274°. Leicht löslich in Natronlauge.

Additionsprodukte der Phtalsäure. **Dihydrophtalsäure** $C_8H_8O_4$ s. S. 1128.

Tetrahydrophtalsäure s. Bd. I, S. 636.

Dibromtetrahydrophtalsäure $C_8H_8Br_2O_4 = C_6H_6Br_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Dihydrophtalsäure und Bromdämpfen in der Kälte (BAEYER, *B.* 19, 1810). — Syrup, der im Vakuum zu Rhomboëdern erstarrt.

Hexahydrophtalsäure $C_8H_{12}O_4$ s. Bd. I, S. 629.

Substitutionsprodukte der Phtalsäure.

Chlorphtalsäuren $C_8H_5ClO_4 = C_6H_3Cl(CO_2H)_2$. a. (a-)Säure ($CO_2H : CO_2H : Cl = 1:2:4$). *Bildung.* Beim Erhitzen von ε-Dichlornaphtalin (Schmelzp.: 135°) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 150° (ALÉN, *Bl.* 36, 434). Beim Behandeln der Chlor-o-Toluylsäuren ($CO_2H : CH_3 : Cl = 1:2:4$ und $= 1:2:5$) mit $KMnO_4$ (KRÜGER, *B.* 18, 1759). Bei der Oxydation von Chlor-β-Naphtol mit HNO_3 (CLAUS, DEHNE, *B.* 15, 321). Das Trichlorid dieser Säure entsteht durch Erhitzen des Trichlorids der a-Sulfophtalsäure mit 1 Mol. PCl_5 auf 200—220° (RÉE, *A.* 233, 236). $SO_2Cl.C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CCl_2 \\ CO\end{matrix}\right\rangle O + PCl_5 = C_6H_3Cl\left\langle\begin{matrix}CCl_2 \\ CO\end{matrix}\right\rangle O + SOCl_2 + POCl_3$ Man verseift das gebildete Trichlorid durch Kalilauge. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, a-Oxyphtalsäure. — $Ba(C_8H_4ClO_4)_2 + H_2O$. Kleine Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser (KR.). Schmelzp.: 148° (CLAUS, DEHNE). Leicht löslich in Wasser. — Das in Wasser leicht lösliche neutrale Kaliumsalz bildet grofse Nadeln. — Das in Wasser ziemlich schwer lösliche neutrale Baryumsalz scheidet sich aus den Lösungen als Haut ab.

Dimethylester. Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 37° (RÉE).

Diäthylester. Erstarrt bei — 20° krystallinisch. Siedep.: 300—305° (RÉE).

Trichlorid $C_8H_3Cl_3O_2 = C_6H_3Cl\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Siehe oben (RÉE, *A.* 233, 236). — Flüssig. Siedep.: 275—276°. Wird durch Erwärmen mit Wasser in HCl und a-Chlorphtalsäure zerlegt.

Anhydrid $C_8H_3ClO_3 = C_6H_3Cl(CO)_2O$. Trikline Prismen (SORET, *Soc.* 49, 528). Schmelzp.: 95° (ALÉN), 96—97°; Siedep.: 294,5° (i. D.) bei 720 mm (RÉE). Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, weniger in CS_2, schwierig in Ligroïn.

Imid $C_8H_4ClNO_2$. Wird durch Einleiten von NH_3 in das geschmolzene Anhydrid bereitet (RÉE, *A.* 233, 238). — Schmelzp.: 210—211°. Schwer löslich in kochendem Wasser, Alkohol und Aether, leicht in Aceton, $CHCl_3$ und Benzol. Fast unlöslich in CS_2 und Ligroïn.

b. v-Säure ($CO_2H:CO_2H:Cl = 1:2:3$). *Bildung.* Bei der Oxydation von v-Chlortoluylsäure ($CO_2H:CH_3:Cl = 1:2:3$) mit $KMnO_4$ (KRÜGER, *B.* 18, 1759). Bei der Oxydation 1,4'-Dichlornaphtalin (Schmelzp.: 107°) mit CrO_3 und Essigsäure (GUARESCHI, *G.* 17, 120). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179—181° (KR.); 184° (G.). 100 Thle. H_2O lösen bei 14° 2,16 Thle. Säure (G.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert beim Schmelzen mit Kali a-Oxyphtalsäure. — $Ba.C_8H_3ClO_4 + H_2O$. In kaltem Wasser leicht, in heifsem schwer löslich. Wird durch langes Kochen mit Wasser auch in kaltem Wasser unlöslich und hält dann $1H_2O$ (KR.). — $Ag_2.\bar{A}$ (G.). Krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in kleinen Nadeln.

Anhydrid $C_8H_3ClO_3$. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 122° (KRÜGER, *B.* 18, 1759); 124,5—125,5° (GUARESCHI, *G.* 17, 122).

c. v-Säure(?). *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine kalte Lösung von Phtalsäure in überschüssigem Alkali (AUERBACH, *J.* 1880, 862). Chlor wirkt, selbst in Gegenwart von Jod oder Antimon, nicht auf freie Phtalsäure ein. — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 149—150°. Löst sich leicht in Alkohol und hinterbleibt, beim Verdampfen desselben, als syrupartige Masse, die nur sehr langsam krystallisirt. — $Na.C_8H_4ClO_4$.

Anhydrid $C_8H_3ClO_3$. Krystalle. Schmelzp.: 140—143° (AUERBACH). Unlöslich in Benzol und Ligroïn, löslich in $CHCl_3$.

Dichlorphtalsäuren $C_8H_4Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2(CO_2H)_2$. a. α-Säure. *Bildung.* Beim Kochen des Naphtalinchlorides $C_{10}H_6Cl_2.Cl_4$ mit gewöhnlicher Salpetersäure (FAUST, *A.* 160, 64). Beim Erhitzen von Dichlor-o-Xylol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 200° (CLAUS, KAUTZ, *B.* 18, 1370). — Gelbliche, derbe, in einander gewachsene Prismen. Schmelzp.: 183—185°. Geht bei längerem Erhitzen in das Anhydrid über. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser. — $Ca.C_8H_2Cl_2O_4 + 4H_2O$. Gelbliche, in Wasser schwer lösliche Prismen. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Prismen, schwer löslich in Wasser.

Anhydrid $C_8H_2Cl_2O_3$. Der Benzoësäure ähnliche Krystalle. Schmelzp.: 187° (FAUST).

Bei längerem Kochen von β-Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$ (Schmelzp.: 67—68°) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) erhielt ATTERBERG (*B.* 10, 547) eine Dichlorphtalsäure, deren Anhydrid in Nadeln krystallisirte und bei 185—186° schmolz. Wahrscheinlich ist diese Säure identisch mit der obigen. — Auch δ-Trichlornaphtalin und α-Tetrachlornaphtalin liefern bei der Oxydation Dichlorphtalsäuren (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 10, 1844).

b. β-Säure. *Bildung.* Beim Erhitzen von Trichlornaphtalin (Schmelzp.: 90°, aus β-Naphtol-β-Disulfonsäure und PCl_5) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,16) auf 210° (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 3175). — Honigartig. — $Ba.C_8H_2Cl_2O_4$. Leicht löslich in Wasser; wird daraus, durch Alkohol, in Flocken gefällt. — $Pb.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag; löslich in heifsem Wasser.

c. o-(β-)Säure. *Bildung.* Durch Oxydation von gechlortem Naphtalin (ROYER, *A.* 238, 350). — Schmelzp.: 118°. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Beim Glühen des Calciumsalzes mit $Ca(OH)_2$ entsteht o-Dichlorbenzol. — $(NH_4)_2.C_8H_2Cl_2O_4$ (bei 110°). Blättchen. Aeufserst löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird.

Monoäthylester $C_{10}H_8Cl_2O_4 = OH.C_8H_2Cl_2O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung des Anhydrids (ROYER, *A.* 238, 353). Man destillirt den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser, behandelt ihn dann mit Sodalösung und fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 75—85°. — $NH_4.C_{10}H_7Cl_2O_4$. Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether.

Diäthylester $C_{12}H_{12}Cl_2O_4 = C_8H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (ROYER). — Monokline Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 60°.

Anhydrid $C_8H_2Cl_2O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Säure auf 160° (ROYER, *A.*

238, 351). — Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 149—151°; Siedep.: 339—340° bei 730 mm. Löst sich gut in Benzol, wenig in Alkohol und Aether.

Chlorid $C_8H_2Cl_4O_2 = C_6H_2Cl_2\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Bei 6—7stündigem Erhitzen auf 160° von Dichlorphtalsäureanhydrid mit (1 Mol.) PCl_5 (ROYER, *A.* 238, 354). — Schmilzt unter 50°; Siedep.: 312—316°. Wird von Natron nur langsam angegriffen. Wird von Zn und HCl zu Dichlorphtalid $C_8H_4Cl_2O_2$ reducirt.

Tetrachlorid $C_8H_2Cl_6O = C_6H_2Cl_2\langle{}^{CCl_2}_{CCl_2}\rangle O$. *Bildung.* Aus dem Anhydrid und 2 Mol. PCl_5 (oberhalb 200°) (ROYER). — Große Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 117°.

Imid $C_8H_3Cl_2NO_2 = C_6H_2Cl_2\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in das geschmolzene Anhydrid (ROYER, *A.* 238, 355). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191°.

Trichlorphtalsäure $C_8H_3Cl_3O_4 = C_6HCl_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Pentachlornaphtalin $C_{10}H_3Cl_5$ (Schmelzp.: 177°) mit Salpetersäure (ATTERBERG, WIDMAN. *B.* 10, 1843). Beim Erhitzen von Trichlor-o-Xylol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 200° (CLAUS, KAUTZ, *B.* 18, 1370). — Gelblichweiße, krystallinische Masse.

Anhydrid $C_8HCl_3O_3$. Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 157° (A., W.).

Nach LAURENT entsteht bei der Oxydation von Hexachlornaphtalin $C_{10}H_2Cl_6$ durch HNO_3 eine Trichlorphtalsäure, welche bei der Destillation in Wasser und das Anhydrid $C_8HCl_3O_3$ zerfällt.

Tetrachlorphtalsäure $C_8H_2Cl_4O_4 = C_6Cl_4(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α-Pentachlornaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15—1,20) im Rohr auf 180—200° (GRAEBE, *A.* 149, 18). Beim Erhitzen von β-Heptachlornaphtalin oder von β-Pentachlor-α-Naphtochinon mit koncentrirter Salpetersäure (CLAUS, WENZLIK, *B.* 19, 1166). — *Darstellung.* Man leitet anhaltend Chlor in ein auf 200° erhitztes Gemisch aus 1 Thl. Phtalsäureanhydrid und 6 Thln. $SbCl_5$ und fraktionnirt das Produkt (GNEHM, *A.* 238, 320). — Scheidet sich aus der wässerigen Lösung, bei raschem Erkalten, in Blättchen, bei langsamem Krystallisiren in harten, dicken Tafeln aus. Schmilzt unter Anhydridbildung bei 250°. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,57 Thle. und bei 99° 3,03 Thle. (GRAEBE, *A.* 238, 321). Wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, in Phtalsäure übergeführt (CLAUS, SPRUCK, *B.* 15, 1403). Beim Glühen des Kalksalzes entsteht Perchloranthrachinon $C_{14}Cl_8O_2$. Beständig gegen Oxydationsmittel. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 200°, Trichloroxyphtalsäure. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 230° entsteht Tetrachlorxylylenoxyd $C_6Cl_4(CH_2)_2O$, neben Tetrachlorphtalid $C_8H_2Cl_4O_2$. — $K_2.\bar{A}$. Nadeln. Aeußerst löslich in Wasser, schwer in Alkohol (GR., *A.* 238, 324). — $Ba.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein pulveriger, krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Essigsäure. — $Cu.\bar{A} + 2H_2O$. Grüner, amorpher Niederschlag, der sich rasch in blaugrüne, mikroskopische Nadeln umwandelt. Unlöslich in Wasser. — $Ag_2.C_8Cl_4O_4$. Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Leicht löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_6Cl_4O_4 = C_8Cl_4O_4(CH_3)_2$. Große Prismen. Schmelzp.: 92° (GRAEBE, *A.* 238, 328).

Aethylester $C_{10}H_6Cl_4O_4 = CO_2H.C_6Cl_4.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (GRAEBE, *A.* 238, 327). — Schmelzp.: 94—95°. Zersetzt sich bei 150° unter Abscheidung von Tetrachlorphtalsäureanhydrid. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Soda.

Diäthylester $C_{12}H_{10}Cl_4O_4 = C_8Cl_4O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J; aus dem Chlorid und Natriumäthylat (GR., *B.* 16, 861; *A.* 238, 326). — Große Säulen. Schmelzp.: 60—60,5°.

Unter gewissen Umständen entsteht aus Tetrachlorphtalsäurechlorid und C_2H_5ONa ein bei 124° schmelzender Diäthylester, der in Tafeln krystallisirt (GR, *B.* 18, 861).

Anhydrid $C_8Cl_4O_3$. Oblique Krystalle (SORET, *J.* 1884, 465). Sublimirt in langen Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 252° (kor.) (GRAEBE, *A.* 149, 20; 238, 320). Unlöslich in kaltem Wasser, langsam löslich in kochendem unter Bildung von Tetrachlorphtalsäure. Schwer löslich in Aether. Wird von Alkalien in Tetrachlorphtalsäure übergeführt. Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Tetrachlorphtalid reducirt. Mit PCl_5 entsteht das Chlorid $C_8Cl_6O_2$ und durch mehr PCl_5 das Chlorid C_8Cl_8O.

Chlorid $C_8Cl_6O_2 = C_6Cl_4\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Bei 1—2stündigem Erhitzen auf 200—220° von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit (1 Mol.) PCl_5 (GRAEBE, *A.* 238, 328). Man fraktionnirt das Produkt. — Große Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 118°; Siedep.: 336° bei 733 mm.

Tetrachlorid $C_8Cl_6O = C_6Cl_4\langle{CCl_2 \atop CCl_2}\rangle O$. *Bildung*. Bei 6stündigem Erhitzen auf 200° von (1 Mol.) Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit (2 Mol.) PCl_5 (GRAEBE, *A*. 238, 329). Man destillirt das $POCl_3$ ab und krystallisirt den Rückstand aus Aether um. — Glänzende Rhomboëder. Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Aether. Wird durch Erwärmen mit alkoholischem Kali kaum angegriffen.

Imid $C_8HCl_4NO_2 = C_6Cl_4\langle{CO \atop CO}\rangle NH$. *Bildung*. Beim Einleiten von NH_3 in das geschmolzene Anhydrid (GRAEBE, *A*. 238, 332). — Schmilzt gegen 360°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter, bei Siedehitze, in Eisessig, Anilin oder Phenol.

Bromphtalsäuren $C_8H_5BrO_4 = C_6H_3Br(CO_2H)_2$. a. (v-)Bromphtalsäure (CO_2H : CO_2H : Br = 1 : 2 : 3). *Bildung*. Bei der Oxydation von o-Brom-o-Toluylsäure mit verdünnter HNO_3 (RACINE, *A*. 239, 76). Bei der Oxydation von α-Bromnaphtalin (MATTHIS, *A*. 239, 76). — Schmelzp.: 156—158°.

Anhydrid $C_8H_3BrO_3$. Schmelzp.: 95° (RACINE).

Dieselbe (?) v-Bromphtalsäure entsteht, neben einer kleineren Menge der a-Säure, beim Erhitzen von Phtalsäure mit Brom und Wasser auf 180—200° (FAUST, *A*. 160, 62; PECHMANN, *B*. 12, 2126). — Pulver. Schmelzp.: 138—140° (P.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert, beim Behandeln mit Benzol und Chloraluminium, Brombenzoylbenzoësäure, welche durch Erhitzen mit Vitriolöl in o-Bromanthrachinon (Schmelzp.: 188°) übergeführt werden kann.

Salze: FAUST. — $K_2.C_8H_3BrO_4 + 2H_2O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). — $Ba.C_8H_3BrO_4 + 2H_2O$. Krystallpulver; schwer löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}$. Hellblaues, in Wasser schwer lösliches Pulver. — $Ag_2.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

Diäthylester. Flüssig. Siedet unter schwacher Zersetzung bei 295° (FAUST, *Z*. 1869, 108).

Anhydrid $C_8H_3BrO_3$. Schmelzp.: 60—65° (PECHMANN). Leicht löslich.

b. (a-)Bromphtalsäure (CO_2H : CO_2H : Br = 1 : 2 : 4). *Bildung*. Bei der Oxydation von p-Brom-o-Toluylsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (NOURRISSON, *B*. 20, 1017). — Schmelzp.: 168°. Sehr löslich in warmem Wasser.

Anhydrid $C_8H_3BrO_3$. Sublimirt in Nadeln, die bei 106—108° schmelzen (NOURRISSON). Siedep.: 297—301°.

Dieselbe (?) Bromphtalsäure entsteht, neben der v-Säure, beim Bromiren von Phtalsäure (PECHMANN, *B*. 12, 2126). Bei der Oxydation von Tetrabrom-β-Naphtol mit alkalischer Chamäleonlösung (SMITH, *Soc*. 35, 792). Bei 2—3stündigem Kochen von 15 g Bromnitronaphtalin (Schmelzp.: 122,5°) mit der Lösung von 30—32 g $KMnO_4$ in 2 l Wasser (GUARESCHI, *A*. 222, 292). Bei der Oxydation von Dibromnaphtalin (Schmelzp.: 130—131°) mit CrO_3 und Essigsäure (GUARESCHI, *B*. 19, 135). — Kleine prismatische Nadeln. Schmilzt unter Anhydridbildung bei 174—176°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether; fast unlöslich in $CHCl_3$. — $Ba.\bar{A}$. Perlmutterglänzende Tafeln (G.). Wenig löslich in Wasser.

Anhydrid $C_8H_3BrO_3$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 131—132° (GUARESCHI). Sublimirt schwierig. Löslich in Wasser.

Durch Behandeln von α-Dibromnaphtalin mit Salpetersäure erhielt GUARESCHI (*B*. 10, 294) eine Bromphtalsäure, die bei 135° schmolz, und deren Anhydrid (Schmelzp.: 207—208°) in Nadeln sublimirte.

Dibromphtalsäuren $C_8H_4Br_2O_4 = C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$. a. oo-Säure ($CO_2H$: CO_2H : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 6). *Bildung*. Bei ½stündigem Kochen von 25 g (1,4-)Dibromnaphtalin mit 230 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (GUARESCHI, *A*. 222, 274). — Krystallpulver. Löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter Anhydridbildung gegen 135°. — $Na_2.\bar{A}$. Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol, durch Aether, in perlmutterglänzenden, mikroskopischen Tafeln gefällt.

Anhydrid $C_8H_2Br_2O_3$. Sublimirt in perlmutterglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 207,5 bis 208° (GUARESCHI). Löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether.

b. m-Säure (?). *Bildung*. Bei 18stündigem Erhitzen von 5 g Pentabrom-α-Naphtol mit 50 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 150° (BLÜMLEIN, *B*. 17, 2490). — Lange Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmilzt unter Anhydridbildung bei 206°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser, schwer in Ligroïn und in kaltem Wasser. — $Ca.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Wie das Calciumsalz. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen.

Anhydrid $C_8H_2Br_2O_3$. Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 208° (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2491). Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol.

Tribromphtalsäure $C_8H_3Br_3O_4 = C_6HBr_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von je 5 g Tetrabrom-β-Naphtochinon mit 50 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 150° (FLESSA, *B.* 17, 1482). Die erhaltene Säure wird durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroïn gereinigt. — Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 190—191°. Fast unlöslich in Ligroïn und in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. — Ca.Ā + $2H_2O$. Blättchen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. – Ba.Ā + $2H_2O$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Blättchen. — Ag_2.Ā. Flockiger Niederschlag. Etwas löslich in heifsem Wasser.

Anhydrid $C_8HBr_3O_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt (FLESSA, *B.* 17, 1484). — Sublimirt in Blättchen. Schmelzp.: 157°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser; wird von heifsem in die Säure übergeführt.

Tetrabromphtalsäure $C_8H_2Br_4O_4 = C_6Br_4(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 5stündigem Erhitzen von 5 g Tetrabrom-o-Xylol mit 50 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) und 10 g Brom auf 170° (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2494). — Feine Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmilzt unter Anhydridbildung bei 266°. Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln. Nur die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich. — Ca.Ā. Körnig-krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in kochendem Wasser. — Ba.Ā. Wie das Calciumsalz.

Anhydrid $C_8Br_4O_3$. Sublimirt in glänzenden Nädelchen. Schmelzp.: 258—259° (BLÜMLEIN, *B.* 17, 2494). Schwer löslich in Lösungsmitteln.

Nitrophtalsäuren $C_8H_5NO_6 = C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$. a. (v-)Nitrophtalsäure ($CO_2H : CO_2H : NO_2$ = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Bei längerem Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure (MARIGNAC, *A.* 38, 7; LAURENT, *A.* 41, 110). Beim Digeriren von Phtalsäure mit Salpeterschwefelsäure (FAUST, *A.* 160, 57). Bei der Oxydation von α-Nitronaphtalin mit Chamäleonlösung (GUARESCHI, *B.* 10, 294); bei der Oxydation von α-Dinitronaphtalin mit Salpetersäure (AGUIAR, *B.* 5, 899; BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 217). — *Darstellung.* Man trägt allmählich 5 Thle. CrO_3 in die Lösung von 1 Thl. Nitronaphtalin in 7 Thln. Essigsäure (von 90 %) ein, fällt mit Wasser und schüttelt die wässerige Lösung mit $CHCl_3$, um Nitrophtalaldehyd auszuziehen. Die wässerige, saure Flüssigkeit wird mit $BaCO_3$ versetzt, das gefällte nitrophtalsaure Baryum durch Soda zerlegt, die Sodalösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (BEILSTEIN, KURBATOW). — Darstellung aus Phtalsäure: siehe (a-)Nitrophtalsäure. — Blassgelbe, monokline Prismen (LAURENT) (aus Aether). Schmelzp.: 219—220° (CLAUS, MAY, *B.* 14, 1330); 218° (bei Beobachtung im zugeschmolzenen Röhrchen, da sonst Anhydridbildung vor dem Schmelzen eintritt) (MILLER, *A.* 208, 240). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 358. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem, leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol. 100 Thle. Eisessig lösen bei 26° 7,5 Thle. (AGUIAR). Fast unlöslich in Chloroform. Zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen in Anhydrid und Wasser.

Salze: FAUST. — $NH_4.C_8H_4NO_6 + 2H_2O$. Nadeln, in Wasser weit schwerer löslich als das neutrale Salz. — $(NH_4)_2.C_8H_3NO_6$. Orthorhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser (FAUST; LAURENT). — $K.C_8H_4NO_6 + H_2O$. Nicht leicht löslich. — $K_2.C_8H_3NO_6 + H_2O$. Krystallisirt aus heifsem, 90procentigem Alkohol wasserfrei. — $Ba.C_8H_3NO_6$. In kaltem Wasser fast unlösliche, mikroskopische Blättchen. Unzersetzt löslich in heifsem Wasser (MILLER; AGUIAR). — $Zn.C_8H_3NO_6$. Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in warmem (MILLER). — $Pb.C_8H_3NO_6 + 1^1/_2 H_2O$. Schwer löslicher Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_3NO_6$. In Wasser unlösliches Pulver. Verpufft beim Erhitzen.

Monoäthylester $C_{10}H_9NO_6 = C_8H_4NO_6.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Nitrophtalsäure mit Alkohol und HCl (FAUST; MILLER). — Lange Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 110,5° (M.). — Das Baryumsalz bildet in Wasser leicht lösliche Säulen (F.). — $Ag.C_{10}H_8NO_6$. Nadeln (aus heifsem Wasser); verpufft beim Erhitzen.

Diäthylester $C_{12}H_{13}NO_6 = C_8H_3NO_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (MILLER). — Lange, rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 45°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_8H_3NO_3$. Schmelzp.: 163—164° (GRAEFF, *B.* 15, 1127).

b. (a-)Nitrophtalsäure $C_8H_5NO_6 + H_2O$ ($CO_2H:CO_2H:NO_2$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Entsteht, neben der v-Säure, beim Nitriren von Phtalsäure (MILLER, *A.* 208, 224). Bei 4stündigem Erhitzen von p-Nitrophtalid $C_8H_5NO_4$ (S. 995) mit verdünnter HNO_3 auf 140° (HÖNIG, *B.* 18, 3448). — *Darstellung.* Man digerirt ein Gemisch von 50 g Phtalsäure, 75 g Vitriolöl und 75 g rauchender Salpetersäure 2 Stunden lang im Wasserbade, lässt dann erkalten und giebt 120 g Wasser hinzu. Nach 12stündigem Stehen in der Kälte filtrirt man den Niederschlag ab und zieht ihn mit Aether aus. Hierdurch gehen zunächst v-Nitrophtalsäure und Pikrinsäure in Lösung, die a-Nitrophtalsäure bleibt zurück.

Diese trocknet man 2 Stunden lang bei 100°, löst sie dann in der 1½ fachen Menge Alkohol (von 97%) und behandelt diese Lösung 3 Stunden lang im Wasserbade mit Salzsäuregas. Durch Zusatz von Wasser wird a-Nitrophtalsäureester gefällt, den man mit Sodalösung wäscht und aus Aether und Alkohol umkrystallisirt. (In der Soda löst sich v-Nitrophtalsäuremonoäthylester.) 30 g des Esters der a-Säure löst man in 60 g absolutem Alkohol und giebt zur erhitzten Lösung allmählich 12 g KOH, gelöst in 10 g Wasser, hinzu. Das ausgeschiedene Kaliumsalz wäscht man mit Alkohol, löst es in Wasser, gieſst HCl hinzu und schüttelt die Lösung mit Aether (MILLER). — Kleine Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 161°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 358. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure, in CO_2 und m-Amidobenzoësäure. Der Diäthylester lässt sich aber durch Zinn und Salzsäure in Amidophtalsäureester umwandeln. — $K_2.C_8H_3NO_6$. Mikroskopische Tafeln oder Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol. — Elektrisches Leitungsvermögen des Magnesiumsalzes: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 539. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Scheidet sich beim Vermischen der kalten Lösungen des Ammoniaksalzes und $BaCl_2$ in prismatischen Krystallen ab. Aus heiſsen Lösungen wird es in wasserfreien, mikroskopischen, rhombischen Oktaëdern erhalten. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Verdampft man eine heiſs bereitete, wässerige Lösung des Salzes, so hinterbleibt: $11Ba.C_8H_3NO_6 + Ba(C_8H_4NO_6)_2$. — Die Lösung des neutralen Zinksalzes scheidet beim Erhitzen ein basisches Salz ab. Bringt man dieses durch etwas Nitrophtalsäure in Lösung, so krystallisirt beim Verdampfen das Salz $11Zn.C_8H_3NO_6 + Zn(C_8H_4NO_6)_2 + 2H_2O$ in groſsen, gelben Prismen, die sich ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen.

Monoäthylester $C_{10}H_9NO_6 = OH.C_8H_3NO_3.C_2H_5$. Entsteht nur in kleiner Menge bei kurzem (einstündigem) Behandeln von a-Nitrophtalsäure mit Alkohol und Salzsäure (MILLER). — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127—128°. Löslich in Soda. — Das Silbersalz bildet in Wasser lösliche, feine, lange Nadeln (M.).

Ein isomerer(?) Ester entsteht beim Verdunsten der alkoholischen Lösung von a-Nitrophtalsäureanhydrid (M.).

Diäthylester $C_{12}H_{13}NO_6 = C_8H_3NO_4(C_2H_5)_2$. Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 33—34° (M.). Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether

Anhydrid $C_8H_3NO_5$. *Darstellung.* Man erhitzt die a-Nitrophtalsäure einige Zeit auf 170° und sublimirt dann im Luftstrome bei 210° (MILLER). — Krystallaggregate. Schmelzp.: 114°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Aether. Geht beim Verdunsten mit Wasser in a-Nitrophtalsäure über.

Dinitrophtalsäuren $C_8H_4N_2O_8 = C_6H_2(NO_2)_2(CO_2H)_2$. a. *α*-Säure ($CO_2H:CO_2H:NO_2:NO_2 = 1:2:3:5$). *Bildung.* Beim Erhitzen von *β*-Dinitronaphtalin mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) im Rohr auf 150° (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 225). Der Röhreninhalt wird verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit einer zur Ausfällung ungenügenden Menge Baryumacetat gekocht (dadurch wird etwa beigemengte Mononitrophtalsäure nicht ausgefällt). Den Niederschlag zerlegt man mit K_2CO_3. Beim Erhitzen von Tetranitro-*α*-Naphtol mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 100° (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2726). Beim Erhitzen von op-Dinitro-o-Toluylsäure mit verdünnter HNO_3 auf 170° (RACINE, *A.* 239, 77). — Groſse Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 226°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in CS_2, Ligroïn, Benzol. Liefert, beim Behandeln mit Sn und HCl, (s-)m-Diamidobenzoësäure. — $Ca.C_8H_2N_2O_8$. In Wasser sehr schwer löslich. — $Ba.C_8H_2N_2O_8$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure.

Monoäthylester $C_{10}H_{12}N_2O_8 = C_8H_3N_2O_8.C_2H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (BEILSTEIN, KURBATOW, *A.* 202, 227). — Nadeln (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 186—187° (B., K.); 196° (RACINE, *A.* 239, 77). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform.

b. *β*-Säure ($CO_2H:CO_2H:NO_2:NO_2 = 1:2:3:6$). *Bildung.* Bei 5—6stündigem Erhitzen von *β*-Bromtetranitronaphtalin mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 165° (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2727). — Lange, feine Nadeln (aus Aether + Ligroïn). Schmelzp.: 200°. Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether. Liefert, beim Behandeln mit Sn und HCl, p-Diamidobenzoësäure. — $Ba.C_8H_2N_2O_8$. Nadelig-krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer heiſsen, wässerigen Lösung der Säure mit Baryumacetat.

c. Eine Dinitrophtalsäure erhielten ENGELHARDT und LATSCHINOW (*Z.* 1871. 263), neben anderen Produkten, beim Kochen von Nitranissäure mit Salpeterschwefelsäure (gleiche Theile H_2SO_4 und Salpetersäure von 40° B.). — Rhombische Täfelchen (aus Wasser). In Wasser sehr wenig löslich. — Das Ammoniaksalz bildet leicht lösliche, dünne, gelbe Nadeln. — $Ba.C_8H_2(NO_2)_2O_4$. Fast unlöslich in siedendem Wasser.

Chlornitrophtalsäure $C_8H_4ClNO_6 = C_6H_2Cl(NO_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von γ-Dichlornaphtalin mit Salpetersäure (ATTERBERG, *B.* 10, 547). Wie es scheint, entsteht dieselbe Säure bei der Oxydation von α-Chlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$ und dem Tetrachlorid des γ-Dichlornaphtalins (A.). — Das Anhydrid sublimirt nicht unzersetzt. — $K_2.C_8H_2ClNO_6$. Grofse Krystalle. Explodirt oberhalb 300°.

Trichlornitrophtalsäure $C_8H_2Cl_3NO_6$. *Bildung.* Aus α-Trichlornaphtalin und Salpetersäure (ATTERBERG, WIDMAN, *B.* 10, 1844).

Bromnitrophtalsäure $C_8H_4BrNO_6 = C_6H_2Br(NO_2)(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CO_2H : Br : NO_2$ = 1 : 2 : 3 : 6). *Bildung.* Entsteht, neben Dibromphtalsäure, bei $1\frac{1}{2}$stündigem Kochen von 25 g (1,4-)Dibromnaphtalin mit 230 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und bleibt beim Umkrystallisiren des rohen Säuregemenges in der wässerigen Mutterlauge, nach dem Auskrystallisiren der Dibromphtalsäure (GUARESCHI, *A.* 222, 277). — $Na_2.\bar{A}$ (bei 120°). Gelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser.

Amidophtalsäuren $C_8H_7NO_4 = C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2$. a. (v-)Säure ($CO_2H : CO_2H : NH_2$ = 1 : 2 : 3). *Bildung.* Beim Behandeln von v-Nitrophtalsäure mit Zinn und koncentrirter Salzsäure, in der Kälte, werden Nadeln der Verbindung $C_8H_7NO_4.HCl.SnCl_2 + 2H_2O$ erhalten. Zerlegt man dieselbe mit H_2S, so scheidet sich beim Verdunsten nur salzsaure m-Amidobenzoësäure aus (MILLER, *A.* 208, 245). 1 Thl. v-Nitrophtalsäure, gelöst in 12 Thln. Essigsäure (von 20%), bleibt mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Zinkstaub einige Zeit kalt stehen. Die ausgeschiedene Verbindung wird filtrirt, gewaschen, in verdünnter H_2SO_4 gelöst und mit Natriumacetat versetzt. Hierbei scheiden sich bald feine Nadeln $C_8H_5NO_4.Zn.C_2H_3O_2$ aus, die sich in heifsem Wasser lösen (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 19, 166). Mit verdünnter $H_2SO_4 + NaNO_2$ behandelt, liefern sie a-Oxyphtalsäure.

Diäthylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_8H_5NO_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 25 g v-Nitrophtalsäureester in 125 g absolutem Alkohol und 250 g rauchender Salzsäure, allmählich und unter Abkühlen, mit Zinkstaub, giebt dann 150 g Wasser hinzu, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus (MILLER, *A.* 208, 246). — Gelbes, nicht destillirbares Oel. Die stark verdünnte ätherische Lösung fluorescirt blau.

b. (a-)Säure ($CO_2H : CO_2H : NH_2$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Auflösen von a-Nitrophtalsäure in Zinn und Salzsäure entweicht keine Kohlensäure: es entsteht also sicher eine Amidophtalsäure, aber aus der koncentrirten Lösung scheidet sich kein krystallisirtes $SnCl_2$-Doppelsalz ab (Unterschied von v-Amidophtalsäure). Zerlegt man die Lösung mit H_2S, so wird nur m-Amidobenzoësäure erhalten (MILLER, *Ж.* 10, 199; *A.* 208, 236).

Diäthylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_8H_5NO_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Man löst je 20 g a-Nitrophtalsäurediäthylester in 100 g absolutem Alkohol, giefst 200 g koncentrirter Salzsäure hinzu und fügt, unter Abkühlen, kleine Mengen Zinkstaub hinzu, bis keine öligen Tropfen wahrzunehmen sind, und Wasserstoff entweicht. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisirt nahezu mit Soda und fällt mit Natriumacetat (BAEYER, *B.* 10, 1079). — Monokline Prismen (aus Alkohol) (BAEYER, *B.* 10, 125). Schmelzp.: 95° (MILLER). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die ätherischen Lösungen zeigen eine schwachblaue Fluorescenz. Löst sich unzersetzt in Salzsäure und wird daraus durch Alkalien oder Natriumacetat gefällt. Geht beim Behandeln mit salpetriger Säure in Oxyphtalsäureester über. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein bei 122° schmelzendes Acetylderivat, das aus Wasser oder Alkohol in mikroskopischen Blättchen krystallisirt.

Thiophtalsäureanhydrid $C_8H_4O_2S = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle S$. *Bildung.* Das Kaliumsalz der Thiophtalsäure $K_2.C_8H_4O_2S_2$ entsteht beim Erwärmen von Phtalsäurediphenylester mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. $C_8H_4O_4(C_6H_5)_2 + 2KHS = C_8H_4O_2S_2K_2 + 2C_6H_5(OH)$. Beim Zerlegen des Kaliumsalzes mit HCl scheidet sich aber sofort das Anhydrid aus (SCHREDER, *B.* 7, 706). Aus Phtalylchlorid und NaHS (GRAEBE, ZSCHOKKE, *B.* 17, 1176), oder Phtalylchlorid und As_2S_3 (RAYMAN, *Bl.* 47, 898). — *Darstellung.* Man tröpfelt Phtalylchlorid in eine koncentrirte wässerige Lösung von überschüssigem Natriumsulfhydrat, übersättigt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°; Siedep.: 284° (i. D.) (G., Z.). Sehr wenig löslich in Wasser, reichlich in heifsem Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Natronlauge, in H_2S und Phtalsäure. Mit Alkohol und HCl entsteht bei 150° (aber nicht bei 100°) Phtalsäureester. Ammoniak erzeugt Phtalimid. Mit Resorcin und Vitriolöl entsteht ein Thiofluoresceïn.

Sulfophtalsäuren $C_8H_6SO_7 = SO_3H.C_6H_3(CO_2H)_2$. a. (a-)($\gamma$-)Säure $C_8H_6SO_7 + H_2O$ ($CO_2H : CO_2H : SO_3H$ = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Durch Erhitzen von Phtalsäure mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid im Rohr auf 100° (LOEW, *A.* 143, 257). Beim Erwärmen von 1 Thl. Dinitro-α-Naphtolsulfonsäure mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) GRAEBE, *B.* 18, 1127). — *Darstellung.* Man leitet bei 190—200° Schwefel-

säureanhydrid in die Lösung von 1 Thl. Phtalsäureanhydrid in $1^1/_2$ Thln. Pyroschwefelsäure (mit 25 % SO_3) und erhitzt $6^1/_2$ Stunden lang, erst auf 190—200°, zuletzt auf 210°. Man stellt aus der Säure das primäre Baryumsalz $Ba(C_8H_5SO_7)_2$ dar (RÉE, *A.* 233, 219). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmilzt, unter Verlust des Krystallwassers, bei 138—140°, und geht bei 180° in ein Anhydrid $C_8H_4SO_6$ über. Liefert mit 5 Mol. PCl_5 a-Chlorphtalsäurechlorid. Wird durch Schmelzen mit NaOH in a-Oxyphtalsäure übergeführt. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Trimellithsäure $C_9H_6O_6$ gebildet.

Salze: RÉE. — $(NH_4)_2.C_8H_4SO_7 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser. Geht bei 190° in phtalimidsulfonsaures Ammoniak über. — $K.C_8H_5SO_7 + 2H_2O$. Wird durch Eindampfen der freien Säure mit KCl in langen, glänzenden Nadeln erhalten. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba(C_8H_5SO_7)_2 + 5H_2O$. Wird durch Auflösen des sekundären oder tertiären Salzes in HCl erhalten oder durch Versetzen der freien Säure mit $BaCl_2$. Lange, glänzende Nadeln. Das (wasserhaltige) Salz löst sich bei 15° in 21 Thln. und bei 100° in 2 Thln. H_2O. Wird bei 150° wasserfrei. Geht bei 250° über in $Ba(C_8H_3SO_6)_2$. — $Ba.C_8H_4SO_7 + 2H_2O$. Wird durch Lösen des neutralen (tertiären) Salzes in (1 Mol.) HCl bereitet. Große Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 2H_2O$. Krystallisirt schwer (GRAEBE).

Monochlorid $C_8H_5SO_6Cl = (CO_2H)_2.C_6H_3.SO_2Cl$. *Bildung.* Aus der (krystallwasserhaltigen) Säure und 3 Mol. PCl_5 (RÉE, *A.* 233, 228). — Mikroskopische Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 167—170°. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, wenig in $CHCl_3$. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zerlegt, rasch durch heißes. Nicht destillirbar.

Trichlorid $C_8H_3SCl_3O_4 = SO_2Cl.C_6H_3\begin{matrix}\diagup CCl_2 \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}O$. *Bildung.* Aus 1 Mol. der krystallwasserhaltigen Säure und 4 Mol. PCl_5 bei 150°, im Rohr (RÉE). — Flüssig. Wird von kaltem Wasser allmählich in das Monochlorid umgewandelt. Nicht destillirbar. Wird von PCl_5 bei 200° glatt in $SOCl_2$ und a-Chlorphtalylchlorid zerlegt.

Sulfaminphtalsäure $C_8H_7NSO_6 = NH_2.SO_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus dem Monochlorid $C_8H_5SO_6Cl$ (s. o.) und NH_3 (RÉE, *A.* 233, 229). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 192—202° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol.

Phtalimidsulfonsäure $C_8H_5NSO_5 = NH\begin{matrix}\diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup\end{matrix}C_6H_3.SO_3H$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht beim Erhitzen des Ammoniaksalzes der a-Sulfophtalsäure auf 190° (RÉE, *A.* 233, 226). — $NH_4.C_8H_4NSO_5$ (bei 100°). Kleine, monokline (SORET, *Soc.* 49, 520) Prismen (aus verdünntem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (von 95 %). Schmilzt unter Abgabe von Phtalimid bei etwa 300°.

b. β-(m-)Säure. *Bildung.* Bei der Oxydation von β-Naphtalinsulfamid mit $KMnO_4$ (COMSTOCK, *Am.* 5, 110). — *Darstellung.* Wie bei der α-Säure. — $K_2.C_8H_4SO_7 + 2H_2O$. Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Sulfaminphtalsäure $C_8H_7NSO_6 = NH_2.SO_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von 12 g β-Naphtalinsulfamid, gelöst in 8 g KOH und 1 l H_2O, mit der Lösung von 54 g $KMnO_4$ in 1 l H_2O (COMSTOCK). — $K.C_8H_6NSO_6 + 2^1/_2H_2O$. Seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

c. α-(v-)Säure. *Bildung.* Beim Digeriren von 10 g α-Naphtalinsulfamid $C_{10}H_7.SO_2.NH_2$ mit einer Lösung von 48 g $KMnO_4$ in 1 l Wasser (COMSTOCK, *Am.* 5, 107). Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wird auf $^1/_4$ eingedunstet, dann mit HCl angesäuert und die beigemengte Phtalsäure durch Aether entfernt. Entsteht, in kleiner Menge, neben der a-Säure, aus Phtalsäureanhydrid und $H_2S_2O_7$ (RÉE, *A.* 233, 220). — Sehr leicht löslich in Wasser; kann der wässerigen Lösung nicht durch Aether entzogen werden. — $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 8H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. Verliert bei 150° blos $7H_2O$. — $Pb.C_8H_4SO_7 + 1^1/_2H_2O$. Scheidet sich beim Kochen einer verdünnten Lösung der Säure mit $PbCO_3$ in Flocken ab, die sich allmählich in kleine Prismen umwandeln. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. — $Ag_2.K.C_8H_3SO_7 + 2H_2O$. Wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$ erhalten (STOKES, *Am.* 6, 280). Unlöslich in kochendem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißer Salpeterlösung. Wird bei 100° wasserfrei.

Sulfaminphtalsäure $C_8H_7NSO_6 + H_2O = NH_2.SO_2.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 9 g α-Naphtalinsulfamid, gelöst in 450 ccm Wasser und 7 g KOH, mit einer Lösung von 40 g $KMnO_4$ in 900 ccm Wasser (COMSTOCK). — STOKES (*Am.* 6, 263) löst 40 g α-Naphtalinsulfamid mit 32 g KHO in Wasser, giebt die Lösung von 180 g $KMnO_4$ hinzu und verdünnt das Ganze mit Wasser bis auf 4 l. Man erwärmt schließlich,

filtrirt, säuert das Filtrat schwach mit HCl an und dampft ein. Das auskrystallisirte Monokaliumsalz kocht man mit starkem Alkohol aus und krystallisirt es aus Wasser um. — Die freie Säure, aus dem Silbersalz durch HCl abgeschieden, krystallisirt (aus Wasser) in dicken Nadeln. Verliert bei 120° ein Molekül Wasser und geht bei 155° in das Anhydrid $C_8H_5NSO_5$ über. Schmilzt gegen 155—160°. Das Anhydrid beginnt unter 200° zu sublimiren, schmilzt aber nicht bei 240°. Die Säure ist mäſsig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Schmelzen mit Kali entsteht v-Oxyphtalsäure. Zerfällt durch koncentrirte Salzsäure bei 150° in NH_3 und v-Sulfophtalsäure.

Salze: Stokes, *Am.* 6, 263. — $K.C_8H_6NSO_6$. Feine Nadeln (Comstock). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in kochendem Alkohol. Verliert bei 100° 1 H_2O. — $K_2.C_8H_3NSO_5$ (bei 170°). Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt ohne Zersetzung bei 300°. — $Ba.C_8H_5NSO_6$ (bei 135°). Durch Kochen der Säure mit $BaCO_3$ bereitet. Fast unlöslich in Wasser. — $Pb.C_8H_5NSO_6$. Kleine Prismen. Fast unlöslich in kochendem Wasser. Verliert unter 145° 1 H_2O. — $Ag.C_8H_6NSO_6$. Wird durch Fällen des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$ bereitet. Durchsichtige Nadeln. Krystallisirt unverändert aus heiſser, verdünnter Salpetersäure (C.). Sehr schwer löslich in Wasser. Verliert unter 135° 1 H_2O (St.). — $Ag_2.C_8H_5NSO_6$. Wird durch Fällen des Dikaliumsalzes mit $AgNO_3$ als halbkrystallinische Masse erhalten. Unlöslich in kochendem Wasser, löst sich aber leicht in kochender, koncentrirter Salpeterlösung. Verliert unter 135° $1H_2O$.

Methylester $C_9H_7NSO_5 = CO_2H.C_6H_3{<}{SO_2 \atop CO}{>}N.CH_3$. *Bildung.* Aus dem entwässerten Silbersalz $Ag.C_8H_4NSO_4$ und CH_3J bei 100° (Stokes, *Am.* 6, 269). — Lange, schmale Tafeln. Schmelzp.: 190,7—191,7° (kor.). Leicht löslich in Alkohol. Liefert mit PCl_5 ein Chlorid, das mit Wasser den Monomethylester regenerirt und mit Holzgeist den Dimethylester liefert.

Dimethylester $C_{10}H_9NSO_5 = CH_3O.CO.C_6H_3{<}{SO_2 \atop CO}{>}N.CH_3$. *Bildung.* Aus dem bei 135° entwässerten Blei- oder Disilbersalz und CH_3J; durch Behandeln des Monomethylesters mit PCl_5 und dann mit Holzgeist (Stokes, *Am.* 6, 270). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 180° (kor.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Sublimirt unzersetzt.

Trimethylester $C_{11}H_{13}NSO_6 = CH_3O.CO.C_6H_3{<}{SO_2 \atop C(OCH_3)_2}{>}NH$. *Bildung.* Durch Behandeln von Sulfaminphtalsäurechlorid (s. u.) mit überschüssigem Holzgeist (Stokes, *Am.* 6, 276). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 143,5—144,5° (kor.). Mäſsig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heiſsem Wasser.

Chlorid $C_8H_3NPSO_4Cl_5 = COCl.C_6H_3{<}{SO_2 \atop CCl_2}{>}N.POCl_2$. *Bildung.* Beim Behandeln des entwässerten Monokaliumsalzes $K.C_8H_4NSO_5$ mit 2 Thln. PCl_5 (Stokes, *Am.* 6, 274). Das Produkt wird mit ätherhaltigem Phosphoroxychlorid ausgezogen. — Kleine, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 120—126°.

2. **m-Phtalsäure** (Isophtalsäure). *Bildung.* Bei der Oxydation von m-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ (Fittig, Velguth, *A.* 148, 11) oder m-Toluylsäure (Weith, Landolt, *B.* 8, 721) mit Chromsäuregemisch. Isophtalsäurenitril $C_6H_4(CN)_2$ entsteht beim Glühen von m-benzoldisulfonsaurem Kalium mit KCN (Barth, Senhofer, *A.* 174, 236; *B.* 8, 1481; Meyer, Michler, *B.* 8, 672; Nölting, *B.* 8, 1112); ebenso aus m-Chlorbenzolsulfonsäure $C_6H_4Cl.SO_3H$ (Meyer, Stüber, *A.* 165, 165) und m-Brombenzolsulfonsäure (Limpricht, *A.* 180, 92) mit KCN. Das Nitril entsteht auch in kleiner Menge beim Glühen von m-Phenylensenföl $C_6H_4(N.CS)_2$ mit Kupferpulver (Billeter, Steiner, *B.* 20, 231). Aus m-Dibrombenzol entsteht, durch Behandeln, mit Chlorameisenester und Natriumamalgam, Isophtalsäureester (Wurster, *A.* 176, 149). Isophtalsäure wird ferner gebildet: beim Schmelzen von sulfobenzoësaurem Kalium (V. Meyer, *A.* 156, 275), m-brombenzoësaurem Kalium (Ador, Meyer, *A.* 159, 16), disulfobenzoësaurem Kalium (Barth, Senhofer, *A.* 159, 228), Kaliumbenzoat (Richter, *B.* 6, 876 u. 879) mit Natriumformiat; bei starkem Erhitzen von Natriumbenzoat (Conrad, *B.* 6, 1395). Beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure $C_{10}H_{10}O_8$ (Baeyer, *A. Spl.* 7, 4) oder Hydroprehnitsäure (Baeyer, *A.* 166, 334) mit Vitriolöl. Entsteht, neben Trimellithsäure, bei der Oxydation von Xylidinsäure $C_6H_3(CH_3)(CO_2H)_2$ mit Chamäleonlösung (Krinos, *B.* 10, 1494) und von Colophonium mit verdünnter Salpetersäure (Schreder, *A.* 172, 94). Beim Kochen von m-Cyanbenzoësäure mit Natronlauge (Sandmeyer, *B.* 18, 1499). — *Darstellung.* Man behandelt das m-Xylolderivat $C_6H_4(CH_2.OC_2H_5)_2$ mit Chromsäuregemisch (Kipping, *B.* 20, 46). — Zolllange, haarfeine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt

unzersetzt und ohne Anhydridbildung; bildet, beim Kochen mit Anilin, kein Anilid (Unterschied von Phtalsäure). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 358. 1 Thl. Säure löst sich in 460 Thln. siedenden Wassers und in 7800 Thln. Wasser bei 25°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (FITTIG, STORRS, *A.* 153, 284). Neutralisationswärme (durch NaOH) = 17,500 Cal. (COLSON, *A. ch.* [6] 8, 285).

Salze: FITTIG, VELGUTH. — $K_2.C_8H_4O_4$. — $Ca.\bar{A} + 2^1/_2H_2O$. Feine Nadeln, in heißem Wasser wenig löslicher als in kaltem: eine heiß gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten nichts ab. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Feine Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (Trennung der Isophtalsäure von der Terephtalsäure). Hält $3^1/_2H_2O$ (KELBE, *A.* 210, 20). Verwittert leicht. Krystallisirt mit $6H_2O$ in glänzenden, triklinen (HEINTZE, *J.* 1885, 1502) Prismen (RAHNENFÜHRER, *Privatmitth.*). — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag; bläht sich beim Erhitzen wurmförmig auf. Fast unlöslich in kochendem Wasser (KELBE).

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_4O_4(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (BAEYER, *A.* 166, 340). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 64—65°. Destillirt unzersetzt.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FITTIG, STORRS). — Flüssig; erstarrt bei 0° krystallinisch. Siedep.: 285°. Schwerer als Wasser.

Diphenylester $C_{20}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen des Chlorids mit Phenol (SCHREDER, *B.* 7, 708). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 120°. In Alkohol schwer löslich. Zerfällt mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in Phenol und Dithioisophtalsäure $C_8H_6O_2S_2$ (?).

Chlorid $C_8H_4O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus der Säure und PCl_5 (SCHREDER, *B.* 7, 708), im Rohr, bei 200° (MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1849). — Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 41°; Siedep.: 276°.

Amid $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CO.NH_2)_2$. Pulver. Schmelzp.: 265°. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol, fast gar nicht in anderen Lösungsmitteln (BEYER, *J. pr.* [2] 22, 352). Kleine, glänzende Blättchen, die oberhalb 270° schmelzen (LUCKENBACH, *B.* 17, 1431). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Nitril $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$. *Bildung.* Bei der Destillation von m-benzoldisulfonsaurem Kalium mit KCN (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1481), oder von m-brombenzolsulfonsaurem Kalium mit entwässertem Blutlaugensalz (LIMPRICHT, *A.* 180, 92). Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Thioisophtalamid $C_6H_4(CS.NH_2)_2$ mit wässeriger Bleizuckerlösung (LUCKENBACH, *B.* 17, 1430). (Reindarstellung des Nitrils). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 156° (KÖRNER, MONSELISE, *J.* 1876, 374); 158—159° (B., S., *A.* 174, 236). Die sublimirte Substanz schmilzt bei 160—161° (B., S.). Wenig löslich in siedendem Wasser, etwas mehr in heißem Alkohol.

Isophtalimidodimethyläther $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_4\left(C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown OCH_3\end{smallmatrix}\right)_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid dieses Aethers entsteht beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von 1 Thl. (1 Mol.) Isophtalsäurenitril in 6 Thln. absolutem Essigäther und (2 Mol.) Holzgeist (LUCKENBACH, *B.* 17, 1430). Nach 2tägigem Stehen werden die ausgeschiedenen Krystalle abgehoben, mit absolutem Aether gewaschen, dann mit Aether übergossen und durch Natronlauge zerlegt. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 59—62°. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, in NH_4Cl und Isophtalsäuredimethylester.

Isophtalimidodiäthyläther $C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_6H_4\left(C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown OC_2H_5\end{smallmatrix}\right)_2$. *Bildung.* Aus (1 Mol.) Isophtalsäurenitril, (2 Mol.) Aethylalkohol, absolutem Essigäther und Salzsäuregas (wie beim Dimethyläther) (LUCKENBACH, *B.* 17, 1431). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 66°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 120° in Weingeist und Isophtalonitril. Das salzsaure Salz zerfällt, in der Hitze, glatt in C_2H_5Cl und Isophtalamid. Das salzsaure Salz wird durch Wasser in NH_4Cl und Isophtalsäurediäthylester zerlegt; mit alkoholischem Ammoniak liefert es Isophtalamidin $C_8H_{10}N_4$. — $C_{12}H_{16}N_2O_2.2HCl$. Nadeln (aus absolutem Essigäther). Erweicht bei etwa 255°, schmilzt aber völlig erst oberhalb 270°. Leicht löslich in Wasser.

Dithioisophtalimidodiäthyläther $C_{12}H_{16}N_2S_2 = C_6H_4\left(C\begin{smallmatrix}\diagup NH\\ \diagdown S.C_2H_5\end{smallmatrix}\right)_2$. *Bildung.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus (1 Mol.) Isophtalsäurenitril, (2 Mol.) Aethylmercaptan und der zehnfachen Menge absolutem Essigäther (LUCKENBACH, *B.* 17, 1435). — Krystallinisch. Leicht zersetzlich. Das Hydrochlorid zerfällt beim Schmelzen in C_2H_5Cl und andere Körper; mit Wasser setzt es sich um in NH_4Cl und Dithioisophtalsäurediäthylester. — $C_{12}H_{16}N_2S_2.2HCl$. Kleine Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Tetrahydroisophtalsäure $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Kochen einer alkalischen Lösung von Isophtalsäure mit Natriumamalgam (BAEYER, *B.* 19, 1807). — Nadeln. Schmelzp.: 199°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_8H_8O_4$. Amorpher Niederschlag.

(s-)**Chlorisophtalsäure** $C_8H_5ClO_4 + \frac{1}{2}H_2O = C_6H_3Cl(CO_2H)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ ($CO_2H : CO_2H : Cl = 1 : 3 : 5$). *Darstellung.* Man versetzt eine stark abgekühlte, wässerige Lösung von salzsaurer (s-)Amidoisophtalsäure mit (1 Mol.) Kaliumnitrit, löst die nach einiger Zeit gefällte Diazoisophtalsäure in abgekühlter, rauchender Salzsäure und erhitzt zum Kochen (BEYER, *J. pr.* [2] 25, 506). Die gebildete Chlorisophtalsäure befreit man von einem Gehalte an Oxyisophtalsäure durch Kochen mit Kalk, wobei letztere Säure als basisches Kalksalz ausfällt. — Lange, sehr feine Nadeln (aus Wasser). Hält, über H_2SO_4 getrocknet, $\frac{1}{2}H_2O$. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. 1 Thl. löst sich bei 15° in 3450 Thln. Wasser. — $K_2.\bar{A}$ (bei 140°). Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Mg.\bar{A} + 7H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Aeufserst feine, lange Nadeln oder rechtwinkelige Tafeln. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Kleine Prismen. 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 28,2 Thln. Wasser. — $Sr.\bar{A} + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Haarfeine, lange Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 108 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Feine Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 71 Thln. Wasser. — $Cd.\bar{A}$ (bei 150°). Sehr kleine Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 15° in 330 Thln. Wasser. — $Cu.\bar{A}$ (bei 130°). Blauer, krystallinischer Niederschlag; ganz unlöslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelatinöser Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird. Krystallisirt aus heifsem Wasser in sehr kleinen Nadeln.

Diäthylester $C_{12}H_{13}ClO_4 = C_8H_3ClO_4(C_2H_5)_2$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 45° (BEYER).

a-Jodisophtalsäure $C_8H_5JO_4$ ($CO_2H : CO_2H : J = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Beim Behandeln von m-Acetyl-o-Jodtoluol ($CH_3 : J : C_2H_3O = 1 : 2 : 5$) mit CrO_3 und Eisessig (KLINGEL, *B.* 18, 2701). — Kleine Nadeln (aus Essigsäure). Schmelzp.: 203—204°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und in warmem Chloroform. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, p-Oxybenzoësäure. Mit Natriumamalgam entsteht Benzoësäure. — $Ba.\bar{A}$. Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser.

Nitroisophtalsäuren $C_8H_5NO_6 = C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$. a. (s-)(α-)Säure $C_8H_5NO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ($CO_2H : CO_2H : NO_2 = 1 : 3 : 5$). *Darstellung.* Man digerirt Isophtalsäure mit (10 Thln.) rauchender Salpetersäure, bis die Lösung durch Wasser nicht mehr gefällt wird (STORRS, FITTIG, *A.* 153, 285; BEYER, *J. pr.* [2] 25, 470). — Grofse, dünne Blättchen. Schmilzt unter geringer Bräunung bei 248—249°. Aufserordentlich leicht löslich in Alkohol. 1 Thl. Säure löst sich bei 15° in 685 Thln., bei 16° in 585 Thln., bei 99° in 1,23 Thln. Wasser (B.).

Salze: BEYER. — $NH_4.C_8H_4NO_6$. — $Na_2.C_8H_3NO_6 + H_2O$. Nadeln (aus wässerigem Alkohol). 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 312 Thln. Alkohol (von 80%). — $K_2.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). 1 Thl. löst sich bei 15° in 134 Thln. Alkohol (von 80%). — $Mg.\bar{A} + 5H_2O$. Glänzende Körner. Verliert über H_2SO_4 $\frac{1}{2}H_2O$. In heifsem Wasser nicht viel leichter löslich als in kaltem. 1 Thl. Salz löst sich bei 15° in 46,5 Thln. Wasser. — $Ca.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Warzen (ST., F.). Löslich in 140 Thln. Wasser von 15°. — $Sr.\bar{A} + 4\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Färbt sich am Lichte intensiv violettroth. Löslich in 212 Thln. Wasser von 15°. — $Ba.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (ST., F.). Färbt sich am Lichte rasch rosenroth. Löslich in 117 Thln. Wasser von 15°. — $Zn.\bar{A} + H_2O$. Kleine Körner. Löslich in 182 Thln. Wasser von 15°. — $Cd.\bar{A} + 2H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Eine koncentrirte, heifse, wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zur steifen Gallerte. Löslich in 133 Thln. Wasser von 15°. — $Pb.\bar{A} + \frac{1}{4}PbO$(?). Niederschlag. — $Mn.\bar{A} + 5H_2O$. Kurze, derbe Prismen. Verliert über H_2SO_4 $2\frac{1}{2}H_2O$. Löslich in 41 Thn. Wasser von 15°. — $Fe_2.\bar{A}_3 + \frac{3}{4}Fe_2O_3$ (bei 150° getrocknet). Gelatinöser, hellbrauner Niederschlag. — $Ni.\bar{A} + 4\frac{1}{2}H_2O$. Bläulichgrüne, kleine Körner. Löslich in 36,5 Thln. Wasser von 15°. — $Co.\bar{A} + 4\frac{1}{2}H_2O$. Hellrothe Körner. Löslich in 46,3 Thln. Wasser von 15°. — $Cu.\bar{A} + \frac{1}{2}CuO$. Blauer, gelatinöser Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Schwachgelblicher voluminöser Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_9NO_6 = C_8H_3NO_6(CH_3)_2$. Glänzende, feine, verfilzte Nadeln. Schmelzp.: 121,5° (BEYER). Riecht beim Erwärmen nach Anis.

Diäthylester $C_{12}H_{13}NO_6 = C_8H_3NO_6(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (STORRS, FITTIG). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 83,5°. Verhalten beim Erstarren: BEYER. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem.

Dieselbe(?) (s-)Säure entsteht bei der Oxydation von (s-)Nitro-m-Xylol mit Chromsäuregemisch (WROBLEWSKY, *B.* 15, 1022). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. — Das Calcium- und Baryumsalz sind in Wasser sehr schwer löslich. — $Pb.C_8H_3NO_6 + 3H_2O$. Grofse Prismen.

b. β-Säure. *Bildung.* Entsteht, neben der α-Säure, beim Nitriren von Isophtalsäure (BEYER, *J. pr* [2] 22, 352). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 260°.

(s-)**Amidoisophtalsäure** $C_8H_7NO_4 + 2H_2O = C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2 + 2H_2O$ ($CO_2H : CO_2H : NH_2 = 1:3:5$). *Bildung.* Beim Behandeln von (s-)Nitroisophtalsäure mit Zinn und Salzsäure (STORRS, FITTIG; BEYER, *J. pr.* [2] 25, 491). — Dicke Prismen (aus Alkohol oder Essigsäure), Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Sublimirt nicht ohne Zersetzung. 1 Thl. löst sich bei 15° in 962 Thln. und bei 99° in 108,2 Thln. Wasser (B.). Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothbraune Färbung. Liefert mit HNO_2 (s-)Oxyisophtalsäure.

Salze: BEYER. — $Na_2.C_8H_5NO_4$. Amorph. — $K_2.\bar{A}$. In Wasser äußerst löslich. Krystallisirt aus Alkohol von 90% wasserfrei, in feinen Nadeln. — $Mg.\bar{A} + 4\frac{1}{2}H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Feine, lange Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 15° in 5,02 Thln. Wasser. — $Ca.\bar{A} + 3\frac{1}{2}H_2O$. Warzenförmig vereinigte, feine Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 15° in 13,44 Thln. Wasser. — $Sr.\bar{A} + H_2O$. Kleine Tafeln und Blättchen. Löslich in 11,61 Thln. Wasser von 15°. — $Ba.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Löslich in 18,42 Thln. Wasser von 15°. — $Zn.\bar{A}$ (bei 140°). Undeutlich krystallinischer Niederschlag. — $Cd.\bar{A}$ (bei 140°). Amorpher, unlöslicher Niederschlag. — $Pb.\bar{A} + \frac{1}{8}PbO$ (bei 140°). Amorpher, unlöslicher Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$ (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag. — $C_8H_7NO_4.HCl + H_2O$. Lange Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in koncentrirter Salzsäure (ST., F.). — $(C_8H_7NO_4.HCl)_2.PtCl_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Dunkelgelbe, sehr schmale, dünne Blättchen und Prismen. — $C_8H_7NO_4.HBr$. Nadeln oder kurze Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_7NO_4.HNO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Tafeln, Blättchen oder kurze, derbe Prismen. Nicht sehr leicht löslich in Wasser. — $(C_8H_7NO_4)_2.H_2SO_4 + H_2O$. Prismen, leicht löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_{11}NO_4 = C_8H_5NO_4(CH_3)_2$. *Darstellung.* Man trägt in ein durch Eis gekühltes Gemisch von 30 g Nitroisophtalsäuredimethylester, 200 g Methylalkohol und 300 g starke Salzsäure allmählich Zinkstaub ein, versetzt dann mit Wasser, neutralisirt nahezu mit Soda und giebt viel Natriumacetat hinzu. Der erhaltene Niederschlag wird aus Holzgeist umkrystallisirt (BEYER). — Ziemlich breite, sehr dünne Tafeln und Blättchen. Schmelzp.: 176°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Aether. Die ätherische Lösung fluorescirt violettroth.

Diäthylester $C_{12}H_{15}NO_4 = C_8H_5NO_4(C_2H_5)_2$. Dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 118° (BEYER). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Aether. Die Lösungen fluoresciren violettroth.

Acetamidoisophtalsäure $C_{10}H_9NO_5 = (CO_2H)_2.C_6H_3.NH(C_2H_3O)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer heißen, wässerigen m-Acetxylidinlösung $(CH_3)_2.C_6H_3.NH(C_2H_3O)$ mit Chamäleonlösung (HOFMANN, *B.* 9, 1300). — H. bezeichnet diese Säure als Amidophtalsäure. — Kleine Krystalle. Zersetzt sich beim Schmelzen. Aeußerst schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol. Bleibt beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 120° unverändert.

Dithioisophtalsäure $C_8H_6O_2S_2$. **Diäthylester** $C_{12}H_{14}O_2S_2 = C_6H_4(CO.S.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von salzsaurem Dithioisophtalimidodiäthyläther mit Wasser (LUCKENBACH, *B.* 17, 1435). $C_6H_4\left(C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown S.C_2H_5\end{matrix}\right)_2.2HCl + 2H_2O = C_{12}H_{14}O_2S_2 + 2NH_4Cl$. — Kleine Nadeln.

Dithioisophtalamid $C_8H_8N_2S_2 = C_6H_4(CS.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Sättigen einer Lösung von 1 Thl. Isophtalsäurenitril in 12 Thln. Alkohol und 1 Thl. koncentrirtem alkoholischen Ammoniak mit H_2S (LUCKENBACH, *B.* 17, 1429). — Gelbe Krystalle. Schmilzt bei 199—200°, dabei größtentheils in H_2S und Isophtalsäurenitril zerfallend. Wenig löslich in CS_2 und Aether, etwas leicht in siedendem Alkohol (Unterschied von Thioterephtalamid).

Sulfoisophtalsäuren $C_8H_6SO_7 = SO_3H.C_6H_3(CO_2H)_2$. a. (s-)Säure $C_8H_6SO_7 + 2H_2O$ ($CO_2H : CO_2H : SO_3H = 1:3:5$). *Bildung.* Aus Isophtalsäure und SO_3 (HEINE, *B.* 13, 493). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Isophtalsäure mit 4 Thln. stark rauchender Schwefelsäure 6 Stunden lang auf 200° und fällt dann mit der doppelten Menge Wasser. Der Niederschlag wird abgesogen, durch wenig Wasser die Sulfonsäure von der Isophtalsäure getrennt und die wässerige Lösung durch Schwefelsäure gefällt (LÖNNIES, *B.* 13, 704). — Lange Nadeln oder Prismen; zerfließlich. Aeußerst leicht löslich in Wasser, wenig in verdünnter Schwefelsäure. Schmilzt bei plötzlichem Erhitzen, unter Bräunung, bei 257—258° (L.). Das Kaliumsalz liefert, beim Schmelzen mit Kali, (s-)Oxyisophtalsäure und mit Kaliumformiat Trimesinsäure $C_9H_6O_6$. — $K.C_8H_5SO_7 + 3H_2O$. Wird durch Auflösen des Trikaliumsalzes in heißer Salzsäure erhalten (H.). Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $K_3.C_8H_3SO_7 + xH_2O$. Feine Nadeln; äußerst löslich in Wasser. — $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 8H_2O$. Flache

Nadeln, leicht löslich in Wasser (L.). — Das Bleisalz ist ein sehr schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

b. (a-)Säure $C_8H_6SO_7 + 2H_2O$ ($CO_2H : CO_2H : SO_3H = 1:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von (a-)m-Xylolsulfonsäure (JACOBSEN, LÖNNIES, *B.* 13, 1556) oder von Sulfamin-m-Toluylsäure (REMSEN, ILES, *Am.* 1, 122; COALE, REMSEN, *Am.* 3, 206) mit $KMnO_4$. — Flache Nadeln. Sehr hygroskopisch. Schmelzp.: 235—240° (J., L.); 243 bis 244° (C., R.). Löst sich in weniger als gleich viel Wasser. Wird durch Schmelzen mit Kali leicht in a-Oxyisophtalsäure übergeführt. — $K.C_8H_5SO_7 + 2H_2O$. Glänzende Nadeln (J., L.). 100 Thle. Wasser lösen bei 26° 1,59 Thle. Salz (C., R.). — $K_3.C_8H_3SO_7$. Sehr löslich in Wasser (C., R.). — $Ca.C_8H_4SO_7 + 4^1/_2H_2O$. Monokline (?) Prismen; sehr leicht löslich in Wasser (R., J.). — $Ba.C_8H_4SO_7 + 3H_2O$. Wird aus der Lösung des sauren Kaliumsalzes oder der freien Säure durch $BaCl_2$ in kleinen, schwer löslichen Nadeln gefällt (J., L.). Krystallisirt mit 1-, 2- und 4(?)H_2O. 100 Thle. Wasser lösen bei 23,5° 0,073 Thle. Salz (C., R.). — $Ba_3(C_8H_3SO_7)_5 + 3H_2O$ (C., R.). — Das Bleisalz ist ein krystallinischer, fast unlöslicher Niederschlag. — Weder die freie Säure, noch das saure Kaliumsalz werden durch $AgNO_3$ gefällt.

Sulfaminisophtalsäure $C_8H_7NSO_6 = NH_2.SO_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (a-)m-Xylolsulfamid $C_6H_3(SO_2.NH_2)(CH_3)_2$ mit Chamäleonlösung (ILES, REMSEN, *B.* 11, 464; JACOBSEN, *B.* 11, 900). Bei der Oxydation von Sulfamin-m-Toluylsäure durch alkalische Chamäleonlösung (REMSEN, ILES, *Am.* 1, 122; COALE, REMSEN, *Am.* 3, 209). — Nicht im freien Zustande bekannt. Zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und die Anhydrosäure $C_8H_5NSO_5$. Diese krystallisirt aus Wasser in kurzen Nadeln. Schmelzp.: 282—284° (kor. 289°). Löslich in 220 Thln. Wasser von 10° (JACOBSEN, LÖNNIES, *B.* 13, 1557). Geht beim Schmelzen mit Kali in a-Oxyisophtalsäure über. Verhält sich beim Neutralisiren mit Alkalien wie eine einbasische Säure (JACOBSEN, *B.* 13, 1554), wie eine zweibasische Säure (COALE, REMSEN). — $K.C_8H_4SNO_5 + 2H_2O$. Rektanguläre Prismen. Wird aus dem neutralen Salze durch Fällen mit HCl erhalten (J., R.). Giebt nur schwer alles Kalium ab. 100 Thle. Wasser lösen bei 26,3° 2,3 Thle. Salz (COALE, REMSEN). — $K_2.C_8H_5NSO_6 + 4H_2O$. Lange Nadeln, äufserst löslich in Wasser (COALE, REMSEN). — $Ca(C_8H_4NSO_5)_2 + 4H_2O$ (C., R.). — $Ca.C_8H_5NSO_6 + 6H_2O$. Grofse, monokline (?) Krystalle, die an der Luft rasch $3H_2O$ verlieren (C., R.). — $Ba(C_8H_4NSO_5)_2 + 4H_2O$. Monokline Tafeln (C., R.). — $Ba.C_8H_5NSO_6 + 4H_2O$. Dicke, monokline Tafeln, schwer löslich in Wasser (C., R.). — $Ag_3.C_8H_4NSO_6$. Durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit überschüssiger Silberlösung (JACOBSEN, *B.* 12, 2320). Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser.

c. (v-)Säure ($CO_2H : CO_2H : SO_3H = 1:3:2$).

Sulfaminisophtalsäure $C_6H_3(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (v-)m-Xylolsulfamid $NH_2.SO_2.C_6H_3(CH_3)(CH_3)$ mit Chamäleonlösung (JACOBSEN, *B.* 11, 902). Bildet kein schwer lösliches saures Kaliumsalz. Geht beim Schmelzen mit Kali in v-Oxyisophtalsäure über.

3. p-**Phtalsäure** (Terephtalsäure). *Bildung.* Entsteht ganz allgemein bei der Oxydation von p-Diderivaten des Benzols (mit zwei kohlenstoffhaltigen Seitenketten) durch Chromsäuregemisch; also aus p-Xylol (BEILSTEIN), Cymol, Cuminol (DE LA RUE, H. MÜLLER, *A.* 121, 87), p-Toluylsäure (BEILSTEIN, YSSEL, *A.* 137, 308) u. s. w. Bei der Oxydation von Terpentinöl (CAILLOT, *J.* 1847/48, 728), Cajeputöl, Citronenöl, Thymen $C_{10}H_{16}$ (im Thymianöl) mit Salpetersäure (SCHWANERT, *A.* 132, 260). Beim Schmelzen von p-sulfobenzoësaurem Kalium mit Natriumformiat (REMSEN, *B.* 5, 379). Terephtalsäurenitril entsteht beim Destilliren von p-benzoldisulfonsaurem Kalium (GARRICK, *Z.* 1869, 551), p-chlorbenzolsulfonsaurem Kalium (NÖLTING, *B.* 8, 1113), p-brombenzolsulfonsaurem Kalium (IRELAN, *Z.* 1869, 164; BARTH, SENHOFER, *A.* 174, 242; LIMPRICHT, *A.* 180, 88) mit entwässertem Blutlaugensalz. Der Diäthylester entsteht aus p-Dibrombenzol, Chlorameisensäureäthylester und Natriumamalgam (BONZ, *B.* 18, 2305). Siehe auch Terephtalaminsäure. — *Darstellung.* Man oxydirt p-Xylol oder Römisch-Kümmelöl mit Chromsäuregemisch (BEILSTEIN, *A.* 133, 41). — Pulver. Neutralisationswärme (durch NaOH) = 16,500 Cal. (COLSON, *A. ch.* [6] 8, 285). Fast unlöslich in Wasser, Aether (Trennung der Terephtalsäure von einbasischen und anderen Säuren) und Chloroform. Sublimirt unzersetzt (ohne Anhydridbildung) und ohne vorher zu schmelzen. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Benzol. Wird von Natriumamalgam in Tetrahydroterephtalsäure $C_8H_{10}O_4$ übergeführt. Ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor wirkt bei 240° nicht auf Terephtalsäure ein (GUYE, *Dissert. Genf* [1884], 40). Liefert kein Anhydrid; aus terephtalsaurem Silber und Acetylchlorid entstehen Essigsäureanhydrid und Terephtalsäure (NOWASCHIN, *Ж.* 13, 141). Beim Kochen von Terephtalsäure und Anilin entsteht kein Anilid (Unterschied von Phtalsäure) (MICHAEL, PALMER, *B.* 19, 1376).

Durch Erhitzen von Terephtalsäure mit Isobutylalkohol fand MENSCHUTKIN (*Ж.* 13, 532), dass die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung bei dieser Säure eine ungemein geringe ist, und der Grenzwerth der Esterbildung nur sehr langsam erreicht wird. Die Terephtalsäure enthält also beide Carboxyle an tertiär gebundenem Kohlenstoff.

Salze: BEILSTEIN, *A.* 133, 42. — $(NH_4)_2.C_8H_4O_4$. — $Ca.C_8H_4O_4 + 3H_2O$. Kleine Krystalle. 1 Thl. Salz löst sich bei 6° in 1213,8 Thle. Wasser. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Kleine Tafeln. 1 Thl. Salz löst sich in 355,4 Thln. Wasser von 5°. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag (CAILLOT).

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_8H_4O_4(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus Terephtalsäurechlorid und Holzgeist (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* 121, 89). — Lange, flache Nadeln (charakteristisches Derivat). Schmelzp.: 140° (SCHWANERT, *A.* 132, 269). Sublimirt unzersetzt.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_2H_5)_2$. Lange Prismen. Schmelzp.: 44° (SCHWANERT). Leicht löslich in kaltem Alkohol.

Dinormalpropylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_8H_4O_4(C_3H_7)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Propyljodid (BERGER, *B.* 10, 1742). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 31°.

Diisopropylester $C_{14}H_{18}O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 55—56° (BERGER).

Dinormalbutylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_8H_4O_4(C_4H_9)_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid der Säure und Normalbutylalkohol (BERGER). — Flüssig.

Diisobutylester $C_{16}H_{22}O_4$. Blättchen. Schmelzp.: 52,5° (BERGER).

Der Ester des **Trimethylcarbinols** konnte nicht dargestellt werden (BERGER).

Diisoamylester $C_{18}H_{26}O_4 = C_8H_4O_4(C_5H_{11})_2$. Schuppen. Leicht löslich in Alkohol (DE LA RUE, MÜLLER).

Diphenylester $C_{20}H_{14}O_4 = C_8H_4O_4(C_6H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Phenol (SCHREDER, *B.* 7, 707). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 191°.

Chlorid $C_8H_4O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Aus der Säure und PCl_5. — Nadeln. Schmelzp.: 77—78° (SCHREDER, *B.* 7, 707); Siedep.: 259° (BERGER, *B.* 10, 1743).

Terephtalaminsäure $C_8H_7NO_3 = NH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Aus p-Diazobenzoësäurechlorid und Kupfercyanür (SANDMEYER, *B.* 18, 1498). — Mikroskopische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 214°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in NH_3 und Terephtalsäure.

Amid $C_8H_8N_2O_2 = C_6H_4(CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und NH_3 (DE LA RUE, MÜLLER). — Amorph, unlöslich in allen Lösungsmitteln.

Nitril $C_8H_4N_2 = C_6H_4(CN)_2$. *Bildung.* Aus dem Amid und P_2O_5 (DE LA RUE, MÜLLER). Bei der Destillation von p-brombenzolsulfonsaurem Calcium mit Blutlaugensalz (s. o.). — Schmelzp.: 215° (LIMPRICHT, *A.* 180, 89); 222° (KÖRNER, MONSELISE, *J.* 1876, 374). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in kochendem Aether.

Additionsprodukte der Terephtalsäure. **Tetrahydroterephtalsäure** $C_8H_{10}O_4 = C_6H_8(CO_2H)_2$. *Bildung.* Man kocht die Lösung von 1 Thl. Terephtalsäure in möglichst wenig Natronlauge 20 Stunden lang unter allmählichem Zusatz von 100 Thln. Natriumamalgam (mit 4 % Na) (BAEYER, *B.* 19, 1805). — Baumförmig angeordnete, kleine Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 120 Thln. kochenden Wassers. Sublimirbar. Wird von HJ bei 240° in Hexahydroterephtalsäure übergeführt. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. Wird von alkoholischer Chamäleonlösung, schon in der Kälte, zu Oxalsäure oxydirt.

Dimethylester $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_8O_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl oder aus dem Silbersalz und CH_3J (BAEYER). — Fenchelartig riechende Prismen. Schmelzp.: 39°. Die Lösungen fluoresciren blau. Die ätherische Lösung giebt mit $C_2H_5.ONa$ einen rosenrothen Niederschlag.

Hexahydroterephtalsäure $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrahydroterephtalsäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (BAEYER, *B.* 19, 1806). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 295°. Sublimirbar. In H_2O weniger löslich als Tetrahydroterephtalsäure. Wird von alkalischer Chamäleonlösung schwer angegriffen.

Dimethylester. Schmelzp.: 58° (BAEYER). Die ätherische Lösung fluorescirt nicht.

Dibromhexahydroterephtalsäure $C_8H_{10}Br_2O_4 + H_2O = C_6H_8Br_2(CO_2H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Schütteln von 10 g Tetrahydroterephtalsäure mit 100 g einer ätherischen Bromlösung (von 5 %) (BAEYER *B.* 19, 1807). — Würfelförmige Körner. Besitzt dieselbe Löslichkeit in Wasser wie die Tetrahydroterephtalsäure. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht eine Säure $C_8H_8O_4$ (?). Silberoxyd erzeugt eine Säure $C_8H_{10}O_6$ (?), aus welcher durch Brom Tetrabrombrenzkatechin hervorgeht.

Dimethylester $C_{10}H_{14}Br_2O_4 = C_8H_8Br_2O_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus Tetrahydroterephtalsäuredimethylester und Brom (BAEYER, *B.* 19, 1808). — Sehr grofse Prismen.

Schmelzp.: 73°. Wird von alkoholischem KCN in Tetrahydroterephtalester zurückverwandelt.

Substitutionsprodukte der Terephtalsäure.

Chlorterephtalsäure $C_8H_5ClO_4 = C_6H_3Cl(CO_2H_2)$. *Bildung.* Man mengt innig 1 Thl. Amidoterephtalsäure mit 1,2 Thln. koncentrirter Salzsäure und 3 Thln. Cu_2Cl_2 und lässt, unter Erwärmen und Schütteln, die Lösung von 0,4 Thln. $NaNO_2$ zufliefsen (AHRENS, *B.* 19, 1637). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in viel heifsem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{10}H_9ClO_4 = C_8H_3ClO_4(CH_3)_2$. Seideglänzende Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 60° (AHRENS). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser.

Amid $C_8H_7ClNO_2 = C_6H_3Cl(CO.NH_2)_2$. Krusten (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° (AHRENS, *B.* 19, 1639). Schwer löslich in Wasser.

Bromterephtalsäure $C_8H_5BrO_4 + H_2O = C_6H_3Br(CO_2H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Durch Oxydiren von m-Brom-p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_3Br.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (FISCHLI, *B.* 12, 619). Beim Kochen von Bromcymol (aus Thymol und PBr_5) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (FILETI, CROSA, *G.* 16, 297). — Mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 304—305° (FISCHLI); 291—297° (FILETI, *G.* 16, 285). Fast unlöslich in kaltem Aether, leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. 1000 Thle. Wasser lösen bei 24° 1,1—1,8 Thle. (FILETI). Unlöslich in Benzol. Die im Vakuum, über H_2SO_4, getrocknete Säure ist wasserfrei. Zerfällt, beim Schmelzen mit Natron, in Oxyterephtalsäure, CO_2, Phenol und HBr. — Das Kupfersalz ist ein hellblauer, krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_3BrO_4$. Weifse, unlösliche Flocken.

Dimethylester $C_{10}H_9BrO_4 = C_8H_3BrO_4.(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (FISCHLI). — Nädelchen. Schmelzp.: 42° (FISCHLI); 52—53° (FILETI). Siedet oberhalb 300°.

Chlorid $C_8H_3BrO_2.Cl_2$. Oel. Siedep.: 304,5—305,5° (kor.). Wird von Wasser langsam zersetzt (FISCHLI).

Amid $C_8H_3BrO_2(NH_2)_2$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid und NH_3 (FISCHLI). — Nädelchen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 270°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

p-Dibromterephtalsäure $C_8H_4Br_2O_4 = C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$ (CO_2H : Br : CO_2H : Br = 1:3:4:6). *Bildung.* Entsteht, neben der Säure $C_{10}H_{10}Br_2O_4$ und einer anderen Säure, beim Kochen von Dibromcymol $CH_3.C_6H_2Br_2.C_3H_7$ mit verd. Salpetersäure (CLAUS, WIMMEL, *B.* 13, 904). Bei der Oxydation von Dibrom-p-Toluylsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (SCHULTZ, *B.* 18, 1762). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Dibromcymol mit 20 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12) 8 Stunden lang auf 180° (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 22). — Glänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 320°. Wenig löslcih in heifsem Wasser, Benzol und Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt, beim Glühen mit CaO, in CO_2 und p-Dibrombenzol. Die Salze sind meist sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A} + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln (SCH.). Leicht löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Undeutliche Krystallhäute. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei 150° noch $1H_2O$ zurückhalten (CL., W.). Krystallisirt aus Wasser mit $5H_2O$ in mikroskopischen Nadeln (SCH.). — $Ag_2.\bar{A} + 2H_2O$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{12}H_2Br_2O_4 = C_8H_2Br_2O_4(C_2H_5)_2$. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Weingeist). Schmelzp.: 121°; Siedep.: 335° (SCHULTZ, *B.* 18, 1763).

Chlorid $C_8H_2Br_2Cl_2O_2 = C_6H_2Br_2(COCl)_2$. Grofse, glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 80—81° (CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 23). Fast unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Amid $C_8H_6Br_2N_2O_2 = C_6H_2Br_2(CO.NH_2)_2$. Kleine, feine Nadeln (aus CS_2) (CLAUS). Verkohlt gegen 300°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Ligroïn. Sehr wenig löslich in CS_2.

Cyanterephtalsäure $C_9H_5NO_4 = CN.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Man leitet einen kräftigen Strom salpetriger Säure in ein Gemisch aus 1 Thl. Amidoterephtalsäure und 1 Thl. konc. HCl und trägt die Masse allmählich in eine siedende Cyankalium-Kupfervitriollösung ein (dargestellt durch Eintragen von 10 Thln. KCN in die heifse Lösung von 6 g Kupfervitriol in 50 g H_2O). Man säuert die Lösung mit HCl an und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus (AHRENS, *B.* 19, 1635). — Amorphe, gelbe Masse. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Trimellithsäure $C_9H_6O_6$.

Nitroterephtalsäure $C_8H_5NO_6 = C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$. *Darstellung.* Man trägt allmählich je 2 g Terephtalsäure in ein Gemisch von 15 g entrötheter, rauchender Salpetersäure und 22,5 g krystallisirter Pyroschwefelsäure ein, erwärmt bis zu völliger Lösung und fällt dann mit Wasser (BURKHARDT, *B.* 10, 145). — Blumenkohlartige Aggregate.

Leicht löslich in heifsem Alkohol und in heifsem Wasser (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* 121, 90). Schmelzp.: 270° (*B.*). — $Ag_2.\bar{A}$. Pulver (SKRAUP, BRUNNER, *M.* 7, 148).

Dimethylester $C_{10}H_9NO_6 = C_8H_3NO_6(CH_3)_2$. Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 70° (AHRENS, *B.* 19, 1636).

Amid $C_8H_7N_3O_4 = C_6H_3(NO_2)(CO.NH_2)_2$. *Darstellung.* Beim Behandeln von Terephtalsäureamid mit rauchender Salpetersäure (DE LA RUE, MÜLLER). — Prismen.

Amidoterephtalsäure $C_8H_7NO_4 = C_6H_3(NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroterephtalsäure mit Zinn und Salzsäure (DE LA RUE, MÜLLER; BURKHARDT). — Citronengelbe, dünne Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Die Lösungen in Wasser und Basen zeigen eine starke Fluorescenz.

Dimethylester $C_{10}H_{11}NO_4 = C_8H_5NO_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus amidoterephtalsaurem Silber und CH_3J oder durch Reduktion von Nitrophtalsäuredimethylester (AHRENS, *B.* 19, 1636). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 126°. — $C_{10}H_{11}NO_4.HCl$. Nadeln. Giebt an Wasser sofort alle Salzsäure ab. — $(C_{10}H_{11}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

p-Diamidoterephtalsäure $C_8H_8N_2O_4 = (NH_2)_2.C_6H_2(CO_2H)_2.(CO_2H : NH_2 : CO_2H : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 5)$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Diimidosuccinylbernsteinsäurediäthylester in 20 Thln. Vitriolöl mit (1 Mol.) Brom (BAEYER, *B.* 19, 430). $C_8H_8N_2O_4(C_2H_5)_2 + Br_2 = C_8H_6N_2O_4(C_2H_5)_2 + 2HBr$. Man entfernt, nach $^1/_2$ Stunde, das freie Brom durch einen Luftstrom und giefst dann die Lösung auf SO_2 haltiges Eis. Das gefällte Sulfat liefert mit Natriumacetat den freien Diamidoterephtalsäurester.

Diäthylester $C_{12}H_{16}N_2O_4 = C_8H_6N_2O_4(C_2H_5)_2$. Chromrothe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 168° (BAEYER). Schwer löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Alkalien leicht verseift. Verbindet sich mit Säuren. Liefert mit HNO_2 p-Dioxyterephtalsäure.

Dithioterephtalsäure $C_8H_6O_2S_2 = C_6H_4(CO.SH)_2$. *Bildung.* Beim Zerlegen von Terephtalsäurediphenylester mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat (SCHREDER, *B.* 7, 708). — Amorph, nicht unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Dithiotherephtalamid $C_8H_8N_2S_2 = C_6H_4(CS.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Sättigen einer Lösung von Terephtalsäurenitril in alkoholischem Ammoniak mit H_2S (LUCKENBACH, *B.* 17, 1430). — Gelbes Pulver. Schmilzt bei 263°, zersetzt sich aber theilweise schon vorher in H_2S und Terephtalsäurenitril. Unlöslich in Alkohol.

Sulfoterephtalsäure $C_8H_6SO_7 = C_6H_3(SO_3H)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Terephtalsäure mit stark rauchender Schwefelsäure auf 200° (ASCHER, *B.* 161, 2) oder besser auf 250—260° (SCHOOP, *B.* 14, 223). Bei der Oxydation von Sulfamin-p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_3(SO_2.NH_2)(CO_2H)$ mit 5procentiger Chamäleonlösung (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1434), von Sulfo-p-Toluylsäure oder Sulfo-p-Xylylsäure mit $KMnO_4$ (REMSEN, BURNEY, *Am.* 2, 405, 413). — Hygroskopische Masse. Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit Natriumformiat wird Terephtalsäure renegerirt (A.). — Zweibasische Säure; die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich, aber unlöslich in Alkohol. Sie werden aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gelatinös gefällt.

Salze: SCHOOP; REMSEN, BURNEY. — $K.C_8H_5SO_7 + H_2O$. Tafeln oder Nadeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem (REMSEN, HALL). Krystallisirt auch mit $^1/_2 H_2O$ (REMSEN, KEISER, *Am.* 5, 170). — $K_3.C_8H_3SO_7 + H_2O$. Warzige Masse, sehr leicht löslich in Wasser (R., B.). — $Ca.C_8H_4SO_7 + 1^1/_2 H_2O$. Pulver (S.). — $Ba(C_8H_5SO_7)_2 + 5H_2O$. Wird durch Auflösen des zweibasischen Salzes in Salzsäure erhalten (R., B.). Krystalle. — $Ba.C_8H_4SO_7 + H_2O$. Wird durch Fällung erhalten (R., B.). Hält $1^1/_2 H_2O$ und ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich; unlöslich in Alkohol (S.). — $Ba_3(C_8H_3SO_7)_2 + 8H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem (R., B.). — $Pb.\bar{A} + 2H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$. Krusten.

Amid. *Darstellung.* Aus dem Chlorid mit NH_3 (SCHOOP). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Schwarzfärbung oberhalb 300°.

Nach REMSEN und BURNEY kommt dem „Amide“ die Formel $C_8H_6N_2SO_4$ zu, und ist dasselbe ein Sulfinid $NH_2.CO.C_6H_3\langle{}^{SO_2}_{CO}\rangle NH$. Es löst sich schwer in kaltem Wasser, viel leichter in heifsem.

Sulfaminterephtalsäure $C_8H_7NSO_6 = NH_2.SO_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 5stündigem Kochen von 10 g p-Xylolsulfonsäureamid mit 250 g rothem Blutlaugensalz, 100 g KOH und 1 l Wasser (NOYES, WALKER, *Am.* 9, 94). Man filtrirt, fällt aus dem Filtrate, durch wenig H_2SO_4, unangegriffenes Xylolsulfamid und dampft bis zur Krystallisation ein. Dann säuert man mit H_2SO_4 an, schüttelt mit Aether aus und bindet die in den Aether übergegangene Säure an Baryt. Das gebildete Baryumsalz wird mit

starkem Alkohol ausgekocht, dann in Wasser gelöst, mit HCl angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei starkem Erhitzen. Leicht löslich in heifsem Wasser. Geht durch wiederholtes Abdampfen mit HCl völlig in Sulfoterephtalsäure über. — $K.C_8H_6NSO_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. — $Ba.C_8H_5NSO_6 + H_2O$. Warzen.

Terephtalsulfinid $C_8H_5NSO_5 = CO_2H.C_6H_3\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle NH$. *Bildung.* Bei der Oxydation von sulfaminterephtalsaurem Kalium durch $KMnO_4$ (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1433). — Man säuert das Kaliumsalz mit verdünnter H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus (NOYES, WALKER, *Am.* 9, 97). — Kurze, dünne Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 297 bis 299°. Mäfsig löslich in kaltem Wasser. Schwer in Aether. Wird durch $AgNO_3$ gefällt (Unterschied von Sulfaminterephtalsäure). — $K.C_8H_4NSO_5 + H_2O$. Kurze, dicke Prismen (H., R.). Verliert bei 240° $1H_2O$. — $Ba.C_8H_3NSO_5 + 3H_2O$. Wird durch Kochen des Sulfinids mit $BaCO_3$ bereitet (N., W.). Schuppen; sehr schwer löslich in Wasser.

2. Säuren $C_9H_8O_4$.

1. (s-)**Uvitinsäure** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2H : CO_2H : CH_3 = 1:3:5)$. *Bildung.* Beim Kochen von Brenztraubensäure mit überschüssigem Barytwasser (FINCK, *A.* 122, 184). Beim Kochen von Mesitylen $C_6(CH_3.H)_3$ mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, FURTENBACH, *A.* 147, 295). — *Darstellung.* Man kocht anhaltend Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,4 und 2 Vol. Wasser), löst die ausgeschiedenen Säuren in Soda, fällt die Lösung mit HCl und destillirt den Niederschlag mit Wasser, wobei Mesitylensäure überdestillirt und Uvitinsäure zurückbleibt (FITTIG, FURTENBACH). — Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 287—288°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Toluol. Erhitzt man aber das Calciumsalz mit $\frac{1}{2}$ Thl. $Ca(OH)_2$ bis zur Schmelzhitze des Bleies, so tritt Spaltung in CO_2 und m-Toluylsäure ein (BÖTTINGER, RAMSAY, *A.* 168, 255). Wird von Chromsäuregemisch zu Trimesinsäure $C_6H_3(CO_2H)_3$ oxydirt.

Salze: FITTIG, FURTENBACH. — $K_2.C_9H_6O_4$. — $Ca.C_9H_6O_4 + H_2O$. Kleine, glänzende Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Blumenkohlartige Massen; in Wasser leicht löslich. — $Cu.\bar{A}$ (bei 150°). Hellblauer Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag; löst sich schwer in siedendem Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung.

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_9H_6O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FITTIG, FURTENBACH). — Krystalle. Schmelzp.: 35°. Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether.

Nitrouvitinsäuren $C_9H_7NO_6 = CH_3.C_6H_2(NO_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Nitriren von Uvitinsäure entstehen zwei isomere Nitrouvitinsäuren, und zwar die α-Säure in gröfserer Menge (BÖTTINGER, *A.* 189, 171). — *Darstellung.* Man erwärmt 3—4 Tage lang 1 Thl. Uvitinsäure mit 5—6 Thln. eines Gemenges aus gleichen Gewichtstheilen rauchender Salpetersäure und Vitriolöl, unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure. Die Flüssigkeit wird in das gleiche Volumen kalten Wassers gegossen, der Niederschlag erst mit wenig heifsem Wasser digerirt und dann aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst die weniger lösliche α-Säure aus.

a. α-Säure $C_9H_7NO_6 + 2H_2O$. Drusen (aus koncentrirten, wässerigen Lösungen), Nadeln oder Prismen (aus verdünnten). Schmelzp.: 226—227°. Schwer löslich in heifsem Wasser. — $K_2.C_9H_5NO_6 + H_2O$. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln, ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Lange, feine Nadeln. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser.

b. β-Säure $C_9H_7NO_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Spitze Rhomboëder. Schmelzp.: 249—250°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem.

Amidouvitinsäuren $C_9H_9NO_4 = CH_3.C_6H_2(NH_2)(CO_2H)_2$. a. α-Säure. *Bildung.* Aus α-Nitrouvitinsäure mit Zinn und Salzsäure (BÖTTINGER). — *Darstellung:* BÖTTINGER, *B.* 13, 1934. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether; die alkoholische Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz. Wird von salpetriger Säure in Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$ übergeführt.

b. β-Säure. *Bildung.* Aus β-Nitrouvitinsäure und Zinnchlorür (BÖTTINGER). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Zersetzt sich bei 250° und schmilzt bei 255°. Wird von salpetriger Säure in eine Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$ übergeführt.

Sulfouvitinsäure $C_9H_8SO_7 = CH_3.C_6H_2(SO_3H)(CO_2H)_2(CO_2H : CO_2H : CH_3 : SO_3H = 1:3:5:6)$. *Bildung.* Bei wiederholtem Abdampfen von Sulfaminuvitinsäure mit kon-

centrirter Salzsäure (JACOBSEN, *A.* 206, 185). — *Darstellung.* Siehe Sulfaminuvitinsäure. — Kleine, derbe, spiefsige Krystalle (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). Giebt beim Schmelzen mit Kali p-Oxyuvitinsäure. — $K.C_9H_7SO_7 + 2H_2O$. Grofse Blätter oder rhombische Tafeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba_3(C_9H_5SO_7)_2$. Mikroskopische Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 3,23 Thle. Salz; in der Hitze etwas weniger.

Sulfaminuvitinsäure $C_9H_9NSO_6 = CH_3.C_6H_2(SO_2.NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Sulfomesitylensäureamid, o-Sulfaminmesitylensäure $C_6H_2(CH_3)_2(SO_2.NH_2)(CO_2H)$ (HALL, REMSEN, *Am.* 2, 136) oder p-Sulfaminmesitylensäure (JACOBSEN, *A.* 206, 180) mit $KMnO_4$. — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 25 g Sulfaminmesitylensäure in K_2CO_3 und 1 l Wasser allmählich mit der Lösung von 50 g $KMnO_4$ in 2 l Wasser, lässt 12 Stunden lang bei 50—60° stehen, erhitzt dann auf 100° und dampft die filtrirte Flüssigkeit auf 1½ l ab. Dann säuert man mit HCl schwach an, filtrirt die gefällte Sulfaminmesitylensäure ab, entfernt den Rest dieser Säure durch Ausschütteln mit Aether und verdampft die Lösung bis zum Krystallbrei. Dieser wird mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure vermengt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether nimmt Sulfaminuvitinsäure auf, während die saure Flüssigkeit beim Eindampfen zunächst saures uvitinsulfonsaures Kalium und dann saures sulfamintrimesinsaures Kalium liefert (JACOBSEN). — Sulfaminuvitinsäure existirt nicht im freien Zustande. Aus den Salzen ausgeschieden, geht sie sofort in das Anhydrid $C_9H_7NSO_5$ über, das aus Wasser in kleinen Prismen krystallisirt. Schmelzp.: 270—272° (kor.) (J.). Löslich in 20 Thln. siedenden Wassers, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Giebt beim Schmelzen mit Kali p-Oxyuvitinsäure $C_9H_8O_5$. Wird von kochender Natronlauge sehr wenig angegriffen, spaltet sich aber bei wiederholtem Abdampfen mit koncentrirter Salzsäure in NH_3 und Sulfouvitinsäure. — $K.C_9H_8NSO_6$. Vierseitige, lange Blätter oder feine Nadeln. Schwer löslich in Wasser (J.). — $Ba.C_9H_7NSO_6$. Krümliche Masse, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (J.). Hält $3H_2O$ (H., R.).

2. **Methylterephtalsäure** (a-)Xylidinsäure) $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2H:CO_2H:CH_3 = 1:4:3)$. *Bildung.* Beim Kochen von Pseudocumol a-$C_6H_3(CH_3)_3$, Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ oder p-Xylylsäure $C_9H_{10}O_2$ mit verdünnter Salpetersäure (FITTIG, LAUBINGER, *A.* 151, 276). — Wird aus den Lösungen ihrer Salze amorph gefällt; beim freiwilligen Verdunsten ihrer Lösung in Alkohol scheidet sie sich in körnig-krystallinischen Warzen aus. Schmelzp.: 280—283°. Sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes. Liefert, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung, Trimellithsäure $C_9H_6O_6$ und Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ (KRINOS, *B.* 10, 1494). — $Ca.C_9H_6O_4$ (bei 150°). Undeutliche Schuppen, in Wasser sehr leicht löslich. — Ba.Ā (bei 150°). Strahlig-krystallinische Masse. Aeufserst leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Vom Zinksalz lösen 100 Thle. Wasser bei 0° 36 Thle., bei 100° — 0,735 Thle. und bei 130° — 0,5 Thle. (JACOBSEN, *A.* 10, 859).

Sulfaminxylidinsäure $C_9H_9NSO_6 = CH_3.C_6H_2(CO_2H)_2.SO_2.NH_2(CO_2H:CH_3:CO_2H:SO_2 = 1:2:4:5)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pseudocumolsulfamid $(CH_3)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* 16, 190). Man übersättigt die erhaltene Lösung mit HCl, verdunstet zur Trockne, zieht den Rückstand mit Aether aus und bindet die in den Aether übergegangene Säure an Baryt. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 295—300°. Ziemlich reichlich löslich in kaltem Wasser, äufserst leicht in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 250°, Xylidinsäure und beim Schmelzen mit Kali Oxyxylidinsäure. Wird von $KMnO_4$ allmählich zu Sulfamintrimellithsäure und Sulfotrimellithsäure oxydirt. — $Ba.C_9H_7NSO_6$. Scheidet sich beim Verdampfen der Lösung als wasserfreies Krystallpulver aus, das sich in Wasser sehr schwer wieder löst. Krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen mit $2\frac{1}{2}H_2O$ in kleinen, sternförmig vereinigten Prismen.

3. a-**Methylisophtalsäure** (β-Xylidinsäure) $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2(CO_2H:CO_2H:CH_3 = 1:3:4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Isoxylylsäure $(CH_3)_2.C_6H_3.CO_2H$ mit Chamäleonlösung, in der Kälte (JACOBSEN, *B.* 14, 2112). Beim Schmelzen von α-toluoldisulfonsaurem Alkali (HAKANSSON, *B.* 5, 1088) oder von sulfamin-m-toluylsaurem Kalium (REMSEN, ILES, *Am.* 1, 119) mit Natriumformiat. Bei der Oxydation von Pseudocumenylalkohol $CH_3.C_6H_3(CH_2.OH)_2$ (HJELT, GADD, *B.* 19, 868). — Mikroskopische Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 320—330°. Sublimirt in kleinen, derben, glasglänzenden Krystallen. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid kein Anhydrid und beim Schmelzen mit Kali keinen fluorescirenden Körper. Liefert mit $H_2S_2O_7$ bei 160° eine Sulfonsäure, die von Salzsäure (bei 220°) in op-Homoisophtalsäure $C_9H_8O_5$ übergeführt wird. — Das Baryumsalz ist ein Gummi. — Mit (nicht überschüssigem) Zinksulfat giebt das Ammoniaksalz, nur beim Kochen, einen Niederschlag. — Das Kupfer-

salz ist ein hellblauer, flockiger Niederschlag. — Das Silbersalz ist in heifsem Wasser reichlich löslich und krystallisirt, beim Erkalten, in kleinen, harten Warzen.

Dieselbe(?) Säure entsteht beim Kochen der Säure $(CH_3,C_3H_7).C_6H_3.CO.CO_2H$ (CO: $CH_3 : C_3H_7$ = 1:2:5) mit verdünnter HNO_3 (CLAUS, *B.* 19, 233). — Schmilzt nicht bei 330°.

4. **Isoxylidinsäure** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Schmelzen von γ-toluoldisulfonsaurem Kalium mit Natriumformiat (SENHOFER, *A.* 164, 134). — Mikroskopische Nadeln. Wird bei 310° weich, ist aber erst bei 315° völlig geschmolzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt in Nadeln. — $Ba.C_9H_6O_4 + 2H_2O$. Undeutlich krystallinisch. — Das Ammoniaksalz wird durch Zinkvitriol flockig, amorph gefällt (a-Xylidinsäure wird durch $ZnSO_4$ nicht gefällt). — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger, amorpher Niederschlag, kaum löslich in siedendem Wasser.

5. **Toluylendicarbonsäure** $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril $C_7H_6(CN)_2$ dieser Säure entsteht leicht bei der Destillation von chlortoluolsulfonsaurem Kalium mit KCN (IRELAN, *Z.* 1869, 612). — Die Säure wird aus ihren Salzen in Flocken gefällt.

Das **Nitril** krystallisirt in langen Nadeln.

6. **Homophtalsäure** (Isuvitinsäure, Phenylessig-o-Carbonsäure) $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Phloroglucin, Essigsäure und Brenzweinsäure, beim Schmelzen des in Alkohol löslichen Antheiles vom Gummiguttharz mit Aetzkali (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 68). Beim Kochen von ω Cyan-o-Toluylsäure $CN.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ mit verdünnter Kalilauge (W. WISLICENUS, *A.* 233, 106). — Trimetrische, kurze Säulen. Schmilzt bei 175° unter Abgabe von Wasser. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Wasser, schwerer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Toluol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, o-Toluylsäure und bei der Oxydation durch $KMnO_4$ Phtalsäure (SCHREDER, *M.* 6, 169). — $Ca.C_9H_6O_4 + 2H_2O$. Schwer lösliches Krystallpulver. — $Ba.\bar{A}$. Leicht löslich. — $Cd(C_9H_7O_4)_2 + 5H_2O$. Wird durch Neutralisiren der Säure mit $CdCO_3$ erhalten (HLASIWETZ, BARTH). — Kurze Prismen. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser.

Monäthylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_9H_7O_4.C_2H_5$. Feine, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 107—108° (WISLICENUS, *A.* 233, 105). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Benzol.

Diäthylester $C_{13}H_{16}O_4 = C_9H_6O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 291,5—292,5° (GABRIEL *B.* 20, 2500).

Anhydrid $C_9H_6O_3$. *Bildung.* Beim Behandeln der Säure mit Acetylchlorid (WISLICENUS, *A.* 233, 108). — Lange, dünne Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 140,5 bis 141°. Sehr leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Aether. Sublimirbar. Zersetzt sich beim Destilliren.

Homophtalaminsäure $C_9H_9NO_2 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Thl. o-Benzoylcyanidcarbonsäure $CN.CH_2.C_6H_4.CO_2H$ in 10 Thle. Vitriolöl (GABRIEL, *B.* 20, 1203). Man erwärmt ½ Stunde lang auf 70° und fällt dann mit Wasser. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 185—187°. Geht bei stärkerem Erhitzen in Homophtalimid über. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in NH_3 und Homophtalsäure. Schwer löslich in Alkohol.

Methylester $C_{10}H_{11}NO_2 = C_9H_8NO_2.CH_3$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen der Lösung von 1,8 g Homophtalaminsäure in 50 ccm Alkohol mit der Lösung von 0,56 g KOH in 10 ccm Alkohol und 200 ccm CH_3J (GABRIEL). — Krystalle. Schmelzp.: 110—112°. Liefert, bei der Destillation, Homophtalimid.

Homophtalimid $C_9H_7NO_2 = C_9H_6O_2.NH$. *Bildung.* Beim Erhitzen von homophtalsaurem Ammoniak, so lange noch NH_3 und Wasser entweichen (GABRIEL, *B.* 19, 1654). Man destillirt den Rückstand im luftverdünnten Raume und krystallisirt das Destillat aus Alkohol um (G., *B.* 19, 2355). — Kurze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 233°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Liefert mit $POCl_3$ Dichlorisochinolin $C_9H_5Cl_2N$ und α-Chloroxyisochinolin C_9H_6ClNO. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge mit grünlicher Fluorescenz. Liefert mit Kali, Holzgeist und CH_3J die Derivate $(CH_3)_2.C_7H_4\langle{CO \atop CO}\rangle NH$ und $(CH_3)_2.C_7H_4\langle{CO \atop CO}\rangle N.CH_3$. Verbindet sich mit Diazokörpern. Liefert mit Benzaldehyd die Verbindung $C_{16}H_{11}NO_2$. — $C_9H_6NO_2.Na$ (bei 80°). Gelbes Krystallpulver, erhalten durch Eintragen der Lösung von 0,23 g Natrium in 10 ccm Alkohol in eine heifse Lösung von 1,7 g Homophtalimid in 80—100 ccm Alkohol (G., *B.* 20, 1203).

Methylimid $C_{10}H_9NO_2 = C_9H_6O_2.N.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von homophtal-

saurem Methylamin (GABRIEL, *B.* 19, 2365). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 123°; Siedep.: 314—318°. Leicht löslich in Lösungsmitteln. Liefert mit Kali, CH_3J und Holzgeist das Derivat $(CH_3)_2.C_9H_4O_2.N(CH_3)$.

Aethylimid $C_{11}H_{11}NO_2 = C_9H_6O_2.N.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Destilliren von homophtalsaurem Aethylamin (PULVERMACHER, *B.* 20, 2493). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Leicht löslich.

Benzylimid $C_{16}H_{13}NO_2 = C_9H_6O_2.N.CH_2.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Destillation von Homophtalsäure mit Benzylamin (PULVERMACHER). — Gelblichgrüne Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 127°. Löslich in Alkalien.

Benzalhomophtalimid $C_{16}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{C(CH.C_6H_5).CO \atop CO\text{———}NH}$ (?). *Bildung.* Bei 10 Minuten langem Sieden von 1 Thl. Homophtalimid mit 2 Thln. Benzaldehyd (GABRIEL, *B.* 20, 1204). — Nadeln. Schmelzp.: 173—174°. Mäfsig löslich in Benzol, besser in $CHCl_3$.

Nitril $C_9H_9N_2 = CN.C_6H_4.CH_2.CN$. *Bildung.* Aus 30 g ω-Chlor-o-Toluylsäurenitril $CN.C_6H_4.CH_2Cl$, 15 g KCN (von 96—98 %), 60 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol (GABRIEL, OTTO, *B.* 20, 2224). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Geht, bei einstündigem Erhitzen mit rauchender HCl auf 100°, in Homophtalimid über (G., *B.* 20, 2502).

7. **Homoisophtalsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Diäthylbenzol (aus Benzol und C_2H_5Cl bereitet) mit Chromsäuregemisch (ALLEN, UNDERWOOD, *Bl.* 40, 100). — Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt, ohne zu schmelzen, bei 200—210°. — $Ag_2.C_9H_6O_4$.

8. **Homoterephtalsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Propylbenzoësäure $C_{10}H_{12}O_2$, bei der Oxydation von p-Propylisopropylbenzol $C_3H_7.C_6H_4.C_3H_7$ mit verdünnter Salpetersäure (PATERNÒ, SPICA, *B.* 10, 1746). — Pulver. Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Benzol und anderen Lösungsmitteln. — $Ba.C_9H_8O_4 + 1^1/_2H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$.

9. **Salicylglycidsäure** (o-Oxyphenylglycidsäure) $OH.C_6H_4.\overset{\frown O \frown}{CH.CH}.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzoylimidocumarin (S. 1057) mit stark überschüssiger Natronlauge (von 50 %) (PLÖCHL, WOLFRUM, B. 18, 1185). $C_6H_4.\underset{\smile O \smile}{\overset{N.C_7H_5O}{CH.CH}}.CO + 3H_2O = NH_3 + C_7H_6O_2 + C_9H_8O_4$. Man verdünnt die Lösung durch Wasser und fällt, durch wenig HCl, zunächst die Benzoësäure aus. Dann übersättigt man mit HCl und schüttelt mit Aether aus. — Platte Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Zersetzt sich etwas beim Aufbewahren und beim Kochen mit Wasser. Geht beim Kochen mit verdünnten Säuren in das Anhydrid $C_9H_6O_3$ über. Wird von Natriumamalgam in Salicylmilchsäure $C_9H_{10}O_4$ umgewandelt. — $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Prismen.

Anhydrid (Oxycumarin) $C_9H_6O_3 = C_6H_4.\underset{\smile O \smile}{\overset{\frown O \frown}{CH.CH}}.CO$. *Bildung.* Beim Kochen von Salicylglycidsäure mit verdünnter H_2SO_4 (1 : 3) (PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* 18, 1187). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Aether und in warmem Alkohol. Wandelt sich, beim Kochen mit Wasser, theilweise in Salicylglycidsäure um. Liefert mit Ammoniakgas, in der Wärme, das Amid $C_9H_7O_2.NH_2$.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_4$.

1. **α-Methyl-o-Homophtalsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Siehe das Nitril (S. 1179). Man erhitzt das Nitril mit (4—5 Thln.) rauchender Salzsäure 2 Stunden lang auf 190—200° (GABRIEL, *B.* 20, 2504). — Krystallpulver. Schmelzp.: 146—147°. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch, pulverig wird.

Methylhomophtalimid $C_{10}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{CH(CH_3).CO \atop CO\ .\ NH}$. *Bildung.* Man erwärmt 5 g des Nitrils $C_{10}H_8N_2$ (S. 1179) mit 15—20 ccm Vitriolöl auf 120—130° und giefst nach 5 Minuten in kaltes Wasser (GABRIEL, *B.* 20, 2503). — Glänzende, kleine Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 145°. Destillirt unzersetzt. Löslich in Natronlauge. Liefert mit $POCl_3$ bei 200° Methylchloroxyisochinolin $C_{10}H_8ClNO$ und Methyldichlorisochinolin $C_{10}H_7Cl_2N$.

Nitril $C_{10}H_8N_2 = CN.C_6H_4.CH(CH_3).CN$. *Bildung.* Man vermischt die lauwarme Lösung von 5,7 g o-Homophtalonitril $CN.C_6H_4.CH_2.CN$ in 30 ccm absolutem Alkohol mit 3 ccm CH_3J und dann mit der Lösung von 2,25 g KOH in 20 ccm Alkohol (GABRIEL, *B.* 20, 2501). — Trikline (FOCK, *B.* 20, 2501) Prismen. Schmelzp.: 36—37°; Siedep.: 284 bis 286°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., schwer in Ligroïn.

2. **s-Dimethylisophtalsäure** (α-Cumidinsäure) $(CH_3)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CO_2H : CH_3 : CH_3$ = 1 : 3 : 4 : 6). *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Dibrom-m-Xylol, Chlorameisensäureäthylester, Natriumamalgam und Aether bei 110° (SCHNAPAUFF, *B.* 19, 2509). Entsteht, neben s-Dimethylterephtalsäure, bei der Oxydation von s-Tetramethylbenzol erst durch verdünnte HNO_3 und dann durch $KMnO_4$ (SCHNAPAUFF). Man trennt die letzteren beiden Säuren durch Krystallisation ihrer Dimethylester aus Holzgeist, in welchem der Ester der s-Dimethylterephtalsäure weniger löslich ist. — Sehr kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt oberhalb 320° und sublimirt in Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem, ziemlich leicht in heifsem Alkohol. Beim Glühen des Baryumsalzes mit Kalk entweicht m-Xylol. — $Ba.C_{10}H_8O_4 + 1\frac{1}{2} H_2O$. Leicht löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$. Lange, verfilzte Nadeln oder dünne Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 76° (SCHNAPAUFF).

3. **s-Dimethylterephtalsäure** (β-Cumidinsäure) $(CH_3)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CH_3 : CO_2H : CH_3$ = 1 : 2 : 4 : 5). *Bildung.* Entsteht, neben s-Dimethylisophtalsäure (s. d.), bei der Oxydation von s-Tetramethylbenzol (SCHNAPAUFF, *B.* 19, 2510). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Sublimirt in Blättchen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol. Beim Glühen des Baryumsalzes mit Kalk entweicht p-Xylol. — $Ba.C_{10}H_8O_4 + 2\frac{1}{2} H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$. Lange, glänzende, flache Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 114°; Siedep.: 297° (kor.) (SCHNAPAUFF).

4. **o-Phenylendiessigsäure** $C_6H_4(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei mehrstündigem Stehen von ω_2-Dibrom-o-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$ mit (2 Mol.) KCN, gelöst in wenig Wasser und dem 2—3fachen Volumen Alkohol (BAEYER, PAPE, *B.* 17, 447). Man verdünnt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und presst den Rückstand ab. Er wird aus Aether umkrystallisirt und durch verdünnte H_2SO_4 verseift. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 150°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. — $Ag_2.C_{10}H_8O_4$. Unlöslicher Niederschlag.

Nitril $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2.CN)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 59—60° (BAEYER, PAPE). Etwas flüchtig mit Wasserdämpfen. Ziemlich leicht löslisch in Alkohol und Aether.

5. **m-Phenylendiessigsäure** $C_6H_4(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 16stündigem Kochen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit alkoholischer Kalilauge (KIPPING, *B.* 21, 42). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aetber; kaum löslich in $CHCl_3$ und Ligroïn. Destillirt unter geringer Zersetzung und ohne ein Anhydrid zu bilden. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Nitril $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4(CH_2.CN)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von ω_2-Dibrom-m-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)$ mit KCN und Alkohol (KIPPING, *B.* 20, 42). — Krystallinisch. Schmelzp.: 28—29°. Siedet nicht unzersetzt bei 305—310° bei 300 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn.

6. **p-Phenylendiessigsäure** (p-Xylendicarbonsäure) p-$C_6H_4(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Kochen von ω_2-Dibrom-p-Xylol p-$C_6H_4(CH_2Br)_2$ (durch Einleiten von Bromdampf in siedendes p-Xylol bereitet) (BIEDERMANN, *B.* 5, 703) oder ω_2-Dichlor-p-Xylol $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ (KLIPPERT, *B.* 9, 1766) mit Alkohol und Cyankalium. — Lange, flache Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 236° (B.), 244° (K.), 240—241° (KIPPING, *B.* 20, 45). Destillirt ohne ein Anhydrid zu bilden. Schwer löslich in kaltem Wasser, CS_2, $CHCl_3$, Ligroïn; leichter in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Salze: KLIPPERT. — $Ca.C_{10}H_8O_4 + 2H_2O$. Dünne Blättchen, in heifsem Wasser nicht viel mehr löslich als in kaltem. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in feinen Nadeln mit $3H_2O$ gefällt. — $Ba.\bar{A} + 2\frac{1}{2} H_2O$. Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Zn.\bar{A}$. Amorpher, unlöslicher Niederschlag. — $Cu.\bar{A}$. Grünes Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallpulver.

Dimethylester $C_{12}H_{14}O_4 = C_{10}H_8O_4(CH_3)_2$. Blättchen. Schmelzp.: 56,5—57° (KLIPPERT). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_{10}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 57,5—58° (K.).

Chlorid $C_{10}H_8O_2.Cl_2$. Nicht unzersetzt siedendes Oel (KLIPPERT).

Amid $C_{10}H_8O_2(NH_2)_2$. Kleine Blättchen und Nadeln. Schmilzt über 290° (KLIPPERT). Schwer löslich in Lösungsmitteln.

Nitril $C_{10}H_8N_2 = C_6H_4(CH_2.CN)_2$. Feine Nadeln (aus Wasser). Lange, dreiseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 98° (KLIPPERT); 96° (KIPPING, *B.* 20, 44). Etwas löslich in heifsem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, in $CHCl_3$ und Aether. Wird von konc. HCl in Xylendicarbonsäure übergeführt; mit alkoholischem Kali entsteht zunächst das Amid dieser Säure.

Dithioxylendicarbonamid $C_{10}H_{12}N_2S_2 = C_6H_4(CH_2.CS.NH_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Nitrils $C_{10}H_8N_2$ mit einer alkoholischen Lösung von $NH_4(HS)$ auf 100° (KLIPPERT). — Kleine, gelbliche Krystalle (aus Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 205—206°. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, in NH_3, H_2S und Xylendicarbonsäure.

7. **o-Hydrozimmtcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Zimmtcarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2204). Beim Erhitzen von Benzylmalon-o-Carbonsäure auf 190° (WISLICENUS, *A.* 242, 39). $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_{10}H_{10}O_4$. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 165—166°. — $Ag_2.C_{10}H_8O_4$. Flockiger Niederschlag, schwer löslich in heifsem Wasser und daraus in mikroskopischen Nadeln krystallisirend.

Dibromhydrozimmtcarbonsäure $C_{10}H_8Br_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus Zimmtcarbonsäure und Brom (GABRIEL, MICHAEL). — Flache Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 212—213°.

8. **Dibromhydrozimmt-p-Carbonsäure** $C_{10}H_8Br_2O_4 = CO_2H.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Aus (5 Thln.) p-Zimmtcarbonsäure, (4,5 Thln.) Brom und etwas Wasser bei 100° (W. LÖW, *A.* 231, 371). — Krystalle (aus Holzgeist). Unschmelzbar. Schwer löslich in Aether, leicht in Holzgeist.

Dibrom-m-Nitrohydrozimmt-p-Carbonsäure $C_{10}H_7Br_2NO_6 = CO_2H.C_6H_3(NO_2).CHBr.CHBr.CO_2H$ ($CHBr : NO_2 : CO_2H = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus m-Nitrozimmt-p-Carbonsäure und Brom bei 100° (LÖW, *A.* 231, 372). — Zersetzt sich bei 220°. Liefert mit koncentrirter Natronlauge p-Nitrophenylpropiolcarbonsäure $C_{10}H_5(NO_2)O_4$.

9. **Benzylmalonsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Die Ester dieser Säure entstehen bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriummalonsäureester (CONRAD, *A.* 204, 174). Bei der Reduktion von Benzalmalonsäure $C_{10}H_8O_4$ mit Natriumamalgam (CLAISEN, CRISMER, *A.* 218, 139). — Trikline Krystalle. Schmelzp.: 117°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heifsem Benzol. Zerfällt bei 180° in CO_2 und Hydrozimmtsäure $C_9H_{10}O_2$. Entwickelt mit höchst koncentrirter Salpetersäure 2 Mol. CO_2 (Dibenzylmalonsäure liefert unter diesen Umständen ein Nitroderivat, verliert aber keine Kohlensäure) (FRANCHIMONT, *R.* 5, 280). Beim Eintragen von Jod in Natriumbenzylmalonester entsteht öliger Jodbenzylmalonsäureester $C_6H_5.CH_2.CJ(CO_2.C_2H_5)_2$, der nicht flüchtig ist und mit alkoholischem Kali das Aethoxylderivat $C_7H_7.C(OC_2H_5)(CO_2.C_2H_5)_2$ liefert (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *A.* 239, 115). — $Ag_2.C_{10}H_8O_4$. Krystallinischer Niederschlag (C.).

Diäthylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_{10}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Siedep.: 300°; spec. Gew. = 1,077 bei 15° (CONRAD).

Benzylmalonaminsäureäthylester $C_{12}H_{15}NO_3 = NH_2.CO.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzylmalonyldiamid, bei 3tägigem Erhitzen, im Rohr auf 160°, von 1 Thl. Benzylmalonsäurediäthylester mit 10 Thln. alkoholischem NH_3 (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* 239, 96). Hierbei scheidet sich das Diamid allein aus. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 98°.

Benzylmalonyldiamid $C_{10}H_{12}N_2O_2 = C_6H_5.CH_2.CH(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Siehe Benzylmalonaminsäureester (BISCHOFF, SIEBERT). — Nadeln. Schmelzp.: 225°.

Benzylchlormalonsäure $C_{10}H_9ClO_4 = C_6H_5.CH_2.CCl(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{14}H_{17}ClO_4 = C_{10}H_7ClO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von Natriumchlormalonsäureester $Na.CCl(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Benzylchlorid (CONRAD, *A.* 209, 243). — Flüssig. Siedet unter Entwickelung von HCl und CO_2 bei 305°. Spec. Gew. = 1,150 bei 19°/15°. Zerfällt, beim Behandeln mit Kali, in Alkohol, Benzyltartronsäure $C_{10}H_{10}O_5$ und wenig Zimmtsäure.

Amid $C_{10}H_{11}ClN_2O_2 = C_7H_7.CCl(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus Benzylchlormalonsäureester und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (BISCHOFF, EMMERT, *B.* 15, 1113). — Warzenförmig vereinigte Nadeln, die unter vorherigem Erweichen gegen 80° schmelzen.

Phenylbromisobernsteinsäure $C_{10}H_9BrO_4 = C_6H_5.CHBr.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 2—3tägigem Stehen von Benzalmalonsäure $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$ mit koncentrirter Bromwasserstoffsäure (STUART, *Soc.* 49, 359). — Amorphes Pulver. Wird von Wasser in HBr, CO_2 und Zimmtsäure zerlegt.

Phenyldibromisobernsteinsäure $C_{10}H_8Br_2O_4 = C_6H_5.CHBr.CBr(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Benzalmalonsäure und Brom, in Gegenwart von $CHCl_3$ (STUART, *Soc.* 49, 360). — Schmilzt bei 96° unter Abgabe von HBr. Wird durch Wasser rasch in HBr, CO_2 und α-Bromzimmtsäure zerlegt.

Nitrosobenzylmalonsäure $C_{10}H_9NO_5 = C_7H_7(ON).C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Die Ester dieser Säure entstehen, wenn man Nitrosomalonsäureester nach einander mit Natriumäthylat und Benzylchlorid versetzt (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 215). — Die freie Säure krystallisirt in Blättchen. Sie schmilzt bei 120° unter Entwickelung von CO_2, HCN und Benzylalkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO_2, Blausäure und Benzylalkohol. $C_{10}H_9NO_5 = 2CO_2 + CNH + C_7H_7(OH)$. Entwickelt mit rauchender Jodwasserstoffsäure, schon in der Kälte, Benzyljodid (V. MEYER, AD. MÜLLER, *B.* 16, 610). — $K_2.C_{10}H_7NO_5 + H_2O$ (bei 100°). Prismen. Liefert bei 180° K_2CO_3, KCN, CO_2, HCN und Benzylalkohol. $K_2.C_{10}H_7NO_5 = K_2CO_3 + CNH + C_7H_8O + CO_2$.

p-Nitrobenzylmalonsäure $C_{10}H_9NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht, in kleiner Menge, neben Dinitrodibenzylmalonsäureester, aus Malonsäureester, Natriumäthylat und p-Nitrobenzylchlorid (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 434). Der erhaltene Niederschlag des Dinitrodibenzylmalonsäureesters wird abgesogen; im Filtrate befindet sich der Mononitrobenzylmalonsäureester. Derselbe wird durch wässerige Kalilauge zerlegt. — Citronengelbes Pulver. Verkohlt, bei 240° ohne zu schmelzen. — Ca.Ā. Citronengelber Niederschlag. — Ba.Ā. Citronengelber Niederschlag.

Diäthylester $C_{14}H_{17}NO_6 = C_{10}H_7NO_6(C_2H_5)_2$. Säulen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 63° (LELLMANN, SCHLEICH).

Nitrophenylbromisobernsteinsäuren $C_{10}H_8BrNO_4 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CH(CO_2H)_2$. a. o-Nitrosäure. Diese Säure kann nicht, wie die isomere m- oder p-Säure, aus o-Nitrobenzalmalonsäure und HBr dargestellt werden, indem bei dieser Reaktion ein komplicirtes Kondensationsprodukt entsteht (STUART, *Soc.* 49, 363). Es gelingt aber, den **Diäthylester** $C_{10}H_6BrNO_4(C_2H_5)_2$ zu bereiten durch Zusammenbringen von o-Nitrobenzalmalonsäurediäthylester mit konc. HBr. — Der Diäthylester bildet Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 68° (ST.). Wird durch kaltes Wasser und Alkohol nicht zerlegt.

b. m-Nitrosäure. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzalmalonsäure und konc. HBr (STUART, *Soc.* 49, 360). — Amorph. Wird von Wasser in m-Nitrozimmtsäure und von Alkohol in m-Nitrobenzalmalonsäure zerlegt.

Diäthylester $C_{14}H_{16}BrNO_4 = C_{10}H_6BrNO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzalmalonsäurediäthylester und HBr (ST.). — Krystalle. Schmelzp.: 88°. Wird durch Wasser oder Alkohol nicht zersetzt.

c. p-Säure. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzalmalonsäure und HBr (STUART, *Soc.* 49, 362). — Wird von Wasser in p-Nitrozimmtsäure und von Alkohol in p-Nitrobenzalmalonsäure umgewandelt.

Diäthylester $C_{10}H_6BrNO_4(C_2H_5)_2$. Krystalle (aus CS_2). Schmelzp.: 89° (ST.). Wird durch kaltes Wasser oder Alkohol nicht verändert.

Nitrophenyldibromisobernsteinsäuren $C_{10}H_7Br_2NO_6 = C_6H_4(NO_2).CHBr.CBr(CO_2H)_2$. a. m-Nitrosäure. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzalmalonsäure und Brom, in Gegenwart von $CHCl_3$ (STUART, *Soc.* 49, 361). — Wird von Wasser in HBr, CO_2 und m-Nitro-α-Bromzimmtsäure zerlegt.

b. p-Nitrosäure. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzalmalonsäure und Brom (STUART, *Soc.* 49, 362). — Wird von Wasser in HBr, CO_3 und p-Nitro-α-Bromzimmtsäure zerlegt.

Phenylimidobenzylmalonsäure (Anilbenzenylmalonsäure) $C_{16}H_{13}NO_4 = (CO_2H)_2.CH.C(C_6H_5):N.C_6H_5$. **Diäthylester** $C_{20}H_{21}NO_4 = (CO_2.C_2H_5)_2.CH.C(C_6H_5):N.C_6H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Malonsäureester und Dianilbenzenylmalonsäureester, beim Versetzen von Natriummalonsäurediäthylester mit Benzanilidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$ (JUST, *B.* 18, 2624). Man erwärmt 1/4 Stunde lang auf dem Wasserbade, giebt dann Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich zunächst Anilbenzenylmalonsäureester aus und dann der Dianilester. — Große Krystalle. Schmelzp.: 75°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 120°, nach der Gleichung: $C_{20}H_{21}NO_4 + H_2O = (CO_2.C_2H_5)_2.CH.CO.C_6H_5 + NH_2.C_6H_5$ und $(CO_2.C_2H_5)_2.CH.CO.C_6H_5 + 2H_2O = CH_3.CO.C_6H_5 + 2CO_2$ $2C_2H_5.OH$. Zerfällt bei 150° in Aethylalkohol und Oxyphenylchinolincarbonsäureester $C_{16}H_{10}NO_3.C_2H_5$.

Toluidobenzenylmalonsäure $C_{17}H_{15}NO_4 = (CO_2H)_2.CH.C(C_6H_5):N.C_6H_4.CH_3$. a. o-Derivat. **Diäthylester** $C_{21}H_{23}NO_4 = C_{17}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen von (2 Mol.) Natriummalonsäureester, in Gegenwart von Aether oder Ligroïn, mit (1 Mol.) o-Benzoyltoluidimidchlorid $C_6H_5.CCl:N.C_7H_7$ (WERNER, *B.* 19, 985). — Große

Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 95°. Leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol.

b. p-Derivat. **Diäthylester** $C_{17}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Natriummalonsäureester und p-Benzoyltoluidimidchlorid (JUST, *B.* 19, 985). — Dickflüssig.

Naphtalidobenzenylmalonsäure $C_{20}H_{15}NO_4 = (CO_2H)_2.CH.C(C_6H_5):N.C_{10}H_7$. a. α-Derivat. **Diäthylester** $C_{24}H_{23}NO_4 = C_{20}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und α-Benzoylnaphtalidimidchlorid (JUST, *B.* 19, 987). — Krystalle. Schmelzp.: 145,5°.

b. β-Derivat. **Diäthylester** $C_{20}H_{13}NO_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Natriummalonsäureester und β-Benzoylnaphtalidimidchlorid (JUST, *B.* 19, 986). — Krystalle. Schmelzp.: 140,5°. Sehr schwer löslich in Aether.

Benzylbarbitursäure $CO\langle{NH.CO \atop NH.CO}\rangle CH.C_7H_7$ s. Harnstoff Bd. I, S. 1050.

10. **Phenylbernsteinsäure** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von ω-Chlorstyrol mit KCN und Alkohol auf 200—220°. $C_6H_5.CH:CHCl + KCN + HCN = C_6H_5.CH(CN).CH_2.CN + KCl$. Die Säure entsteht beim Kochen von Phenylacetbernsteinsäureester (aus Phenylbromessigester und Natriumacetessigester bereitet) mit sehr koncentrirter Kalilauge (RÜGHEIMER, *B.* 14, 428). ${C_6H_5.CH.CO_2.C_2H_5 \atop C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5} + 3KHO = C_{10}H_8O_4.K_2 + K.C_2H_3O_2 + 2C_2H_6O$. Phenylcarboxylbernsteinsäure $C_{11}H_{10}O_6$ zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und Phenylbernsteinsäure (SPIEGEL, *A.* 219, 32). Hydrocornicularsäure zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Toluol und Phenylbernsteinsäure (SPIEGEL, *A.* 219, 30). $C_{17}H_{16}O_3 + H_2O = C_7H_8 + C_{10}H_{10}O_4$. Vgl. ferner Phenylfumarsäure $C_{10}H_8O_4$. — Kleine Warzen (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 167° (S.). Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Aceton, sehr schwer in CS_2 und $CHCl_3$; fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. — $Ca.C_{10}H_8O_4$. Wird durch Kochen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$ pulverig gefällt. Bleiben die Lösungen in der Kälte stehen, so scheidet sich das Salz mit $2H_2O$ aus. Es ist fast unlöslich in Wasser. — Das Bleisalz ist ein unlöslicher Niederschlag. — $Ag_2.C_{10}H_8O_4$. Flocken, fast unlöslich in Wasser.

Anhydrid $C_{10}H_8O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Säure für sich oder besser mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Schmelzp.: 45—50°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. Wird von Soda in die Säure zurück verwandelt.

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_4$.

1. **Methylbenzylmalonsäure** $C_6H_5.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht bei der Einwirkung von Methyljodid auf Benzylnatriummalonsäureester $C_7H_7.CNa(CO_2.C_2H_5)_2$ oder von Benzylchlorid auf Methylnatriummalonsäureester $CH_3.C.Na(CO_2.C_2H_5)_2$ (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 177). — Die freie Säure krystallisirt und schmilzt bei 135°. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Methylbenzylessigsäure $C_{10}H_{12}O_2$.

Diäthylester $C_{15}H_{20}O_4 = C_{11}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 300°; spec. Gew. = 1,064 bei 19°/15° (C., B.).

2. **Säure** $(CH_3)_3C_6H(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Durylbenzoyl $(CH_3)_4.C_6HCO.C_6H_5$ mit $KMnO_4$, in alkalischer Lösung (ADOR, MEYER, *J.* 1879, 562). — Nadeln (aus Wasser). — $Ba.C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$. Feine Nadeln, in Wasser fast unlöslich.

3. **α-Aethylhomo-o-Phtalsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(C_2H_5).CO_2H$. **Imid** $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{CH(C_2H_5) \atop CO.NH}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 g des Nitrils $C_{11}H_{10}N_2$ (s. u.) mit 3 ccm Vitriolöl auf dem Wasserbade und Fällen der Lösung mit Wasser (GABRIEL, *B.* 20, 2505). — Kleine Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 97—99°. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Löslich in verdünnter Natronlauge.

Nitril $C_{11}H_{10}N_2 = CN.C_6H_4.CH(C_2H_5).CN$. *Bildung.* Beim Versetzen einer lauwarmen Lösung von 5 g Homophtalonitril $CN.C_6H_4.CH_2.CN$ in 25 ccm Alkohol mit der Lösung von 0,85 g Natrium in 25 ccm Alkohol und dann mit 3,5 ccm C_2H_5J (GABRIEL, *B.* 20, 2505). — Kurze, derbe Prismen. Schmelzp.: 39—40°; Siedep.: 293—295°.

4. **Dimethylhomophtalsäure** $CO_2H.C_6H_4.C(CH_3)_2.CO_2H$. *Bildung.* Siehe das Anhydrid. Man löst das Anhydrid in siedender Natronlauge und fällt die Lösung durch HCl (GABRIEL, *B.* 20, 1200). — Glasglänzende Nadeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, gegen 123°, dabei in das Anhydrid übergehend. Löslich in $CHCl_3$, Aether und in warmem Wasser. — $K_2.\bar{A} + H_2O$. Blättchen. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid $C_{11}H_{10}O_3 = CO.C_6H_4.C(CH_3)_2.CO.O$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Imids $C_6H_4\langle{C(CH_3)_2.CO \atop CO - NH}$ oder $C_6H_4\langle{C(CH_3)_2.CO \atop CO - N(CH_3)}$ mit (4 Thln.) rauchender Salzsäure auf 210—220° (Gabriel, *B.* 19, 2366; 20, 1199). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 82,5—83°; Siedep.: 311—312°. Löst sich langsam in Alkalien, dabei in Dimethylhomophtalsäure übergehend. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und Isopropylbenzol.

Imid $C_{11}H_{11}NO_2 = C_6H_4\langle{C(CH_3)_2.CO \atop CO - NH}$. *Bildung.* Man erwärmt 48 g Homophtalimid $C_9H_6O_2.NH$ mit 50 ccm H_2O, 35 g KOH und 200 ccm Alkohol, übergiefst die klare, lauwarme Lösung allmählich mit 87 g CH_3J, lässt 1 Stunde lang stehen und kocht dann $^3/_4$ Stunde lang auf dem Wasserbade. Hierauf wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit heifsem Wasser versetzt und der gefällte, getrocknete Niederschlag destillirt. Das Destillat löst man in lauwarmer Natronlauge, fällt die filtrirte Lösung mit NH_4Cl, destillirt den Niederschlag und krystallisirt das Destillat aus einem Gemische aus 1 Vol. Eisessig und 5 Vol. Wasser um (Gabriel, *B.* 19, 2363; 20, 1199). — Flache Nadeln (aus schwacher Essigsäure). Schmelzp.: 119—120°; Siedep.: 318,5° bei 770 mm. Leicht löslich in Natron. Wird von HCl, bei 240°, in NH_3 und das Anhydrid der Dimethylhomophtalsäure gespalten. Liefert mit $POCl_3$ bei 200° Dichloräthylisochinolin $C_{11}H_9Cl_2N$.

Methylimid $C_{12}H_{13}NO_2 = C_6H_4\langle{C(CH_3)_2.CO \atop CO - N.CH_3}$. Beim Erhitzen von Homophtalimid oder des Imids $C_{11}H_{11}NO_2$ (s. oben) mit KOH, CH_3J und Holzgeist (Gabriel, *B.* 19, 2364). — Lange, gezahnte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102—103°; Siedep.: 294,5° bei 770 mm (G., *B.* 20, 1199). Sublimirt langsam bei 100°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Alkalien. Wird von rauchender Salzsäure bei 180° nicht angegriffen; bei 230° erfolgt Spaltung in Methylamin und Dimethylhomophtalimid $C_{11}H_{11}NO_2$.

5. **Benzylbernsteinsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Acetylentetracarbonsäureester mit (1 Mol.) Natriumäthylat und Benzylchlorid auf 150° entsteht Benzylacetylentetracarbonsäureester. Dieser Ester liefert, beim Verseifen mit alkoholischem Kali, eine ölige Säure, welche beim Erhitzen in CO_2 und Benzylbernsteinsäure zerfällt (Baeyer, Perkin, *B.* 17, 449). $(CO_2.C_2H_5)_2.CH.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + NaOC_2H_5 + C_6H_5.CH_2Cl = (CO_2.C_2H_5)_2.C(CH_2.C_6H_5).CH.(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl + C_2H_5.OH$ und $(CO_2.C_2H_5)_2.C(CH_2.C_6H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2 + 4H_2O = CO_2H.OH(CH_2.C_6H_5).CH_2.CO_2H + 2CO_2 + 4C_2H_5.OH$. — Krystalle. Schwer löslich in $CHCl_3$.

6. **Phenylbutter-o-Carbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei 4—5 stündigem Erhitzen des Anhydrids der β-Benzoylpropion-o-Carbonsäure mit 0,5 g Phosphor und 5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure auf 180—190° (Roser, *B.* 18, 3118). $C_{11}H_8O_4 + 4HJ = C_{11}H_{12}O_4 + J_4$. — Kleine, glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 138—139°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Ba.$\bar{A}$. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt, die beim Erwärmen krystallinisch werden.

7. **Phenylglutarsäure** $CO_2H.CH_2.CH(C_6H_5).CO_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Säure $CO_2H.CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO_2H)_2$ auf 110—120° (Michael, *J. pr.* [2] 35, 352). — Schräg abgestumpfte Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 137,5—138,5°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Essigäther. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

5. Säuren $C_{12}H_{14}O_4$.

1. **Säure** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. **Gebromte Säure** $C_{12}H_{13}BrO_4 = C_6H_5.CHBr.CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Aus höchst koncentrirter Bromwasserstoffsäure und dem Anhydrid $C_{12}H_{12}O_4$ der Phenylhomoitamalsäure $C_{12}H_{14}O_5$, in der Kälte (Penfield, *A.* 216, 123). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Benzol. Schmilzt unter Zersetzung bei 149°. Wird von heifsem Wasser in CO_2, HBr und die Säure $C_{11}H_{12}O_2$ zerlegt.

2. **o-Phenylendipropionsäure** $C_6H_4(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von o-Xylylendimalonsäureester mit überschüssigem, koncentrirtem, alkoholischem Kali (Perkin, *Soc.* 53, 18). $C_6H_4[CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + 6KOH = C_{12}H_{12}O_4K_2 + 2K_2CO_3 + 4C_2H_5.OH$. Beim Behandeln von o-Phenylendiakrylsäure $C_{12}H_{10}O_4$ mit Natriumamalgam (Perkin). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160—162°. — $Ag_2.C_{12}H_{12}O_4$. Flockiger Niederschlag.

Tetrabrom-o-Phenylendipropionsäure $C_{12}H_{10}Br_4O_4 = C_6H_4(CHBr.CHBr.CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus o-Phenylendiakrylsäure $C_{12}H_{10}O_4$ und Brom (PERKIN, *B.* 19, 436). — Pulver. Schwer löslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

3. **m-Phenylendipropionsäure** $C_6H_4(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Xylylendimalonsäure $C_6H_4[CH_2.CH(CO_2H)_2]_2$ (KIPPING, *B.* 20, 37). — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Vol. m-Xylylendimalonsäure mit 3 Vol. Wasser 1 Stunde lang, im Rohr, auf 100—120°, lässt erkalten und öffnet das Rohr, um die Gase auszulassen. Dann erhitzt man eine Stunde lang auf 150° und ebenso, nach dem Aufblasen, noch auf 180°, so lange CO_2 entweicht. — Glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 146—147°. Destillirt nicht unzersetzt, aber ohne ein Anhydrid zu bilden. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_{12}H_{12}O_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (KIPPING, *B.* 20, 38). — Blättchen (aus verdünntem Holzgeist). Schmelzp.: 51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Diäthylester $C_{16}H_{22}O_4 = C_{12}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Flüssig. Siedep.: 247—250° bei 60 mm (KIPPING).

4. **p-Phenylendipropionsäure** $C_6H_4(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. p-Xylylendimalonsäure $C_6H_4[CH_2.CH(CO_2H)_2]_2$ mit 3 Thln. Wasser auf 120 bis 180° (KIPPING, *B.* 20, 40). — Warzen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 223—224°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol. Destillirt unter theilweiser Zersetzung, ohne ein Anhydrid zu bilden. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Dimethylester $C_{14}H_{18}O_4 = C_{12}H_{12}O_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (KIPPING). — Glänzende Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in kaltem Holzgeist.

p-Phenylentetrabromdipropionsäure $C_{12}H_{10}Br_4O_4 = C_6H_4(CHBr.CHBr.CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Erwärmen von p-Phenylendiakrylsäure $C_{12}H_{10}O_4$ mit Brom (W. LÖW, *A.* 231, 378). — Krystalle.

5. **Aethylbenzylmalonsäure** $C_6H_5.CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. **Nitroäthylbenzylmalonsäure** $C_{12}H_{13}NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH_2.C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. a. o-Derivat. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Aethylmalonsäureester, Natriumäthylat und o-Nitrobenzylchlorid (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 440). — Der Diäthylester wird von Zink und Eisessig in eine Verbindung $C_{14}H_{17}NO_3$ (s. u.) umgewandelt.



Verbindung $C_{14}H_{17}NO_3 = C_6H_4.CH_2.C(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Nitroäthylbenzylmalonsäureester mit Zink und Eisessig (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 440). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°.

b. p-Nitroderivat. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Aethymalonsäureester, C_2H_5ONa und p-Nitrobenzylchlorid (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 437).

Diäthylester $C_{16}H_{21}NO_6 = C_{12}H_{11}NO_6(C_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 52° (L., SCHL.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge entsteht p-Nitrobenzylessigsäure.

6. **Diäthylhomophtalsäure** $C_{13}H_{16}O_4 = CO_2H.C_6H_4.C(C_2H_5)_2.CO_2H$. *Bildung.* Siehe das Anhydrid (PULVERMACHER, *B.* 20, 2495). Man kocht das Anhydrid mit Kalilauge und fällt die Lösung durch HCl. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 148°, dabei in das Anhydrid übergehend. Beim Glühen des Anhydrids mit Natronkalk entsteht Diäthyltoluol $C_6H_4.CH(C_2H_5)_2$. — $Ba.\bar{A}$ (über H_2SO_4). Seideglänzende Blättchen. — $Ag_2.\bar{A}$. Gelber, pulveriger Niederschlag.

Anhydrid $C_{13}H_{14}O_3$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen auf 230° von 5 Thln. Däthylhomophtalimid (s. u.) mit 20 g rauchender HCl (PULVERMACHER, *B.* 20, 2494). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 53°.

Diäthylhomophtalimid $C_{13}H_{15}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5)_2}_{CO.NH}\rangle CO$. *Bildung.* Man versetzt die Lösung von 5,3 g Natrium in 100 ccm Alkohol mit 19 g Homophtalimid und 150 ccm Wasser, erwärmt, fügt zur Lösung 40 g C_2H_5J und so viel Wasser, dass völlige Lösung erfolgt, und kocht ½ Stunde lang (PULVERMACHER, *B.* 20, 2492). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 144°. Löslich in Alkalien.

Triäthylhomophtalimid $C_{15}H_{19}NO_2 = C_6H_4\langle{}^{C(C_2H_5)_2}_{CO.N(C_2H_5)}\rangle CO$. *Bildung.* Aus Diäthylhomophtalimid mit alkoholischem Kali und C_2H_5J; ebenso aus Homoäthylphtalimid $C_6H_4\langle{}^{CH_2.CO}_{CO.N.C_2H_5}$ (PULVERMACHER). — Krystallinisch. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 308—309°. Unlöslich in Kalilauge; zerfliefst in Alkohol u. s. w.

7. Säuren $C_{22}H_{34}O_4$.

1. **Gurjunsäure.** *Vorkommen.* Im Gurjunbalsam (in England Wood-oil genannt), der in Ostindien und auf den Malaya-Inseln von Dipterocarpus-Arten gewonnen wird (WERNER, *J.* 1862, 461). — *Darstellung.* Man entfernt aus dem Balsam, durch Destillation mit Wasser, ein flüchtiges Oel $C_{20}H_{32}$ und zieht den Rückstand mit Kali aus. — Krystallisirt aus Alkohol in krümlichen Massen. Schmelzp.: 220°. Destillirt bei 260° unter Verlust des Krystallisationsvermögens. Löslich in Kali und NH_3. — Das Calcium- und Baryumsalz sind amorph. — $Ag_2.C_{22}H_{32}O_4$. Flockiger Niederschlag.

2. **Metacopaivasäure** (identisch mit Gurjunsäure?). *Vorkommen.* Im Maracaïbo-(Copaiva-) Balsam (von Columbien) (STRAUSS, *A.* 148, 153). — *Darstellung.* Man erhitzt den Balsam mit verdünnter Natronlauge zum Kochen, hebt die alkalische Lösung ab, fällt sie mit NH_4Cl, filtrirt und fällt das ammoniakalische Filtrat mit HCl. Der Niederschlag wird getrocknet und in kochendem Weingeist gelöst. — Blätter. Schmelzp.: 205—206°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Natronlauge und NH_3. Zerlegt kohlensaure Salze. — Die ammoniakalische Lösung giebt mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ u. s. w. Niederschläge. — $Cu.C_{22}H_{32}O_4 + H_2O$. Bläulichgrüner Niederschlag. — $Ag_2.C_{22}H_{32}O_4 + H_2O$. Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

8. Säuren $C_{24}H_{38}O_4$.

Chinovasäure $C_{32}H_{48}O_6$ oder $C_{32}H_{52}O_6$ (?). *Vorkommen.* In der Tormentillwurzel (REMBOLD, *A.* 145, 6). — *Bildung.* Chinovin zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure (HLASIWETZ, *A.* 111, 184) oder leichter durch Behandeln mit Natriumamalgam, in schwach alkoholischer Lösung (ROCHLEDER, *Z.* 1867, 537), in Chinovasäure und einen Zucker $C_6H_{12}O_5$ (Mannitan?). $C_{30}H_{48}O_8 + H_2O = C_{24}H_{38}O_4 + C_6H_{12}O_5$. — *Darstellung.* Man erhitzt eine alkoholische Lösung von rohem (α- oder β-) Chinovin einige Stunden lang, auf dem Wasserbade, mit viel koncentrirter Salzsäure. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen, in NH_3 gelöst und durch HCl, in der Wärme, gefällt (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 16, 932; vgl. OUDEMANS, *R.* 2, 163). — Sandiges, aus kleinen Nädelchen bestehendes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol oder Eisessig. Löst sich in NH_3, Alkalien und Erden, ohne diese Basen ganz zu sättigen. Säuren fällen die alkalische Lösung gallertartig; der Niederschlag ist in Alkohol und Aether erheblich löslich und krystallisirt aus Aether in Nadeln. Durch Kochen oder längeres Stehen geht die gelatinöse Chinovasäure in die pulverige, unlösliche Modifikation über. Wird von HCl oder HJ bei 180° nicht verändert. Rechtsdrehend; für eine Lösung in Kali ist $[\alpha]_D = 87—88°$ (OUDEMANS). Natriumamalgam wirkt auf die alkoholische Lösung nicht ein. Zerfällt bei 300° in CO_2 und Brenzchinovasäure. Löst sich in reinem Vitriolöl unter Entwickelung von reinem Kohlenoxyd (aus vorher gebildeter Ameisensäure [OUDEMANS]) und Bildung von krystallisirter Novasäure und indifferentem, krystallisirtem Chinochromin $C_{30}H_{46}O_2$. OUDEMANS erhielt hierbei einmal eine kleine Menge eines krystallisirten Kohlenwasserstoffes $C_{32}H_{42}$ (?). Aufserdem erhielt er, statt Novasäure, eine gelatinöse Apochinovasäure $C_{16}H_{26}O_4$, deren Natriumsalz in Nadeln krystallirte und der Formel $C_{16}H_{25}O_4.Na + 3^1/_2 H_2O$ entsprach. Chinochromin wird von HJ zu Chinoterpen $(C_{10}H_{16})_x$ reducirt. — Schwache Säure. — $K_2.C_{24}H_{36}O_4 + 1^1/_2 H_2O$. — $Cu.C_{24}H_{36}O_4.3Cu(OH)_2 + 5H_2O$. Hellblaue Fällung, erhalten aus dem Ammoniaksalz mit $CuSO_4$. — $Ag_2.C_{24}H_{36}O_4$. Voluminöser Niederschlag; äufserst lichtempfindlich.

Diäthylester $C_{36}H_{56}O_6 = C_{32}H_{46}O_6(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz mit Aethyljodid (LIEBERMANN, *B.* 17, 869). — Krystalle. Schmelzp.: 127—130°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Brenzchinovasäure $C_{31}H_{48}O_4$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen der Chinovasäure (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* 16, 936). — *Darstellung.* Man erhitzt die Säure, unter einem Druck von 10—20 mm, bis alle Säure geschmolzen ist, löst das Produkt in Aether und fügt Kalilauge (1 Thl. KHO, 3—4 Thle. H_2O) hinzu. Das ausgeschiedene Kalisalz wird durch HCl und Aether zerlegt. — Nadeln. Schmilzt unter vorhergehendem Erweichen gegen 216°. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen, unzersetzt verflüchtigen. Siedet oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroïn, leicht in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich leicht in Eisessig; aus der Lösung scheiden sich, nach einiger Zeit, schwer lösliche Blättchen einer Essigsäureverbindung aus. Die alkalische Lösung ist linksdrehend. Wird von HJ zu Chinoterpen $(C_{10}H_{16})_x$ reducirt. — Schwache Säure. — $K.C_{31}H_{47}O_4$ (bei 110°). Zersetzt sich beim Waschen mit Wasser. — $Ba(C_{31}H_{47}O_4)_2$ (L., *B.* 17, 869).

Chinoterpen $(C_{10}H_{16})_x$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (je 2 g) Brenzchinovasäure oder Chinochromin mit (5 g) Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und (1,3 g) rothem Phosphor zunächst 4 Stunden lang auf 200° und dann, nach dem Aufblasen der Röhren

und wieder Zuschmelzen, noch 3 Stunden lang auf 250° (LIEBERMANN, *B.* 17, 870). — Kopalähnliches, blau fluorescirendes Glas. Rechtsdrehend.

C. Säuren $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. Säuren $C_9H_6O_4$.

1. **Phenylglyoxylameisensäure** $C_6H_5.CO.CO.CO_2H$. **o-Amidosäure** (Chinisatinsäure) $C_9H_7NO_4 = NH_2.C_6H_4.C_2O_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von $\beta\gamma$-Dioxycarbostyril (s. Chinolin C_9H_7N) mit salzsaurer Eisenchloridlösung (BAEYER, HOMOLKA, *B.* 16, 2219). Blassstrohgelbe Prismen (aus Wasser). Geht bei 120—125° in das Anhydrid über. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung wird beim Kochen orangeroth (Bildung von Anhydrid?). Die Färbung verschwindet beim Erkalten. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig resultirt eine Lösung, welche an der Luft einen blauen Farbstoff absetzt.

Anhydrid (Chinisatin) $C_9H_5NO_3 = C_6H_4\langle{CO.CO \atop N:\dot{C}(OH)}$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Chinisatinsäure auf 120—125° (BAEYER, HOMOLKA). — Färbt sich oberhalb 125° dunkel und schmilzt langsam bei 255—260°. Löst sich in absolutem Alkohol mit gelbrother Farbe. Nimmt sehr leicht Wasser auf, schon beim Liegen an der Luft, und geht in Chinisatinsäure über. Löst sich in verdünnter Natronlauge mit gelbrother Farbe, doch entfärbt sich die Lösung rasch. Liefert mit freiem Hydroxylamin einen blauen Farbstoff, während mit salzsaurem Hydroxylamin Chinisatoxim (Nitroso-γ-Oxycarbostyril) $C_9H_6N_2O_4$ entsteht.

2. **Parellsäure.** *Vorkommen.* In der Flechte Lecanora Parella (?). Wird zuweilen bei der Darstellung von Lecanorsäure aus dieser Flechte erhalten (SCHUNCK, *A.* 54, 274). Ist vielleicht ein Zersetzungsprodukt der Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7$ (S. 1124). — *Darstellung.* Um Parellsäure von Lecanorsäure zu trennen, behandelt man das Gemisch beider Säuren mit Baryt, wobei die Parellsäure ein unlösliches Salz bildet. Oder man kocht anhaltend beide Säuren mit Alkohol, verdampft zur Trockne, zieht aus dem Rückstande durch kochendes Wasser Lecanorsäureester aus und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. — Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, gallertartig gefällt. Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung, bei raschem Verdampfen, in Nadeln mit $1H_2O$. Bei langsamem Verdunsten werden kleine Krystalle mit $2H_2O$ erhalten. Bleibt beim Kochen mit Alkohol unverändert. Giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure. Zerlegt Carbonate, löst sich aber in NH_3 schwieriger als in Kali.

3. **Oxycumarilsäure** $OH.C_6H_3\langle{O\text{—}\urcorner \atop CH:C.CO_2H}$ (CH : O : OH = 1 : 2 : 4). **Methyläthersäure** $C_{10}H_8O_4 = CH_3O.C_6H_3.\overline{CH:C}.CO_2H$ (O-Brücke). *Bildung.* Beim Eintragen von Bromumbelliferonmethyläther $CH_3O.C_6H_3\langle{O\text{—}CO \atop CH:\dot{C}Br}$ in überschüssige, siedende, koncentrirte Kalilauge (WILL, BECK, *B.* 19, 1783). Man kocht den Alkohol weg, fällt mit HCl, bindet die freie Säure an Baryt und zerlegt das Baryumsalz durch HCl. — Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 195,5—196,5°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Nimmt direkt 2 Atome Wasserstoff auf. Beim Glühen des Silbersalzes entweicht Methoxylcumaron (s. u.). — $Ba(C_{10}H_7O_4)_2 + 4H_2O$. Krystallmasse.

p-Methoxylcumaron $C_9H_8O_2 = CH_3O.C_6H_3\langle{O \atop CH}\rangle\!\!\!/ CH$ (CH : O : CH_3O = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Beim Destilliren des Silbersalzes der Oxycumarilmethyläthersäure im Kohlensäurestrome (WILL, BECK, *B.* 19, 1784). — Flüssig. Siedep.: 178—180°. Riecht intensiv nach Blumen. Sehr leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Aethyläthersäure $C_{11}H_{10}O_4 = C_2H_5O.C_6H_3.\overline{CH:C}.CO_2H$ (O-Brücke). *Bildung.* Wie die Methyläthersäure (WILL, BECK, *B.* 19, 1785). — Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 162—163°.

2. Säuren $C_{10}H_8O_4$.

1. **o-Zimmtcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid $C_{10}H_8O_4$ der Benzhydrylessigcarbonsäure $C_{10}H_{10}O_5$ geht, beim Abdampfen mit Kalilauge, in die isomere Zimmtcarbonsäure über; die Salze der Benzhydrylessigcarbonsäure verlieren, bei

starkem Trocknen, Wasser und wandeln sich in zimmtcarbonsaure Salze um (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2200). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 173—175° und wandelt sich zugleich in das isomere Anhydrid der Benzhydrylessigcarbonsäure um; die erstarrte Säure zeigt daher, bei erneutem Erhitzen, den Schmelzpunkt (150—151°) dieses Anhydrids. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Nimmt direkt Brom und Wasserstoff auf. — $Pb.C_{10}H_6O_4$. Pulverig-krystallinischer Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Schleimige Fällung (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1558).

2. p-**Zimmtcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei 10stündigem Erhitzen auf 160° von 1 Thl. Terephtalaldehydsäureäthylester mit 1 Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Essigsäureanhydrid (W. LÖW, *A.* 231, 369). Man erwärmt das Produkt mit Sodalösung und fällt die Lösung mit Schwefelsäure. Der gefällte Aethylester wird durch Kochen mit Natron verseift. — Unschmelzbares Pulver. Sublimirt krystallinisch. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich etwas in kochendem Eisessig und scheidet sich daraus in Schuppen aus. Nimmt Brom, erst in der Wärme, auf. — $Ag_2.C_{10}H_6O_4$.

Monoäthylester $C_{12}H_{12}O_4 = (CO_2.C_2H_5).C_6H_4.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Siehe die Säure. — Flache Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 220° (LÖW).

m-**Nitrozimmtcarbonsäure** $C_{10}H_7NO_6 = CO_2H.C_6H_3(NO_2).CH:CH.CO_2H$ ($CO_2H : NO_2 : CH = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Man trägt allmählich 4,5 Thle. p-Zimmtcarbonsäure in ein Gemisch aus 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 1 Thl. Vitriolöl ein und gieſst das Gemisch in Wasser (W. LÖW, *A.* 231, 371). — Krystallisirt aus Wasser in linsenförmigen Aggregaten, die sich allmählich zu Tafeln vereinigen. Schmilzt bei 287° unter Zersetzung. Verbindet sich in der Wärme mit Brom. Kann in Indigodicarbonsäure übergeführt werden.

3. **Phenylfumarsäure** $C_6H_5.C_2H(CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von β-Bromzimmtsäureäthylester mit KCN und absolutem Alkohol, im Rohr, auf 150° (BARISCH, *J. pr.* [2] 20, 186). Ist wahrscheinlich Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4$ (s. S. 1182). — Pulverige Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 161°. In jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem. — $Ba.C_{10}H_6O_4$. Schuppige Blättchen, leicht löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{10}H_6O_4$. Amorpher, pulveriger Niederschlag.

4. **Benzalmalonsäure** $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 8—10stündigem Erhitzen eines Gemenges von 1 Thl. Benzaldehyd, 1 Thl. Malonsäure und 1 Thl. Eisessig auf dem Wasserbade (CLAISEN, CRISMER, *A.* 218, 135). $C_7H_6O + C_3H_4O_4 = C_{10}H_8O_4 + H_2O$. Die ausgeschiedene Säure wird mit $CHCl_3$ gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. — Glasglänzende, dicke, kurze Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 195 bis 196°. Zerfällt bei 200—210° in CO_2 und Zimmtsäure. Bei einstündigem Kochen mit Wasser werden 96% der Säure (STUART, *Soc.* 49, 358) wesentlich in Bittermandelöl und Malonsäure gespalten, zum kleineren Theile auch in CO_2 und Zimmtsäure. I. $C_{10}H_8O_4 + H_2O = C_7H_6O + C_3H_4O_4$. — II. $C_{10}H_8O_4 = CO_2 + C_9H_8O_2$. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heiſsem, leicht in Alkohol, Aceton und Essigäther, etwas schwerer in Aether und Eisessig. Fast unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Brom wirkt, in Gegenwart von CS_2 oder $CHCl_3$, nicht auf die freie Säure ein. Beim Eintragen von Brom in eine wässerige Lösung des Natriumsalzes wird aber α-Bromzimmtsäure (Schmelzp.: 132°) gebildet. Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Benzylmalonsäure $C_{10}H_{10}O_4$. Die Salze zersetzen sich nicht so leicht beim Kochen mit Wasser als die freie Säure. — $Ba.\bar{A}$. Das Ammoniaksalz wird durch $BaCl_2$ in der Kälte nicht gefällt. Erwärmt man aber, so fällt das Baryumsalz in kleinen Nadeln aus (charakteristisch) (STUART, *Soc.* 43, 405). — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag, kaum löslich in siedendem Wasser.

Aethylester $C_{14}H_{16}O_4 = C_{10}H_6O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei 6—8tägigem Stehen eines bei 0° mit HCl gesättigten Gemenges von Benzaldehyd und Malonsäureester (CLAISEN, CRIMSON, *A.* 218, 131). Das Produkt wird unter vermindertem Druck erwärmt, durch Einleiten von CO_2 möglichst von HCl befreit und dann im Vakuum destillirt. Der Ester entsteht auch beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Benzaldehydmalonsäureester und Essigsäureanhydrid auf 150—160° (CL., CR.). — Fast geruchloses, dickes Oel. Siedep.: 196—200° bei 13—14 mm; 215—217° bei 36 mm. Siedet fast unzersetzt bei 308—312°. Spec. Gew. = 1,1105 bei 15° (CL., CR.). Groſse Krystalle. Schmelzp.: 32° (STUART, *Soc.* 49, 306). Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w. und auch mit rauchender Salzsäure. Absorbirt, in $CHCl_3$ gelöst, nur sehr langsam Brom. Wird durch Kochen mit Barytwasser gröſstentheils in Alkohol und Benzalmalonsäure zerlegt; daneben erfolgt aber auch Bildung von Zimmtsäure, Malonsäure u. s. w. Lässt man den Ester mit absolutem Alkohol und (1 Mol.) KOH, in der Kälte, stehen, so scheidet sich ein Salz $C_{12}H_{12}O_5.K_2$ [äthoxylbenzylmalonsaures Kalium $C_6H_5.CH(OC_2H_5)$.

$CH(CO_2K)_2$ (?)] in kurzen Prismen ab. Die aus dem Salze abgeschiedene Säure wandelt sich, bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser, in Benzalmalonsäure um.

o-Chlorbenzalmalonsäure $C_{10}H_7ClO_4 = C_6H_4Cl.CH:C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. o-Chlorbenzaldehyd mit 1 Thl. Malonsäure und 1 Thl. Eisessig (STUART, *Soc.* 53, 141). — Schmilzt bei 192°, dabei in CO_2 und o-Chlorzimmtsäure zerfallend. Bei einstündigem Kochen mit Wasser zerfallen 65% der Säure in o-Chlorbenzaldehyd und Malonsäure und 9% in CO_2 und a-Chlorzimmtsäure.

o-Brombenzalmalonsäure $C_{10}H_7BrO_4 = C_6H_4Br.CH:C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus o-Brombenzaldehyd, Malonsäure und Eisessig (STUART, *Soc.* 53, 141). — Schmilzt bei 198°, dabei in CO_2 und o-Bromzimmtsäure zerfallend. Verhält sich, beim Kochen mit Wasser, wie o-Chlorbenzalmalonsäure.

o-Jodbenzalmalonsäure $C_{10}H_7JO_4 = C_6H_4J.CH:C(CO_2H)_2$. Aus o-Jodbenzaldehyd, Malonsäure und Eisessig (STUART, *Soc.* 53, 142). — Schmilzt bei 204°, dabei in CO_2 und o-Jodzimmtsäure zerfallend. Verhält sich, beim Kochen mit Wasser, wie o-Chlorbenzalmalonsäure.

Nitrobenzalmalonsäure $C_{10}H_7NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH:C(CO_2H)_2$. a. o-Nitrosäure. *Bildung.* Bei 8stündigem Erwärmen von o-Nitrobenzaldehyd mit Malonsäure und Eisessig auf 60° (STUART, *Soc.* 47, 155). Man fällt mit Wasser und schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Aether gelöst, und durch Zusatz von CS_2 zunächst Beimengungen ausgefällt. Dann fällt man durch mehr CS_2 die Nitrobenzylmalonsäure und krystallisirt diese aus Wasser um. Der Diäthylester entsteht, neben viel mehr p-Nitrobenzalmalonsäureester, beim Eintragen von Benzalmalonsäureester in, im Kältegemisch befindliche, rauchende Salpetersäure (STUART, *Soc.* 47, 158). Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 161°. Sehr leicht löslich in Aether, leicht in Wasser, wenig in $CHCl_3$, unlöslich in CS_2 und Benzol. Verbindet sich mit Brom und mit HBr zu Kondensationsprodukten, welche durch Wasser und Alkohol nicht zersetzt werden, während die isomere m- und p-Nitrobenzalmalonsäure hierbei die höchst unbeständigen Säuren $C_{10}H_8Br(NO_2)O_4$, resp. $C_{10}H_7Br_2(NO_2)O_4$ liefern. Nur der o-Nitrobenzalmalonsäurediäthylester giebt mit HBr einen Ester $C_{10}H_6Br(NO_2)O_4(C_2H_5)_2$ (STUART, *Soc.* 49, 361). Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser; nach 1stündigem Kochen sind 30% der Säure zersetzt in o-Nitrobenzaldehyd, Malonsäure und wenig o-Nitrozimmtsäure (ST., *Soc.* 49, 358). Wird von Eisenvitriol (+ NH_3) zu Carbostyrilcarbonsäure $C_{10}H_7NO_3$ (s. Carbonsäuren der Basen $C_nH_{2n-11}N$) reducirt. — $Ba.C_{10}H_5NO_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Krystallbüschel, erhalten durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$. Erhitzt man das Salz mit Wasser, so fällt das Salz $Ba.C_{10}H_5NO_6 + H_2O$ in unlöslichen Nadeln aus. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{14}H_{15}NO_6 = C_{10}H_5NO_6(C_2H_5)_2$. Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 53° (STUART, *Soc.* 47, 158).

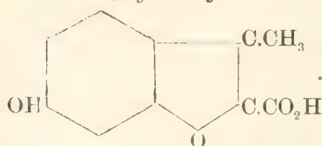
b. m-Nitrosäure. *Bildung.* Aus m-Nitrobenzaldehyd, Malonsäure und Eisessig bei 60° (STUART, *Soc.* 47, 157). — Krystalle. Schmilzt bei 205°, dabei in CO_2 und m-Nitrozimmtsäure zerfallend. Wenig löslich in kaltem Wasser und Aether. Löst sich leicht in heifsem Wasser, dabei aber theilweise in m-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure zerfallend. Bei 1stündigem Kochen mit Wasser zerfallen 92—94% der Säure wesentlich in m-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure, neben wenig m-Nitrozimmtsäure (ST., *Soc.* 49, 358).

Diäthylester $C_{10}H_5NO_6(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 73° (STUART, *Soc.* 49, 361).

c. p-Nitrosäure. *Bildung.* Aus p-Nitrobenzaldehyd, Malonsäure und Eisessig bei 60° (STUART, *Soc.* 43, 408). Der Diäthylester entsteht, neben sehr wenig o-Nitrobenzalmalonsäureester, beim Uebergiefsen von Benzalmalonsäurediäthylester mit rauchender Salpetersäure bei 0° (STUART, *Soc.* 47, 158). — Krystalle. Schmilzt bei 227°, dabei in CO_2 und p-Nitrozimmtsäure zerfallend. Bei 1stündigem Kochen mit Wasser zerfallen 95% der Säure wesentlich in p-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure, neben wenig p-Nitrozimmtsäure (ST., *Soc.* 49, 358).

Diäthylester $C_{10}H_5NO_6(C_2H_5)_2$. Feine, lange Prismen. Schmelzp.: 93° (ST., *Soc.* 47, 158).

5. **m-Oxymethylcumarilsäure** $OH.C_6H_3.C(CH_3):C.CO_2H$ (Brücke O zwischen C_6H_3 und C) $+ \frac{1}{2}H_2O$ =



. *Bildung.* Der Aethylester entsteht, wenn man in die Lösung von (1 Atom) Natrium in absolutem Alkohol (1 Mol.) Resorcin und darauf sofort (1 Mol.) Chloracetessigsäureäthylester einträgt (HANTZSCH, *B.* 19, 2928). $OH.C_6H_4.ONa$ +

$C_4H_4ClO_3.C_2H_5 = C_{10}H_7O_4.C_2H_5 + NaCl + H_2O$. Man kocht, bis das Gemisch neutral reagirt, verdunstet dann den Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus Benzol um. Man verseift den erhaltenen Ester durch wässerige Kalilauge und fällt die Lösung durch HCl. — Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 226°, unter Entwickelung von CO_2. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser. Zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und m-Oxymethylcumaron $OH.C_6H_3.C_2H(CH_3)O$.

Aethylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_{10}H_7O_4.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 178° (HANTZSCH). Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol und noch weniger in Benzol. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge mit hellblauer Fluorescenz. Liefert mit Natriumäthylat und Chloracetessigsäureäthylester die Diäthylester der zwei isomeren Benzodimethyldifurfurandicarbonsäuren $C_{14}H_{10}O_6$.

6. **Benzoylbrenztraubensäure** $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CO_2H$. *Bildung.* Beim Vermischen von 1 Mol. Diäthyloxalat mit 2 Mol. Acetophenon und 2 Mol. C_2H_5ONa (in alkoholischer Lösung) (BEYER, CLAISEN, *B.* 20, 2184). $C_6H_5.CO.CH_3 + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_{10}H_7O_4.C_2H_5 + C_2H_5.OH$. Man löst das ausgeschiedene Salz in Wasser, versetzt die Lösung mit Essigsäure, filtrirt und fällt das Filtrat durch HCl. — Gelbliche Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 155—156°. Verliert in höherer Temperatur CO_2. Starke Säure.

Aethylester $C_{12}H_{12}O_4 = C_{10}H_7O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Man versetzt (in einer Schale) die Lösungen von 9,2 g Natrium in 150 g Alkohol bei 0° mit 48 g Acetophenon, dann mit 58,4 g Oxaläther und schüttelt kräftig um. Die nach 12 Stunden abgeschiedenen Krystalle werden mit Aether zerrieben, abgesaugt, auf Thon getrocknet, dann in Eiswasser gelöst und durch Essigsäure gefällt. — Lange Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 43° (B., CL.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid blutroth gefärbt. Zersetzt sich, beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge, nach der Gleichung: $C_{12}H_{12}O_4 + 2NaOH = C_6H_5.CO.CH_3 + Na_2.C_2O_4 + C_2H_5.OH$. Kaltes alkoholisches NH_3 erzeugt Oxamid und Acetophenon. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Diphenylpyrazolcarbonsäureester $N(C_6H_5).C_9H_6N.CO_2.C_2H_5$. — $Cu(C_{12}H_{11}O_4)_2$. Niederschlag, der aus heifsem Benzol in langen, feinen Nadeln krystallisirt.

3. Säuren $C_{11}H_{10}O_4$.

1. **Säure** $(OH)_2.C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO_2H$ $(CH:OH:OH = 1:3:4)$. **Piperinsäure** $C_{12}H_{10}O_4 = CH_2.O_2.C_6H_3.C_5H_5O_2$. *Bildung.* Piperin zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Piperidin und Piperinsäure (BABO, KELLER, *J.* 1857, 413). $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4$ (STRECKER, *A.* 105, 319). — *Darstellung.* 1 Thl. Piperin wird mit 1 Thl. KOH und 5 Thln. gewöhnlichem Alkohol 24 Stunden lang in gelindem Sieden erhalten. Dann filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Alkohol, krystallisirt ihn einige Male aus Wasser um und zerlegt ihn durch Auflösen in 50 Thln. siedenden Wassers und Erhitzen mit etwas überschüssiger Salzsäure (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 28). — Gelbliche, lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 216—217°, die erstarrte Substanz schmilzt bei abermaligem Erhitzen konstant bei 212—213° (F., M.). Sublimirt, unter theilweiser Zersetzung, in feinen Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, löslich in 50 Thln. kochendem Alkohol (FITTIG, MIELCK), in 275 Thln. kaltem, absolutem Alkohol (BABO, KELLER). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch total verbrannt zu CO_2 und Wasser; beim Erwärmen von piperinsaurem Kalium mit Chamäleonlösung entsteht aber Piperonal $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO$. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Protokatechusäure, Essigsäure und Oxalsäure (STRECKER, *A.* 118, 280). Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydropiperinsäure $C_{12}H_{12}O_4$ über. Die in CS_2 gelöste Piperinsäure nimmt 4 Atome (trockenes) Brom auf. Versetzt man, in Wasser vertheilte, Piperinsäure mit einer ätherischen Lösung von (4 Mol.) Brom und giebt sofort Sodalösung hinzu, so fällt das Salz der Tetrabromoxypiperhydronsäure $Na.C_{12}H_9Br_4O_5$ aus. — $NH_4.C_{12}H_9O_4$. Schuppen (BABO, KELLER). — Das Natriumsalz ist ein in kaltem Wasser schwer lösliches Krystallpulver. — $K.\bar{A}$. Schuppen (B., K.). Warzig gruppirte Prismen (FITTIG, MIELCK). Leicht löslich in heifsem Wasser, schwer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag, löslich in 5000 Thln. kaltem Wasser (B., K.), etwas löslicher in siedendem Wasser (FOSTER, *A.* 124, 116). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Aethylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_{12}H_9O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus piperinsaurem Kalium mit Aethyljodid und Alkohol (B., K.). — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78° (FITTIG, MIELCK).

2. **Benzoylacetessigsäure** $CH_3.CO.CH(C_7H_5O).CO_2H$. **Aethylester** $C_{13}H_{14}O_4 = C_{11}H_9O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Natriumacetessigester und Benzoylchlorid (BONNÉ, *A.* 187, 1). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Acetessigester in 7—8 Thln. trockenem Aether, giebt (1 Atom) feinen Natriumdraht hinzu und lässt dann die Lösung von (1 Mol.) Benzoyl-

chlorid in dem gleichen Volum Aether hinzufliefsen. Ist der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden, so giebt man Wasser hinzu, schüttelt um und verdunstet die abgehobene, ätherische Lösung. Der Rückstand wird wiederholt in $1^1/_2$ Thln. Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* 18, 2131). — Dicke Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,14 bei $21,5^0/17,5^0$. Zerfällt bei der Destillation in CO, CO_2, Benzoësäure, Benzoësäureäthylester und andere Produkte. Wird beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder mit Wasser in Benzoësäure, Essigsäure, CO_2, Alkohol, Methylphenylketon $CH_3.CO.C_6H_5$ und Benzoylaceton $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH_3$ zerlegt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Methyldiphenylpyrazolcarbonsäureester $C_{17}H_{13}N_2O.C_2H_5$. — $Cu(C_{13}H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$. Wird durch Schütteln des Aethylesters mit Kupferacetat erhalten (JAMES, *A.* 226, 220). Wird bei 200^0 wasserfrei und schmilzt dann unter Zersetzung bei 180—190^0. Löslich in Benzol, Alkohol und Aether; scheidet sich aus diesen Lösungen in blauen Krystallen aus.

o-**Nitrobenzoylacetessigester** $C_{13}H_{13}NO_6 = CH_3.CO.CH[CO.C_6H_4(NO_2)].CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Man versetzt eine gutgekühlte Lösung von 10 Thln. Acetessigester in 50 Thln. reinem Aether mit 1,76 Thln. reinem Natriumdraht und fügt dann 14,27 Thle. o-Nitrobenzoylchlorid, gelöst in 30 Thln. Aether, hinzu. Nach beendeter Reaktion erhitzt man 1—2 Stunden lang am Kühler und verdunstet dann die vom Kochsalz abfiltrirte Lösung (GEVEKOHT, *A.* 221, 323). — Dunkelrothes Oel, das bei — 20^0 nicht erstarrt. Nicht destillirbar. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, beim Kochen mit mäfsig verdünnter Schwefelsäure, o-Nitroacetophenon $CH_3.CO.C_6H_4(NO_2)$ und wenig o-Nitrobenzoylaceton $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_4(NO_2)$. — $K.C_{13}H_{12}NO_6$. Wird durch Zusatz von koncentrirter Kalilauge zu einer Lösung des Esters in wenig Kalilauge in feinen, gelben Blättchen gefällt. Leicht löslich in Wasser.

4. Säuren $C_{12}H_{12}O_4$.

1. **Acetophenonacetylessigsäure** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH_2.CO.C_6H_5$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Versetzen der alkoholischen Lösung von Natriumacetessigester mit (1 Mol.) Bromacetophenon $CH_2Br.CO.C_6H_5$ (PAAL, *B.* 16, 2866). — *Darstellung.* Man lässt den Aethylester mit etwas mehr als 1 Mol. Kali, in 2procentiger, wässeriger Lösung, einige Stunden stehen, filtrirt dann in stark verdünnte Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 130—140^0. Sehr unbeständig; zerfällt leicht in CO_2 und Acetophenonaceton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$. Beim Sieden des Aethylesters mit alkoholischem Kali entsteht Methylphenylfurfurancarbonsäure $C_{12}H_{10}O_3$. Der Aethylester dieser Säure entsteht, neben etwas Methylphenylfurfuran beim Kochen von Acetophenonacetylessigsäureäthylester mit Salzsäure (BAAL, *B.* 17, 2764).

Aethyleser $C_{14}H_{16}O_4 = C_{12}H_{11}O_4.C_2H_5$. Schweres Oel. Zersetzt sich beim Destilsiren im Vakuum. Fast unlöslich in Wasser (PAAL). Liefert beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ein flüchtiges, indifferentes Oel $C_{11}H_{12}O_2$, das von Natriumamalgam in eine Säure $C_{12}H_{10}O_3$ (?) umgewandelt wird (WELTNER). Verhält sich gegen Amidokörper von stark basischem Charakter wie Acetonylaceton $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, d. h. verbindet sich mit ihnen leicht, unter Wasseraustritt, zu Pyrrolderivaten.

2. **Tetrahydronaphtalindicarbonsäure** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH.CO_2H\\CH_2.CH.CO_2H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Tetrahydronaphtalintetracarbonsäure entsteht das Anhydrid der Tetrahydronaphtalindicarbonsäure (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 450). $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.C(CO_2H)_2\\CH_2.C(CO_2H)_2\end{matrix}\right. = 2CO_2 + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH.CO\\CH_2.CH.CO\end{matrix}\right\rangle O + H_2O$. Das Anhydrid geht durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien in die Säure über. — Mikroskopische, rhombische Tafeln. Schmilzt bei 199^0, dabei in das Anhydrid übergehend. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Aether, sehr leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Aceton. Beim Glühen des Silbersalzes entstehen Naphtalin und das Anhydrid $C_{14}H_{10}O_3$. — $Ag_2.C_{12}H_{10}O_4$. Amorpher, später körnig krystallinisch werdender Niederschlag.

Anhydrid $C_{12}H_{10}O_3$. Grofse, vierseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 184^0 (BAEYER, PERKIN). Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und $CHCl_3$. Unlöslich in kaltem Wasser. Liefert bei Rothgluth Naphtalin.

3. **Hydrindonaphtendicarbonsäure** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right\rangle C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Eingiefsen eines Gemisches von 5 g ω_2-Dibrom-o-Xylol (gelöst in 30—40 ccm Aether) und 3 g Malonsäurediäthylester (gelöst in 10 ccm Aether) in Natriumäthylat (0,9 g Natrium gelöst in 10 g absoluten Alkohols), das vorher mit 40 ccm absoluten Aether versetzt war (PERKIN, *Soc.* 53, 7). Man lässt 3 Stunden lang stehen, destillirt dann den Aether ab und kocht den Rückstand (10 Minuten lang) mit alkoho-

lischem Kali. Man verjagt hierauf den Alkohol, erwärmt den Rückstand mit viel Wasser, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt die filtrirte Lösung wiederholt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. — Rhombische Blätter (aus Wasser). Schmilzt bei 199° und zerfällt einige Grade höher in CO_2 und die Monocarbonsäure $C_{10}H_{10}O_2$. — $Ag_2.C_{11}H_8O_4$. Die warme Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit $AgNO_3$ einen amorphen Niederschlag, der beim Erkalten krystallinisch wird.

5. Säuren $C_{12}H_{12}O_4$.

1. **Benzylglutakonsäure** $C_6H_5.CH_2.CH(CO_2H).CH:CH:CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzyldicarboxylglutakonsäureteträthylester mit koncentrirter Natronlauge (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 261). $C_6H_5.CH_2.C(CO_2.C_2H_5)_2.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2 + 4H_2O = C_{12}H_{12}O_4 + 4C_2H_5.OH + 2CO_2$. — Krystalle. Schmelzp.: 145°. Löslich in Aether, schwer in Wasser. — $Ag_2.C_{12}H_{10}O_4$. Niederschlag, löslich in heifsem Wasser.

6. Dehydrocholeïnsäure $C_{25}H_{38}O_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer 10procentigen, essigsauren Lösung von Choleïnsäure $C_{25}H_{42}O_4$ mit einer 10procentigen Lösung von CrO_3 in Essigsäure (LATSCHINOW, *B.* 18, 3046). — Fettglänzende, unregelmäfsige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 182—183°. — Das Calciumsalz ist ein gallertartiger Niederschlag, der in heifsem Wasser schwerer löslich ist, als in kaltem. — $Ba(C_{25}H_{37}O_4)_2 + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol.

D. Säuren $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4\langle{}^{C=CH.CO_2H}_{CO>O}$ (?). *Bildung.* Durch Kochen von Phtalsäureanhydrid mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 391). Bei ½stündigem Stehen einer Lösung von 1 Thl. o-Benzoylessigcarbonsäure $C_{10}H_8O_5$ in 15 Thln. Vitriolöl (GABRIEL, *B.* 17, 2526). Beim Erwärmen von Phtalylacetessigester mit Vitriolöl (BÜLOW, *A.* 236, 186). $C_{12}H_7O_5.C_2H_5 + H_2SO_4 + H_2O = C_{10}H_6O_4 + CH_3.CO_2H + (C_2H_5)HSO_4$. — *Darstellung.* Man kocht 24 Stunden lang 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid und 0,2 Thln. Natriumacetat, dann destillirt man ⅔ des angewandten Essigsäureanhydrids ab und versetzt den Rückstand sofort mit 4—6 Vol. Eisessig. Man filtrirt, vor dem völligen Erkalten, und krystallisirt den Niederschlag aus kochendem Nitrobenzol um (G., M., *B.* 10, 1552). — Breite Nadeln (aus Nitrobenzol), gekrümmte Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 243—246° (GABRIEL); schmilzt oberhalb 260° und zersetzt sich unter Gasentwickelung gegen 276° (ROSER, *B.* 17, 2620). Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol oder kaltem Benzol. Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht in heifser Essigsäure. Löst sich leicht und unzersetzt in nicht zu viel kalter Natronlauge; wendet man aber überschüssiges Alkali an, so entsteht Benzoylessig-o-Carbonsäure $C_{10}H_8O_5$. Zerfällt, mit Wasser auf 200° erhitzt, in CO_2 und o-Acetylbenzoësäure. $C_{10}H_6O_4 + H_2O = CO_2 + C_9H_8O_3$. Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in CO_2 und Acetylbenzoësäureanhydrid. Mit trockenem Brom entsteht Bromphtalylessigsäure, mit feuchtem Brom Tribromacetylbenzoësäure, ebenso mit feuchtem Chlor Trichloracetylbenzoësäure. Beim Erhitzen mit viel koncentrirer Schwefelsäure auf 100° wird Tribenzoylenbenzol $C_6(C_6H_4.CO)_3$ gebildet. Verbindet sich mit NH_3 zu der Säure $C_{10}H_7NO_3$ (s. u.) und ebenso mit Methylamin zu $C_{10}H_8N(CH_3)O_4$. Mit Aethylamin entsteht die Verbindung $C_{23}H_{24}N_2O_5$, indem gleichzeitig CO_2 entweicht. Ebenso erhält man mit Propylamin die Verbindung $C_{25}H_{28}N_2O_5$, während mit Anilin das Anilid $C_{15}H_{13}NO_2$ entsteht. Sekundäre und tertiäre Amine wirken auf Phtalylessigsäure nicht ein (MERTENS, *B.* 19, 2373). Mit Natriumamalgam entsteht zunächst das Anhydrid $C_{10}H_8O_4$ der Säure $C_{10}H_{10}O_5$. — $Ag.C_{10}H_5O_4$. *Darstellung.* Durch Lösen von Phtalylessigsäure in einer unzureichenden Menge NH_3 und Fällen mit $AgNO_3$ (G., M., *B.* 10, 1556). — Schleimiger, bald pulverig werdender Niederschlag.

Phtalimidylessigsäure $C_{10}H_7NO_3 = C_6H_4\langle{}^{C:CH.CO_2H}_{CO>NH}$ (?). *Bildung.* Wird aus der ammoniakalischen Lösung der Phtalylessigsäure, durch HCl, als Gallerte gefällt (G., M., *B.* 10, 1556). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. Schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol.

Salze: ROSER, *B.* 17, 2623. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Kleine Prismen. Leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Methylamidobenzoylessig-o-Carbonsäure $C_{11}H_{11}NO_4 = NH(CH_3).CO.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Phtalylessigsäure in eiskalter Methylaminlösung (von 33 %) und Fällen der Lösung, bei 0°, mit HCl (GABRIEL, *B.* 18, 2452). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 145°. Wird durch Vitriolöl in die Säure $C_{11}H_9NO_3$ (s. u.) übergeführt. Löslich in Alkalien.

Phtalmethimidylessigsäure $C_{11}H_9NO_3 = C_6H_4\left\langle{C:CH.CO_2H \atop CO}\right\rangle N.CH_3$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen einer Lösung von 1 Thl. Methylamidobenzoylessigcarbonsäure in 10 Thln. Vitriolöl (GABRIEL, *B.* 18, 2453). Man gieſst die Lösung in das 30fache Vol. Wasser. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 200° sich zu zersetzen und schmilzt unter Aufschäumen bei 212°. Zerfällt, beim Erhitzen und auch schon beim Kochen mit Eisessig, glatt in CO_2, H_2O und Methylenphtalmethimidin. Löst sich in Alkalien. — Ag.Ā. Kleisteriger Niederschlag, der beim Reiben sich in mikroskopische Nadeln umwandelt.

Methylenphtalmethimidin $C_{10}H_9NO = C_6H_4\left\langle{C:CH_2 \atop CO}\right\rangle N.CH_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methylamidobenzoylessig-o-Carbonsäure über den Schmelzpunkt (GABRIEL, *B.* 18, 2454). $C_{11}H_{11}NO_4 = C_{10}H_9NO + H_2O + CO_2$. — Leicht schmelzbare Krystallmasse. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwieriger in heiſsem Wasser. Liefert mit Bromwasser eine bei 125—126° schmelzende Verbindung $C_{10}H_{10}BrNO_2$, die aus heiſsem Wasser in Täfelchen oder kleinen Säulen krystallisirt.

Verbindung (phtaläthimidylessigsaures Methylenphtaläthimidin) $C_{23}H_{24}N_2O_5 = C_{11}H_{11}NO.C_{12}H_{11}NO_3 + H_2O$. *Bildung.* Beim Versetzen von Phtalylessigsäure mit einer wässerigen Lösung von Aethylamin (MERTENS, *B.* 19, 2368). Man fällt die erhaltene Lösung, unter Abkühlen, durch HCl. — Nadeln (aus Aether). Schmilzt unter Aufschäumen bei 129° und zerfällt, höher erhitzt, in CO_2 und Methylenphtaläthimidin. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Benzol und Ligroïn. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Verbindet sich mit Brom. Kaltes Vitriolöl spaltet Phtaläthimidylessigsäure ab.

Phtaläthimidylessigsäure $C_{12}H_{11}NO_3 = C_6H_4\left\langle{C:CH.CO_2H \atop CO.N.C_2H_5}\right.$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen von 1 Thl. der Verbindung $C_{23}H_{24}N_2O_5$ (s. o.) mit 10 Thln. Vitriolöl (MERTENS, *B.* 19, 2370). $C_{23}H_{24}N_2O_5 = C_{12}H_{11}NO_3 + C_{11}H_{11}NO$ (Methylenphtaläthimidin) $+ H_2O$. Man fällt die Lösung durch Wasser. — Gelbe Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 180° unter Aufschäumen. Leicht löslich in heiſsem Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Ligroïn. — $Ag.C_{12}H_{10}NO_3$. Krystallinischer Niederschlag.

Methylenphtaläthimidin $C_{11}H_{11}NO = C_6H_4\left\langle{C:CH_2 \atop CO.N.C_2H_5}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{23}H_{24}N_2O_5$ über den Schmelzpunkt (MERTENS, *B.* 19, 2369). $C_{23}H_{24}N_2O_5 = 2C_{11}H_{11}NO + CO_2 + H_2O$. — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether u. s. w.

Verbindung $C_{25}H_{28}N_2O_5 = C_6H_4\left\langle{C:CH_2 \atop CO.N.C_3H_7}\right. + C_6H_4\left\langle{C:CH.CO_2H \atop CO.N.C_3H_7}\right. + H_2O$ (?). *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen von Phtalylessigsäure mit Propylamin (MERTENS, *B.* 19, 2371). Man fällt die Lösung durch HCl. — Groſse Prismen. Schmilzt unter Aufschäumen bei 103°. Wird von heiſsem Wasser zersetzt.

Acetophenon-o-Carbonanilid $C_{15}H_{13}NO_2 = CH_3.CO.C_6H_4.CO.NH(C_6H_5)$ (?). *Bildung.* Beim Erwärmen von Phtalylessigsäure mit Anilin, auf dem Wasserbade (MERTENS, *B.* 19, 2371). $C_{10}H_6O_4 + C_6H_5.NH_2 = C_{15}H_{13}NO_2 + CO_2$. Man lässt 24 Stunden lang stehen und krystallisirt dann das Ausgeschiedene aus Benzol um. — Würfel (aus Benzol). Schmelzp.: 189—192°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwerer in Benzol und Ligroïn. Unlöslich in Wasser und NH_3. Zerfällt oberhalb 200° in Methylenphtalphenimidin und Wasser. Vitriolöl erzeugt die Verbindung $C_{15}H_{11}NO$.

Methylenphtalphenimidin $C_{15}H_{11}NO = C_6H_4\left\langle{C:CH_2 \atop CO.N.C_6H_5}\right.$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Acetophenon-o-Carbonanilid oberhalb 200° (MERTENS, *B.* 19, 2373). — Gelbliche Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$.

Verbindung $C_{15}H_{11}NO$. *Bildung.* Bei 24stündigem Stehen von 1 Thl. Acetophenon-o-Carbonanilid mit 10 Thln. Vitriolöl (MERTENS, *B.* 19, 2373). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 265°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn.

Phtalylbromessigsäure $C_{10}H_5BrO_4 = C_6H_4.C_2O_2.CBr.CO_2H$. *Darstellung.* Man erhitzt 2 Thle. Phtalylessigsäure mit $1^3/_4$ Thln. trockenem Brom und 10 Thln. $CHCl_3$, im Rohr, auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2200). — Lange, flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 232—235°. Zersetzt sich beim Behandeln mit Alkalien oder beim Erhitzen mit Wasser auf 180—200°, unter Abgabe von HBr.

2. Phtalylpropionsäure $C_{11}H_8O_4 = C_6H_4.C_2O_2.CH.CH_2.CO_2H = C_6H_4<\begin{matrix}C = CH.CH_2.CO_2H\\CO>O\end{matrix}$ (?). *Darstellung.* Man kocht $^3/_4$ Stunden lang 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 2 Thln. Propionsäureanhydrid und 0,2 Thln. Natriumpropionat und krystallisirt das Produkt erst aus 10 procentiger Essigsäure und dann aus Alkohol um (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1013). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 245—248°. Geht durch Lösen in kalter Natronlauge in Benzoylpropioncarbonsäure $C_{11}H_{10}O_5$ über; zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Alkali, in CO_2 und Propiophenoncarbonsäure $C_2H_5.CO.C_6H_4.CO_2H$. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° tritt Reduktion zu o-Propylbenzoësäure $C_3H_7.C_6H_4.CO_2H$ ein; mit Natriumamalgam entsteht das Anhydrid $C_{11}H_{10}O_4$ der Säure $C_{11}H_{12}O_5$. — $Ag.C_{11}H_7O_4$. Feinpulveriger Niederschlag.

Amid $C_{11}H_9NO_3 = C_{11}H_7O_3.NH_2$. *Bildung.* Beim Fällen der Lösung von Phtalylpropionsäure in überschüssigem Ammoniak mit HCl (G., M.). — Blättchen. Schmelzp.: 193—195°.

Verbindung $C_{20}H_{14}O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phtalylpropionsäure mit Vitriolöl auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1680). $2C_{11}H_8O_4 = C_{20}H_{14}O_3 + 2CO_2 + H_2O$. — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 235—237°. Unlöslich in Säuren und wässerigen Alkalien.

3. Säuren $C_{12}H_{10}O_4$.

1. **o-Phenylendiakrylsäure** $C_6H_4(CH:CH.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen von o-Xylylendichlordimalonsäureester mit (10 Mol.) alkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* 53, 15). $C_6H_4[CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + 8KOH = C_{12}H_8O_4.K_2 + 2KCl + 2K_2CO_3 + 4C_2H_5.OH + 2H_2O$. Man verdunstet den Alkohol und zerlegt den Rückstand durch verdünnte H_2SO_4. — Flocken. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, etwas leichter in Wasser und Aceton. Nimmt leicht 4 Atome Brom auf. Wird von Natriumamalgam in o-Phenylendipropionsäure $C_{12}H_{14}O_4$ übergeführt. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

2. **p-Phenylendiakrylsäure** $C_6H_4(CH:CH.CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Monoäthylester entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. p-Aldehydzimmtsäureester $CHO.C_6H_4.CH:CH.CO_2.C_2H_5$ mit 1 Thl. Natriumacetat und 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 160° (W. LÖW, *A.* 231, 377). Man zieht das Produkt mit warmer Sodalösung aus, fällt die Lösung mit H_2SO_4 und kocht den gefällten Monoäthylester mit Natronlauge. Man fällt die freie Säure durch H_2SO_4 aus und reinigt sie durch Auskochen mit Eisessig. Entsteht auch beim Kochen von p-Xylylendibromdimalonsäureester mit alkoholischem Kali (KIPPING, *Soc.* 53, 41). — Schmilzt nicht bei 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Nimmt in der Wärme 4 Atome Brom auf. — $Ag_2.\bar{A}$.

Monoäthylester $C_{14}H_{14}O_4 = C_{12}H_9O_4.C_2H_5$. Krystalle. Schmelzp.: 200° (LÖW, *A.* 231, 377).

3. **Phenylbutindicarboxylsäure** $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen auf 100° von 1 Thl. Zimmtaldehyd mit 1 Thl. Malonsäure und 1 Thl. Eisessig (STUART, *Soc.* 49, 365). — Nadeln. Schmilzt bei 208° unter Entwickelung von CO_2. Zerfällt bei 210° in CO_2 und Cinnamenylakrylsäure $C_{11}H_{10}O_2$.

4. **Benzfurilsäure.** Bei allmählichem Eintragen von 2 g Benzfuril $C_6H_5.CO.CO.C_4H_3O$ in eine auf 60° erwärmte Lösung von 5 g KOH in 40 g H_2O (E. FISCHER, *A.* 211, 231). Die völlig erkaltete Lösung wird mit verdüntem H_2SO_4 neutralisirt und die filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung dampft man, unter vermindertem Druck, stark ein, fällt gelöste Beimengungen durch Ligroïn und verdunstet weiter im Vakuum. — Kurze Prismen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Ligroïn. Wird bei etwa 108° braunroth und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter Schäumen. Die wässerige (aber nicht die alkalische) Lösung scheidet, beim Erwärmen, ein dunkles Oel ab. Die krystallisirte Säure löst sich in Vitriolöl mit blutrother Farbe, die bald in braunroth übergeht. Verdunstet man die ätherische Lösung der Säure in Aether und löst den öligen Rückstand in Vitriolöl, so entsteht eine rothviolette Färbung, die bald blauviolett wird. Durch Wasser wird jetzt ein schwarzblauer Farbstoff gefällt, der sich in Vitriolöl mit blauer, in Alkohol und Alkalien mit braunrother Farbe löst.

4. Säuren $C_{13}H_{12}O_4$.

1. **Cinnamylacetessigsäure** $C_6H_5.CH:CH.CO.CH(CO.CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_{15}H_{16}O_4 = C_{13}H_{11}O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Behandeln von Natriumacetessigester mit Cinnamylchlorid (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 166). — Gelbliche Krystallkörner (aus Ligroïn). Schmelzp.: 40°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

o-**Nitrocinnamylacetessigsäureäthylester** $C_{15}H_{15}NO_6 = C_6H_4(NO_2).CH:CH.CO.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Versetzen von (1 Mol.) Natriumacetessigester, der in der achtfachen Menge Aether suspendirt ist, mit der konz. ätherischen Lösung von (1 Mol.) o-Nitrozimmtsäurechlorid (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 35). Man digerirt das Gemisch einige Stunden, destillirt dann den Aether ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. — Gelbe, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 120,5°. Leicht löslich in $CHCl_3$, schwer löslich in heifsem Alkohol und Aether. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl und mit rothgelber Farbe in Alkalien. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung von o-Nitrozimmtsäure und mit Schwefelsäure (von 30%) in CO_2, Alkohol, o-Nitrozimmtsäure, o-Nitrocinnamylaceton und Methyl-o-Nitrocinnamylketon. Liefert, beim Kochen mit Zinnchlorürlösung, Methylchinolin $CH_3.C_9H_6N$. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung des Esters mit Zink und Essigsäure entsteht ein in Alkalien unlösliches Harz, das beim Schmelzen mit Natron Hydrocarbostyril und beim Kochen mit HCl Methylchinolin liefert (FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 166). — Das Natriumsalz krystallisirt in feinen orangegelben Nadeln.

2. **Säure** $C_{13}H_{12}O_4$. **Aethylester** $C_{15}H_{16}O_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Zimmtsäureäthylester mit Natriumacetessigsäureäthylester (MICHAEL, *Am.* 9, 117). $C_9H_7O_2.C_2H_5 + C_4H_4NaO_3.C_2H_5 = C_{15}H_{16}O_4 + C_2H_5.ONa$. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Unlöslich in Wasser, mäfsig löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in wasserfreiem Aether. Verhält sich wie eine Säure. — $Ag.C_{15}H_{15}O_4$. Kleine Prismen. Unlöslich in Wasser.

5. **Guajakharzsäure** $C_{20}H_{26}O_4$. *Vorkommen.* Im Guajakharz. — *Darstellung.* Man kocht ½ Stunde lang 1 Thl. Harz mit ½ Thl. zu Milch gelöschtem Kalk, filtrirt und zieht den Niederschlag mit kochendem Alkohol aus. Von der alkoholischen Lösung wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in warmer Natronlauge (spec. Gew. = 1,3) gelöst. Das auskrystallisirte Natriumsalz presst man ab, krystallisirt es aus natronhaltigem Wasser um und zerlegt es durch HCl. Die frei Säure krystallisirt man aus koncentrirter Essigsäure um (HLASIWETZ, *A.* 119, 267; vgl. *A.* 112, 183). — Nadeln (aus Essigsäure); wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser, oder aus der alkalischen Lösung durch HCl, als weiches Harz gefällt. Schmilzt bei 75—80° (H.) und verliert dabei 1 Mol. H_2O (HADELICH, *J.* 1862, 466). Löslich in weniger als 2 Thln. Alkohol oder Aether; löslich in verdünnter Kalilauge, aber unlöslich in NH_3. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend (HADELICH); sie giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grasgrüne Färbung, aber auf Zusatz von Chlorwasser weder eine blaue, noch eine grüne Färbung. Die mit Wasser zu einer Milch verdünnte alkoholische Lösung wird auf Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure nicht gebläut. Liefert bei der trockenen Destillation Guajakol $C_7H_8O_2$ (Brenzkatechinmethyläther) und Pyroguajacin $C_{19}H_{22}O_3$. Acetylchlorid erzeugt ein Acetylderivat. Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Protokatechusäure $C_7H_6O_4$ gebildet.

Salze: HLASIWETZ, *A.* 119, 271. — $Na_2.C_{20}H_{24}O_4 + 2H_2O$. Blättchen, durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Natronlösung erhalten. — Aus der Lösung des Salzes in kochendem, wässerigem Alkohol krystallisirt das Salz $Na.C_{20}H_{25}O_4 + H_2O$ in Blättchen. — $K_2.C_{20}H_{24}O_4 + 2H_2O$. Feine Schuppen; geht beim Kochen mit verdünntem Alkohol in das saure Salz $K.C_{20}H_{25}O_4 + H_2O$ über. — $Ba.C_{20}H_{24}O_4$ (bei 160°). Amorpher, pulveriger Niederschlag. — $Pb_2.C_{20}H_{22}O_4$ (HADELICH). Amorpher Niederschlag.

Tetrabromguajakharzsäure $C_{20}H_{22}Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Guajakharzsäure in CS_2 (HLASIWETZ, *A.* 119, 275). — Kurze Nädelchen (aus Alkohol).

Pyroguajacin $C_{19}H_{22}O_3$. *Darstellung.* Man destillirt sehr langsam Guajakharzsäure (HLASIWETZ, *A.* 119, 277; vgl. PELLETIER, DEVILLE, *A.* 52, 404; EBERMAYER, *J.* 1854, 612). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 183°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid grün gefärbt. Löst sich in Vitriolöl mit gelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung grün und zuletzt dunkelblau; dieselbe Blaufärbung tritt auch in der Kälte ein, wenn man zur schwefelsauren Lösung etwas Braunstein zusetzt (HLASIWETZ, *A.* 119, 279). Reagirt neutral, verbindet sich aber mit Basen.

Salze: HLASIWETZ, *A.* 119, 278. — $Na.C_{19}H_{21}O_3 + H_2O$. Blättchen. — $K.C_{19}H_{21}O_3 + 1^1/_2 H_2O$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Pyroguajacin in kochender Kalilauge. Krystallisirt aus Alkohol in Prismen. Färbt sich bei 100° grünlich und dann schmutzigblaugrün.

6. Echicerinsäure $C_{30}H_{46}O_4$ s. Bestandtheile der Ditarinde (indifferente Stoffe).

7. Elemisäure $C_{35}H_{56}O_4$. Bleibt in den alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Amyrins (s. d.) zurück (BURI, *J.* 1878, 983). — Kleine, glänzende Krystalle. Schmelzp.: 215°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Linksdrehend. — $K.C_{35}H_{55}O_4 + 18H_2O$. — Ag.Ā.

E. Säuren $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. Säuren $C_{12}H_8O_4$.

1. **α-Naphtalindicarbonsäure** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure wird erhalten durch Destillation von 1 Thl. α-naphtalindisulfonsaurem Alkali mit $1^1/_2$ Thln. KCN. Das gebildete Nitril zerlegt man durch Kochen mit Kali und Fuselöl (EBERT, MERZ, *B.* 9, 606). — Wird aus den Salzen, durch Säuren, amorph gefällt; krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Schmilzt hoch über 300° unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in siedendem Benzol und Eisessig, etwas mehr in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit $Ca(OH)_2$, in CO_2 und Naphtalin. Die Salze sind meist wenig löslich. — $Ca.C_{12}H_6O_4 + 4H_2O$. Kleine Nadeln; wenig löslich in Wasser, fällt durch Weingeist gelatinös heraus. — Ag_2.Ā. Amorphes, unlösliches Pulver.

Nitril $C_{12}H_6N_2 = C_{10}H_6(CN)_2$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 267—268° (EBERT, MERZ, *B.* 9, 604). Ziemlich löslich in siedendem Alkohol. Sublimirt leicht.

2. **β-Naphtalindicarbonsäure** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von β-naphtalindisulfonsaurem Alkali mit KCN (EBERT, MERZ, *B.* 9, 606). — Gleicht sehr der α-Naphtalindicarbonsäure. Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in siedendem Benzol oder Eisessig. Die Salze sind weniger löslich als die entsprechenden Salze der α-Säure. — $K_2.C_{10}H_6O_4 + {}^1/_2H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser. — Ca.Ā + $3^1/_2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, nahezu unlöslich in Wasser. — Ag_2.Ā. Amorphes, unlösliches Pulver.

Nitril $C_{10}H_6(CN)_2$. Lange Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 296—297° (EBERT, MERZ, *B.* 9, 605). Fast unlöslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol.

3. **γ-Naphtalindicarbonsäure** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril entsteht durch Destillation von bromnaphtalinsulfonsaurem Alkali (gebildet durch Lösen von α-$C_{10}H_7Br$ in H_2SO_4) mit KCN (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS, *A.* 152, 309). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt nicht bei 240°. Unlöslich in kochendem Wasser. — $Ba.C_{10}H_6O_4 + 2H_2O$. Kleine Krystallkörner; sehr leicht löslich in Wasser.

Nitril $C_{10}H_6(CN)_2$. Lange, dünne Nadeln. Schmelzp.: 204° (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS). Schwer löslich in Alkohol und Aether.

4. **δ-Naphtalindicarbonsäure** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht bei der Destillation eines Alkalisalzes der einfach gebromten α-Naphtalinsulfonsäure mit KCN (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS). — Das **Nitril** $C_{10}H_6(CN)_2$ bildet kleine Nadeln, schmilzt bei 236°; löst sich leicht in Alkohol.

5. **ε-Naphtalindicarbonsäure** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril entsteht bei der Destillation von brom-β-naphtalinsulfonsaurem Alkali (aus β-$C_{10}H_7.SO_3H$ und Brom) mit KCN (DARMSTÄDTER, WICHELHAUS). — Das **Nitril** bildet kleine Nadeln. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Alkohol.

6. (Peri-)$1,1^1$-**Naphtalsäure** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Acenaphten $C_{12}H_{10}$ mit Chromsäuregemisch (BEHR, DORP, *A.* 172, 266) oder von Pyrenketon $C_{12}H_8.CO$ mit $KMnO_4$ (BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 180). Aus $1,1^1$-Amidonaphtoësäure durch Austausch von NH_2 gegen CO_2H (BAMBERGER, PHILIP, *B.* 20, 243). — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde je 5 g Acenaphten mit 30 g $K_2Cr_2O_7$, 45 g H_2SO_4 und 150 g H_2O. Die unlöslich abgeschiedene Naphtalsäure kocht man mit Alkohol aus und sublimirt das Ungelöste. — Lange, seideglänzende, haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in schwach erwärmtem Alkohol. Geht bei 140—150°, ohne zu schmelzen, in das Anhydrid $C_{12}H_6O_3$ über; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Kochen mit Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Naphtalin.

— $(NH_4)_2.C_{12}H_6O_4 + C_2H_6O$. Fällt beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Naphtalsäure mit alkoholischem Ammoniak in Blättchen nieder. Scheidet, beim Kochen mit Wasser, erst Naphtalsäureanhydrid und einen stickstoffhaltigen, bei 245° schmelzenden, krystallisirten Körper aus und liefert endlich Naphtalimid. — $Na_2.\bar{A}$ (im Vakuum getrocknet). Pulver. — $K_2.\bar{A} + C_2H_6O$. Wird durch Fällen einer kalischen Lösung der Säure mit Alkohol in Blättchen erhalten. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Fällt beim Vermischen koncentrirter Lösungen des Kaliumsalzes und $BaCl_2$ in Blättchen nieder. — $Al_2(C_{12}H_6O_4)_3 + H_2O$. Flockiger Niederschlag, wird beim Kochen krystallinisch.

Dimethylester $C_{14}H_{12}O_4 = C_{12}H_6O_4(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Prismen. Schmelzp.: 102—103° (BEHR, DORP).

Anhydrid $C_{12}H_6O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 266° (B., D.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Sehr beständig; verändert sich nicht beim Kochen mit Brom oder mit rauchender Salpetersäure. Wird von Alkalien sofort in Naphtalsäure übergeführt.

Naphtalimid $C_{12}H_7NO_2 = C_{12}H_6\langle{CO \atop CO}\rangle NH$. *Darstellung.* Durch Kochen des Anhydrids mit koncentrirtem Ammoniak (BEHR, DORP). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 280°. Sublimirt und destillirt unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Alkohol und noch schwerer in Benzol. Löst sich leicht und unzersetzt in warmer, verdünnter Kalilauge. — $Ag_2.C_{24}H_{15}N_3O_4$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung von Naphtalimid in alkoholischem Ammoniak mit alkoholischer Silberlösung. $2C_{12}H_7NO_2 + Ag_2O + NH_3 = C_{24}H_{15}Ag_2N_3O_4 + H_2O$. — Krystallinischer Niederschlag; leicht zersetzlich.

Bromnaphtalsäure $C_{12}H_7BrO_4 = C_{10}H_5Br(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Bromacenaphten $C_{12}H_9Br$ mit Chromsäuregemisch (BLUMENTHAL, *B.* 7, 1095). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 210°. Geht leicht in das Anhydrid über.

Imid $C_{10}H_5Br(CO)_2.NH$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure mit Ammoniak. — Sublimirt in gelben Nadeln. Schmilzt oberhalb 265° (BLUMENTHAL).

7. **Naphtalindicarbonsäure** $C_{10}H_6(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 6—7tägigem Erhitzen von Dioxynaphtalindicarbonsäure $C_{12}H_6O_6$ mit konc. HJ und amorphem Phosphor (CLAUS, MEIXNER, *J. pr.* [2] 37, 8). — Wird aus den Salzen, durch HCl, als flockiger Niederschlag erhalten. Schmelzp.: 250—253°. Unlöslich in Aether und kochendem Wasser. Löslich in Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Naphtalin. — $Pb.C_{12}H_6O_4$. Niederschlag. Unlöslich in Wasser.

2. Dioxyphenylbenzoësäure $C_{13}H_{10}O_4 = OH.C_6H_4.C_6H_3(OH).CO_2H$ ($OH—CO_2H : OH = 4—2^1 : 4^1$). *Bildung.* Beim Schmelzen von Diphenylenketondisulfonsäure $CO(C_6H_3.SO_3H)_2$ mit Aetzkali (SCHMIDT, SCHULTZ, *A.* 207, 346). — Krystalle. Schmelzp.: 270°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und γ-Diphenol $C_{12}H_8(OH)_2$. Giebt mit Chlorkalk eine grüne Färbung und mit Eisenchlorid einen chokoladefarbigen Niederschlag.

3. p-Phenol-α-Mandelsäure $C_{14}H_{12}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.OH$.

Methyläthersäureanhydrid $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_4\langle{CH \atop CO}{C_6H_4.OCH_3 \atop >O}$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Anisolphtaloylsäure $CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit Zink und Salzsäure (NOURRISSON, *Bl.* 46, 206). Man fällt das gebildete Anhydrid schliefslich mit Wasser. — Nadeln. Schmelzp.: 116—117°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$. Unlöslich in kalter Natronlauge; löst sich darin beim Erwärmen.

4. Säuren $C_{15}H_{14}O_4$.

1. **Diphenopropionsäure** $C_{15}H_{14}O_4 + H_2O = (OH.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *Bildung.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Phenol in ein (im Kältegemisch befindliches) Gemisch von Brenztraubensäure und Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 16, 2071). $C_3H_4O_3 + 2C_6H_6O = C_{15}H_{14}O_4 + H_2O$. Man giefst die Lösung auf Eis. — Amorphe, körnige Masse. Verkohlt oberhalb 268°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in Aceton und Essigäther. Löst sich leicht in Alkalien und wird daraus durch Säuren als leimartige Gallerte gefällt, die allmählich pulverig wird. Spaltet, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 220°, CO_2 ab. — $Ca(C_{15}H_{13}O_4)_2$ (bei 130°). Amorpher Niederschlag, schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 120°). Wie das Calciumsalz.

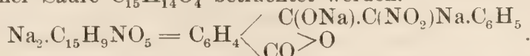
Diacetat $C_{19}H_{18}O_6 = (C_2H_3O_2.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Darstellung.* Aus der Säure und Essigsäureanhydrid bei 100° (BÖTTINGER). — Amorph. Leicht löslich in Aceton, schwer in $CHCl_3$. Wird aus der Lösung in Essigäther durch Benzol gefällt. — $Ba(C_{19}H_{17}O_6)_2$

(bei 120°). Amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen der ammoniakalischen Lösung des Acetates mit $BaCl_2$. Unlöslich in Wasser.

Dibromdiphenopropionsäure $C_{15}H_{12}Br_2O_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in ein Gemisch aus Diphenopropionsäure und $CHCl_3$ (BÖTTINGER). — Hellgelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Diacetat $C_{19}H_{16}Br_2O_6$. *Bildung.* Durch Bromiren des Diacetates der Phenopropionsäure (B.). — Amorph.

2. **Säure** $CO_2H.C_6H_4.C(OH)_2.CH_2.C_6H_5$. Das Salz $Na_2.C_{15}H_9NO_5$ (S. 1096) kann als das Anhydrosalz einer Säure $C_{15}H_{14}O_4$ betrachtet werden.



5. **Säure** $C_{16}H_{16}O_4 = OH.C(C_6H_5,CH_3).C(C_6H_5,OH).CO_2H$ (?). *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Eintragen von 3 g Acetophenon in eine Lösung von 50 g rothem Blutlaugensalz und 5 g KOH in 500 ccm Wasser (BUCHKA, IRISH, *B.* 20, 389). Man filtrirt, nach 12 Stunden, den erhaltenen Niederschlag ab, krystallisirt ihn aus Benzol um und kocht ihn mit verdünnter, wässeriger Kalilauge. Die alkalische Lösung wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 99—101°. Löst sich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. — K.Ā (bei 100°). Feine Nädelchen (aus Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2 + 3^1/_2 H_2O$. Feine Nädelchen.

Nitril $C_{16}H_{15}NO_2 = C_{15}H_{15}O_2.CN$. Feine Nädelchen (aus Benzol). Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (BUCHKA, IRISH). Löst sich in Vitriolöl mit violettrother Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Wird durch Kochen mit verdünnter Kalilauge in NH_3 und die Säure $C_{16}H_{16}O_4$ gespalten. Bei tagelangem Kochen mit koncentrirter Kalilauge entstehen Acetophenon, NH_3 und Benzoylameisensäure.

F. Säuren $C_nH_{2n-18}O_4$.

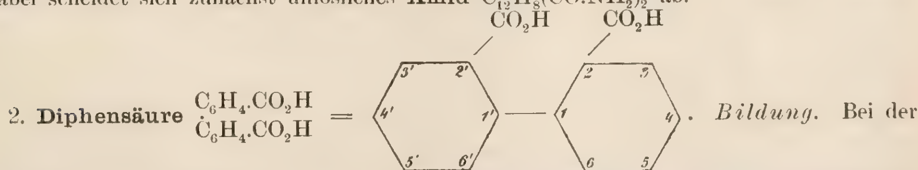
1. **Tetracetylendicarbonsäure** $C_{10}H_2O_4 = CO_2H.C_8.CO_2H$ (BAEYER, *B.* 18, 2271).

2. **Säuren** $C_{14}H_{10}O_4$.

1. **Diphenyldicarbonsäure** $C_{12}H_8(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Ditolyl $CH_3.C_6H_4.C_6H_4.CH_3$ mit CrO_3 und Essigsäure (DÖBNER, *B.* 9, 272). Das Nitril dieser Säure entsteht bei der Destillation von diphenyldisulfonsaurem Alkali (durch Auflösen von Diphenyl in Schwefelsäure bereitet) mit Cyankalium (DÖBNER, *A.* 172, 116). Das gebildete Nitril wird mit koncentrirter Salzsäure auf 180° erhitzt. — Amorphes Pulver. Schmilzt und sublimirt nicht, zersetzt sich erst in sehr hoher Temperatur. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Diphenyl. — Die Salze sind fast sämmtlich unlöslich. — $Ca.C_{14}H_8O_4$. Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser. — Ba.Ā. Aehnelt dem Calciumsalz. — $Ag_2.\bar{A}$. Körniger Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Wird durch Behandeln des Silbersalzes mit Aethyljodid erhalten (D., *A.* 172, 121). — Platte Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 112°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Nitril $C_{14}H_8N_2 = C_{12}H_8(CN)_2$. Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 234° (D., *A.* 172, 116). Sublimirt in Blättchen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem. Wird von alkoholischem Kali nur sehr langsam verseift; dabei scheidet sich zunächst unlösliches **Amid** $C_{12}H_8(CO.NH_2)_2$ ab.



Oxydation von Phenanthren $C_{14}H_{10}$, resp. Phenanthrenchinon, mit Chromsäuregemisch (FITTIG, OSTERMAYER, *A.* 166, 367). Bei längerem Kochen von Phenanthrenchinon mit starker, alkoholischer Kalilauge (ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* 196, 50). — *Darstellung.* Man trägt Phenanthrenchinon in ein Gemisch von 60 g $K_2Cr_2O_7$, 90 g H_2SO_4 und 150 g Wasser ein und erhitzt einige Zeit bis nahe zum Siedepunkte. Die gebildete Säure wird dem Niederschlage durch Soda entzogen und dann aus der Sodalösung durch HCl gefällt (FITTIG, OSTERMAYER; HUMMEL, *A.* 193, 116). — Blättchen (aus heißem Wasser); bei langsamer Abkühlung werden monokline Säulen (BODEWIG, HOWE, *J.* 1879, 727) erhalten.

Schmelzp.: 228—229° (SCHULTZ, *A.* 203, 97) Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 359. Sublimirt in Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit CaO, in CO_2 und Diphenylenketon $(C_6H_4)_2.CO$; beim Glühen mit gelöschtem Kalk oder mit Natronkalk tritt aber glatte Spaltung in CO_2 und Diphenyl $C_{12}H_{10}$ ein (ANSCHÜTZ, SCHULTZ). Auch beim Glühen mit Zinkstaub wird Diphenyl gebildet. Salpetersäure und $KMnO_4$ wirken kaum ein. Beim Kochen mit Chromsäuregemisch wird Diphensäure zu CO_2 und Wasser oxydirt (HUMMEL). Wasserentziehende Mittel (Chlorphosphor, Vitriolöl, Essigsäureanhydrid) erzeugen das Anhydrid. Beim Erhitzen mit (20 Thln.) $SbCl_5$ auf 160—360° entstehen Perchlorbenzol und Perchlordiphenyl (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2872). Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 120°, in Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ (Schmelzp.: 227°) über.

Salze: FITTIG, OSTERMAYER. — $Mg.C_{14}H_8O_4 + 4H_2O$. Blätterige Krystalle. — $Ca.\bar{A} + 2^1/_2 H_2O$. Undeutliche Krystalle. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Rhombische (?) Krystalle. In Wasser leicht löslich, aber schwerer als das Calciumsalz. — $Ag_2.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag, löslich in viel siedendem Wasser.

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_{14}H_8O_4(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Holzgeist und HCl (SCHULTZ, *A.* 203, 98). — Grofse, monokline Tafeln (aus Holzgeist) (CALDERON, *J.* 1881, 842). Schmelzp.: 73,5°. Destillirt unzersetzt.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_8O_4(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (HUMMEL). — Würfel. Schmelzp.: 42°.

Anhydrid $C_{14}H_8O_3 = (C_6H_4.CO)_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 326) oder Essigsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1884) auf Diphensäure. — *Darstellung.* Man rührt Diphensäure mit Vitriolöl zum dicken Brei an, erhitzt auf 120° und giefst dann die Masse in Wasser (GRAEBE, MENSCHING, *B.* 13, 1302). — Krystallisirt unzersetzt (aus Alkohol) in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 213° (A.), 220° (kor.) (GRAEBE, AUBIN, *B.* 20, 848). Unlöslich in Wasser und verändert sich nicht bei längerem Kochen damit. Unlöslich in Soda. Löst sich leicht in kochenden Alkalien, unter Bildung von Diphensäuresalz. Destillirt nicht unzersetzt; zerfällt in höherer Temperatur in CO_2 und Diphenylenketon. Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100°, in Diphenylenketoncarbonsäure (Schmelzp.: 227°) über. Wird von Zinkstaub (und Eisessig) nicht verändert (HASSELBACH, *A.* 243, 251).

Bromdiphensäure $C_{14}H_9BrO_4$. *Bildung.* Aus Diphensäure und Brom bei 200° (CLAUS, ERLER, *B.* 19, 3149). Man wäscht das Produkt mit $CHCl_3$ und kocht es dann mit $BaCO_3$ und Wasser. Das Baryumsalz der Bromdiphensäure ist viel schwerer löslich als jenes der Dibromdiphensäure. — Kleine, nadelförmige Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.: 235—236°. Fast unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Zerfällt, beim Glühen mit Kalkhydrat, in CO_2 und Bromdiphenylenketon $C_{13}H_7BrO$. — $Na_2.\bar{A}$. Amorph. Ungemein löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser. — $Cu.\bar{A}$. Amorph. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{17}BrO_4 = C_{14}H_7BrO_4(C_2H_5)_2$. Erstarrt sehr langsam krystallinisch. Schmelzp.: 65° (CL., ERL.).

Dibromid $C_{14}H_9Br_3O_4$. *Bildung.* Bei 8tägigem Erhitzen auf 100° von 1 Mol. Diphensäure mit 2 Mol. Brom (CLAUS, ERLER, *B.* 19, 3152). — Glänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 256°. Schwer löslich in Alkohol u. s. w. Leicht löslich in Alkalien; die Lösungen zersetzen sich rasch, beim Erwärmen, unter Bildung von Dibromdiphensäure. Diese Säure entsteht auch beim Erhitzen des Dibromids, für sich, im Rohr auf 200°. — $Na_2.C_{14}H_7Br_3O_4$. Seideglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dibromdiphensäure $C_{14}H_8Br_2O_4$. a. *α*-Säure. *Bildung.* Aus Diphensäure und Brom bei 200° (s. Bromdiphensäure) (CLAUS, ERLER, *B.* 19, 3153). Lässt sich am leichtesten darstellen durch mehrstündiges Erhitzen auf 200°, im Rohr, von Bromdiphensäurebromid. — Glänzende, kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 245°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Aceton, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. Zerfällt, beim Glühen mit Kalkhydrat, in CO_2 und Dibromdiphenylenketon $C_{13}H_6Br_2O$. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}$. Pulveriger Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{16}Br_2O_4 = C_{14}H_6Br_2O_4(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 105—106° (CL., E.).

b. *β*-Säure. *Bildung.* Durch Oxydation von Dibromphenanthrenchinon mit Chromsäuregemisch (OSTERMAYER, *B.* 7, 1091). — Kleine, drusenförmige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 295—296°. Aeufserst schwer löslich in heifsem Wasser, etwas leichter in Alkohol und Aether. Schmeckt stark und anhaltend bitter. — Das Calcium- und

Baryumsalz krystallisiren in feinen Blättchen und lösen sich schwer in Wasser und Alkohol.

Dijoddiphensäure $C_{14}H_8J_2O_4 = (C_6H_3J.CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von α-Diamidodiphensäure mit salpetriger Säure und dann mit HJ (SCHULTZ, *A.* 196, 21). — Flocken. Schmelzp.: 262°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Aether. — Die Salze sind amorph. Das unlösliche Silbersalz bläht sich beim Erhitzen sehr stark auf.

p-**Nitrodiphensäure** $C_{14}H_9NO_6 = CO_2H.C_6H_3(NO_2).C_6H_4.CO_2H(NO_2 = 4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Nitrophenanthrenchinon mit Chromsäuregemisch (STRASBURGER, *B.* 16, 2347). — Prismatische, scharf zugespitzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 217°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

Dinitrodiphensäuren $C_{14}H_8N_2O_8 = C_{14}H_8(NO_2)_2O_4$. a. α-Säure $C_{14}H_8N_2O_8 + H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dinitrophenanthrenchinon (STRUVE, *B.* 10, 75). Entsteht, neben der β-Säure, beim Erwärmen von 1 Thl. Diphensäure mit 4 Thln. rauchender Salpetersäure (HUMMEL, *A.* 193, 131). Zur Reinigung wird die Säure an Baryt gebunden und das Baryumsalz durch HCl zerlegt. — Gelbliche Nadeln (aus siedendem Wasser). Verliert das Krystallwasser erst bei 150—160° und schmilzt dann bei 248—249° (H.), 253° (SCHULTZ, *A.* 196, 26). Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. — $Ba.C_{14}H_6(NO_2)_2O_4 + 6H_2O$. Lange, feine Nadeln. Leicht löslich in heifsem Wasser, ziemlich schwer in kaltem.

Dimethylester $C_{16}H_{12}N_2O_8 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_4(CH_3)_2$. Kleine, gelbe, monokline (SHADWELL, *J.* 1881, 842) Prismen (aus Toluol). Schmelzp.: 177--178° (SCHULTZ). Schwer löslich in Alkohol.

b. β-Säure. *Bildung.* Entsteht beim Oxydiren von rohem Dinitrophenanthrenchinon und beim Nitriren von Diphensäure (SCHULTZ, *A.* 203, 105). — *Darstellung.* Man kocht rohes Dinitrophenanthrenchinon mit Alkohol und schliefslich mit Eisessig aus, um β-Dinitrophenanthrenchinon auszuziehen. Die alkoholischen und essigsauren Filtrate werden mit Wasser gefällt und der Niederschlag mit Chromsäuregemisch gekocht. Die erhaltene Säure bindet man an Baryt und scheidet dadurch zunächst schwer lösliches α-dinitrodiphensaures Baryum ab. — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 297°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol. Die Salze sind in Wasser viel leichter löslich als jene der α-Säure. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Grofse, blassgelbe, trikline (SHADWELL, *J.* 1881, 842) Prismen.

Dimethylester $C_{16}H_{12}N_2O_8 = C_{14}H_6(NO_2)_2O_4(CH_3)_2$. Blassgelbe, monokline (BECKENKAMP, *J.* 1881, 842) Tafeln. Schmelzp.: 131—132° (SCHULTZ). Leicht löslich in Alkohol.

p-**Amidodiphensäure** $C_{14}H_{11}NO_4 = CO_2H.C_6H_3(NH_2).C_6H_4.CO_2H(NH_2 = 4)$. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrodiphensäure mit Sn + HCl (STRASBURGER, *B.* 16, 2347). — Liefert, beim Glühen mit Kalk, Amidofluoren $C_{13}H_9.NH_2$(?). — $C_{14}H_{11}NO_4.HCl$. Silberglänzende Blättchen.

Diamidodiphensäure $C_{14}H_{12}N_2O_4 = \frac{NH_2.C_6H_3.CO_2H}{NH_2.C_6H_3.CO_2H}$. a. o-Säure. *Bildung.* Beim Kochen der isomeren o-Hydrazobenzoësäure mit Salzsäure (GRIESS, *B.* 7, 1612). — Wird aus der ammoniakalischen Lösung, durch Essigsäure, als zeisiggrüner, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag gefällt. Wenig löslich in Alkohol und Aether bei Siedehitze. — Das Platindoppelsalz bildet hellgelbe, in kaltem Wasser unlösliche Nadeln.

b. α- oder m-Säure $C_{14}H_{12}N_2O_4 + 1^1/_2 H_2O$ ($C_6H_3 : CO_2H : NH_2 — C_6H_3 : CO_2H : NH_2$ = 1 : 2 : 4—1′ : 3′ : 4′). *Bildung.* Bei der Reduktion von α-Dinitrodiphensäure mit Zinn und Salzsäure (STRUVE, *B.* 10, 76; SCHULTZ, *A.* 196, 26). Beim Kochen von m-Hydrazobenzoësäure mit Salzsäure oder von m-Azobenzoësäure mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 7, 1609; SCHULTZ). — Pulver oder kurze Nadeln. Kaum löslich in Aether, schwer in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Glühen mit CaO oder BaO in CO_2, Benzidin und Diamidofluoren, während beim Glühen des Baryumsalzes mit BaO fast nur Benzidin entsteht. Beim Glühen der Säure mit Natronkalk wird nur Diamidofluoren erhalten. Zersetzt sich bei 170° unter theilweiser Schmelzung und Bildung einer amorphen, unlöslichen Amidosäure, die beim Glühen mit Kalk nur Diamidofluoren liefert (SCHULTZ). Erwärmt man eine Lösung der α-Diamidodiphensäure in Vitriolöl mit einer Spur rauchender Salpetersäure, so färbt sich die Lösung braun, hierauf intensiv grün, dann wieder braun und schliefslich gelb (empfindliche Reaktion) (SCHULTZ). Verbindet sich mit Säuren und Basen. — $Ag_2.C_{14}H_{10}N_2O_4 + H_2O$. Amorpher Niederschlag; wandelt sich bald in kleine Blättchen um (GRIESS). — $C_{14}H_{12}N_2O_4.2HCl$. Säulen. — $C_{14}H_{12}N_2O_4.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Warzen oder rhombische Tafeln und Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (GRIESS).

3. **Isodiphensäure** $\begin{matrix}C_6H_4.CO_2H\\ \cdot\\ C_6H_4.CO_2H\end{matrix}$ ($C_6H_4 : CO_2H—C_6H_4 : CO_2H$ = 1 : 2—1' : 3'). *Bildung.* Beim Schmelzen von Diphenylenketoncarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ mit Aetzkali (FITTIG, GEBHARD, *A.* 193, 155; FITTIG, LIEPMANN, *A.* 200, 9). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 216°. Schwer löslich in siedendem Wasser, fast gar nicht in kaltem, leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit CaO, in CO_2, Diphenylenketon und sehr wenig Diphenyl. Wird von Chromsäuregemisch leicht zu Isophtalsäure oxydirt. — $Ca.C_{14}H_8O_4 + 2H_2O$. Krusten; das einmal abgeschiedene Salz löst sich nur äufserst schwer wieder in Wasser (F., G.). — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Prismen leicht löslich in Wasser. Das einmal abgeschiedene Salz löst sich nur langsam wieder auf (F., G.). — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser (G.).

Dimethylester $C_{16}H_{14}O_4 = C_{14}H_8O_4(CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Vermischen einer Lösung der Säure in Holzgeist mit dem gleichen Volumen Vitriolöl (FITTIG, LIEPMANN). — Kleine, trikline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 69,5°.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{14}H_8O_4(C_2H_5)_2$. Dicke Flüssigkeit (F., L.).

4. op-**Diphensäure** ($C_6H_4 : CO_2H — C_6H_4 : CO_2H$ = 1 : 2—1' : 4'). **Bromdiphensäure** $C_{14}H_9BrO_4$ ($C_6H_3 : Br : CO_2H — C_6H_4 : CO_2H$ = 1 : 4 : 2—1' : 4'). *Bildung.* Bei der Oxydation von Brom-op-Ditolyl mit (der theoretischen Menge) CrO_3 und Eisessig (CARNELLEY, THOMSON, *Soc.* 47, 591). — Schmelzp.: 208°.

5. p-**Phenolphtaloxylsäure** $OH[4].C_6H_4.CO[1,1']C_6H_4.CO_2H[2']$. **Methyläthersäure** (p-Anisolphtaloylsäure) $CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Man trägt 40 g $AlCl_3$ in ein Gemisch von 50 g Phtalsäureanhydrid und 150 g Anisol ein, giebt, sobald die Reaktion nachlässt, noch 30—40 g $AlCl_3$ hinzu und erhitzt dann ³/₄ Stunde lang auf dem Wasserbade. Man giefst das Ganze in viel Wasser, erwärmt, bis der Niederschlag gelb geworden ist, lässt erkalten, wäscht den gebildeten Niederschlag mit etwas warmem Wasser und behandelt ihn mehrmals mit Ammoniumcarbonat. Die ammoniakalische Lösung wird verdunstet, filtrirt und mit HCl gefällt. Die freie Säure krystallisirt man wiederholt aus Toluol um (NOURRISSON, *Bl.* 46, 204; *B.* 19, 2103). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 142—143°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Toluol. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Benzoësäure und p-Oxybenzoësäure. Wird von Zink und Salzsäure in die Säure $CH_3O.C_{14}H_{11}O_3$ umgewandelt. Mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht die Säure $CH_3O.C_{14}H_{11}O_2$. Beim Erhitzen mit (5 Thln.) Vitriolöl auf 150° entsteht Oxyanthrachinon. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Anthracen gebildet. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 150°, in Phenol, CH_3Cl, Phtalsäure und Phenolphtaloylsäure (?). — $NH_4.\bar{A}$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 150°. — $Na.\bar{A}$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $K.C_{15}H_{11}O_4 + C_{15}H_{12}O_4$. Warzen (aus Alkohol). Aeufserst löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Warzen. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grünes Harz (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Sehr kleine Krystalle (aus Alkohol). Etwas löslich in Wasser.

Bromanisolphtaloylsäure $C_{15}H_{11}BrO_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Anisolphtaloylsäure mit (1 Mol.) Brom und etwas Eisessig, im Rohr, auf 100° (NOURRISSON, *Bl.* 46, 205). — Kurze Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 194—196°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol oder $CHCl_3$.

6. **Säure** $OH.C_{10}H_6.CO.C_2H_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Anhydride $C_{24}H_{16}O_4$ der Säure $C_{24}H_{18}O_5$, beim Erhitzen von Maleïnsäureanhydrid mit α-Naphtol und $ZnCl_2$ auf 160° (BURCKHARDT, *B.* 18, 2868). — *Darstellung.* Siehe die Säure $C_{24}H_{18}O_5$. Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des Anhydrides $C_{24}H_{16}O_4$ wird verdunstet, der Rückstand angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus siedendem Eisessig umkrystallisirt. — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 90°. Löslich in Wasser, NH_3, HCl, Alkohol und Aether, unlöslich in CS_2 und Benzol. — $Pb.C_{14}H_8O_4$.

3. Säuren $C_{15}H_{12}O_4$.

1. **Benzylisophtalsäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Reduktion von Benzoylisophtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$ oder von Benzhydrylisophtalsäure $C_{15}H_{12}O_5$ mit Natriumamalgam (ZINCKE, *B.* 9, 1765). — Krystallpulver. Schmelzp.: 242—243°. Fast unlöslich in heifsem Wasser, schwer löslich in $CHCl_3$ und Toluol, leicht in Alkohol, Aether und Aceton. — $Ca.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A}$. Krystallpulver, in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

Diäthylester $C_{19}H_{20}O_4 = C_{15}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. Dickes Oel (Z.).

2. **Benzylterephtalsäure** $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Durch Behandeln von Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$ mit Zink und Salzsäure (WEBER, *J.* 1878, 403). — Ba.Ā. Pulver, löslich in Wasser und Alkohol.

3. **Säure** $CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).OH$. **Einfachgebromte Säure** $C_{15}H_{11}BrO_4 = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_2Br(CH_3).OH$. *Darstellung.* Durch allmähliches Eintragen einer Lösung von 6 Thln. Brom (in 6 Thln. Eisessig) in die Lösung von 1 Thl. o-Kresolphtaleïn (s. Säure $C_{22}H_{20}O_5$) in 10 Thln. Alkohol und mehrtägiges Stehen der Lösung. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit Aether gewaschen, dann in heifsem Alkohol gelöst und zur Lösung heifses Wasser gesetzt (FRAUDE, *A.* 202, 159). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 228°. Löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 150°, ein Anthrachinonderivat. — $Ba.C_{15}H_9BrO_4$ (bei 115°). Kleine, gelbe Krystalle.

Chlorid $C_{15}H_{10}BrO_3Cl = CO_2H.C_6H_4.CO.C_6H_2BrCl(CH_3)$. Beim Erhitzen der Säure $C_{15}H_{11}BrO_4$ mit PCl_5 entsteht das ölige, nicht flüchtige Chlorid $C_{15}H_9BrO_2Cl_2$, das mit Wasser in HCl und das Chlorid (Säure) $C_{15}H_{10}BrO_3Cl$ zerfällt (FRAUDE). Dieses krystallisirt aus Eisessig in kleinen Krystallen, schmilzt bei 208—210° und löst sich leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig.

4. **β-Phenylumbellsäure** $(OH)_2.C_6H_3.C(C_6H_5):CH.CO_2H$ (C : OH : OH = 1 : 2 : 4). **Anhydrid** (β-Phenylumbelliferon) $C_{15}H_{10}O_3 = OH.C_6H_3\langle{}^{O—\,—\,CO}_{C(C_6H_5):CH}$ (C : O : OH = 1 : 2 : 4). *Bildung.* Durch Zusatz von Vitriolöl zu einem Gemisch aus Resorcin und Benzoylessigester (PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2126). $C_6H_4(OH)_2 + C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{15}H_{10}O_3 + H_2O + C_2H_5(OH)$. — Das Anhydrid krystallisirt in Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 244°. Die alkalische Lösung fluorescirt nicht; die Lösung in Vitriolöl fluorescirt bläulich.

5. **o-Diphenylmethandicarbonsäure** $CH_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 7—8stündigem Erhitzen auf 170—180° von 11 g des Anhydrids der o-Benzhydrolcarbonsäure $OH.CH(C_6H_4.CO_2H)_2$ mit 5—6 ccm Jodwasserstoffsäure (von 50%) und 0,9 g rothem Phosphor (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 253). Entsteht, in kleiner Menge, auch ebenso aus dem Anhydride der o-Benzophenondicarbonsäure $CO(C_6H_4.CO_2H)_2$ und HJ (GR., J.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 254,5°. Kaum löslich in Wasser, wenig in $CHCl_3$, sehr reichlich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen auf 280° erhält man ein Sublimat, das aus unveränderter Säure und Anthrachinon besteht. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu o-Benzophenondicarbonsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entsteht Anthranolcarbonsäure $C_{15}H_{10}O_3$, bei 200° aber eine Anthrachinonsulfonsäure, die, beim Schmelzen mit NaOH, Alizarin liefert. — $Ba.C_{15}H_{10}O_4 + 6H_2O$. Krystalle. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 4,7 Thle. wasserhaltigen Salzes.

Dimethylester $C_{17}H_{16}O_4 = C_{15}H_{10}O_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 254). — Schmelzp.: 43—44°. Sehr löslich in Alkohol.

4. Säuren $C_{16}H_{14}O_4$.

1. **Dibenzyldicarbonsäuren.** a. α-Säure $\begin{matrix}C_6H_5.CH.CO_2H\\C_6H_5.CH.CO_2H\end{matrix} + H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit alkoholischem Cyankalium (FRANCHIMONT, *B.* 5, 1048). Beim Behandeln von Stilbendicarbonsäureanhydrid mit Natriumamalgam, in stark verdünnter, alkalischer Lösung (REIMER, *B.* 14, 1802). — Dicke Prismen (aus Wasser), feine Nadeln (aus verdünnter Essigsäure), grofse rautenförmige Tafeln (aus Benzol oder Aether). Die wasserhaltige Säure schmilzt bei 183°, wird dann sogleich fest und schmilzt wieder bei 220° (Anhydridbildung). Wandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° völlig in β-Dibenzyldicarbonsäure um. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2, Dibenzyl und Stilben. Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen; mit CrO_3 und Essigsäure entstehen Benzoësäure und eine in Wasser unlösliche Säure, die aus Alkohol in langen Nadeln krystallisirt. — Die Alkalisalze der α-Dibenzyldicarbonsäure sind wenig löslich in kaltem Wasser. Das Ca-, Ba- und Zn-Salz sind in Wasser wenig lösliche, krystallinische Niederschläge, die sich ziemlich leicht und unzersetzt in kochender, verdünnter Essigsäure lösen.

Aethylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{16}H_{13}O_4(C_2H_5)$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (FRANCHIMONT). — Krystalle. Schmelzp.: 140°.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Silberglänzende Nadeln. Schmelzp.: 84—85° (REIMER). Sehr leicht löslich in Alkohol.

Anhydrid $C_{16}H_{12}O_3$. Entsteht sowohl beim Schmelzen der α- wie der β-Dibenzyldicarbonsäure (REIMER). — Amorphe, gelbliche, tiefgrün fluorescirende Masse. Löst sich

leicht in $CHCl_3$ und bleibt beim Verdunsten krystallinisch zurück. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Verbindet sich mit Wasser langsam zu Dibenzyldicarbonsäure.

Dinitrodibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4 + H_2O$. *Bildung.* Beim Auflösen von Dibenzyldicarbonsäure in kalter, rauchender Salpetersäure (REIMER). — Amorphe, spröde Masse. Die über H_2SO_4 getrocknete Säure hält $1H_2O$. Sie schmilzt allmählich über 100°, wird bei 150° fest und schmilzt zum zweiten Male bei 226°. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten ölig aus. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Liefert mit CrO_3 und Eisessig p-Nitrobenzoësäure und eine zweite in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr schwer lösliche Säure.

b. β-Dibenzyldicarbonsäure $\frac{C_6H_5.C(CO_2H)_2}{C_6H_5.CH_2} = \frac{C_6H_5.CH.C(OH)_2}{C_6H_5.CH.CO}\!\!>\!O$ (?) (ROSER, *B.* 15, 2347). *Bildung.* Entsteht, neben der α-Säure, durch Behandeln von Stilbendicarbonsäureanhydrid mit Natriumamalgam. Lässt sich von der α-Säure trennen durch Darstellung der Baryumsalze (REIMER, *B.* 14, 1803)). Die α-Säure wandelt sich bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 200° völlig in die β-Säure um. — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 229°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol und Eisessig, leichter in Alkohol. Wandelt sich beim Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser auf 200° in die α-Säure um. Beim Schmelzen der β-Säure entsteht das Anhydrid der α-Säure. Verhält sich gegen Oxydationsmittel wie die α-Säure; liefert mit CrO_3 und Essigsäure nur Benzoësäure. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2, Dibenzyl und Stilben. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen CO_2 und Dibenzyldicarbonid (s. u.). — Das Ammonium-, K-, Ca- und Ba-Salz sind in Wasser leicht löslich.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Kleine, glanzlose Nadeln. Schmelzp.: 136° (REIMER). Wenig löslich in kaltem Alkohol. — Die Darstellung eines Monoäthylesters $C_{16}H_{13}O_4(C_2H_5)$, durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl, gelingt nicht.

Nitril (der β-Säure?) (Dicyandibenzyl) $C_{16}H_{12}N_2 = \frac{C_6H_5.CH.CN}{C_6H_5.CH.CN}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Dicyanstilben $C_{16}H_{10}(CN)_2$ mit Zink und Salzsäure (REIMER, *B.* 13, 747) oder mit Natriumamalgam. Aus Phenylbromacetonitril $C_6H_5.CHBr.CN$ und überschüssigem (alkoholischem) Kali (REIMER, *B.* 14, 1799). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heifsem Alkohol. In $CHCl_3$ schwerer löslich als Dicyanstilben. Liefert, bei anhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali, NH_3 und harzige Produkte; mit Salzsäure entsteht, bei 200°, β-Dibenzyldicarbonsäure.

Dinitrodibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{12}(NO_2)_2O_4$. *Darstellung.* Wie die entsprechende α-Säure (REIMER). — Schmelzp.: 242°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Giebt mit CrO_3 und Eisessig nur p-Nitrobenzoësäure.

Diamidodibenzyldicarbonsäure (?) $C_{16}H_{12}(NH_2)_2O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Dinitrostilbendicarbonsäureanhydrid mit Zinnchlorür (REIMER, *B.* 14, 1802). — Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien und Mineralsäuren. Wird aus der alkalischen Lösung, durch Essigsäure, als ein sehr feines, gelbes Krystallpulver gefällt. Schmelzp.: 280°.

Dibenzyldicarbonid $C_{16}H_{10}O_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von α- oder β-Dibenzyldicarbonsäure mit Vitriolöl (REIMER, *B.* 14, 1806). — Glänzende, zugespitzte Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 202°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol. Wird von NH_3 und verdünnten Alkalien nicht angegriffen; beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge entsteht ein Pulver, das sich sehr schwer in Alkohol, aber leicht in $CHCl_3$ löst.

2. **Dibenzyl-Di-o-Carbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphtalyl $C_{16}H_8O_4$ (s. S. 1158) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (GRAEBE, *B.* 8, 1055). Beim Erhitzen des Anhydrides der Hydroxydiphtalylsäure $C_{16}H_{14}O_5$ (WISLICENUS, *B.* 17, 2181; HASSELBACH, *A.* 243, 254), von Diphtalylsäure $C_{16}H_{14}O_6$ (DOBREW, *A.* 239, 66) oder von Stilbendicarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CO_2H$ (HASSELBACH, *A.* 243, 261) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 185—186° (HASSELBACH); 229° (D.). Wird von $KMnO_4$ zu Diphtalylsäure oxydirt. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Stilben.

Salze: DOBREW. — $(NH_4)_2.\bar{A}$ (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ca.\bar{A}$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in kleinen Nadeln gefällt. — $Ba.\bar{A}$. — $Zn.\bar{A} + ZnO$ (bei 100°). Gelatinöser Niederschlag. — $Pb.\bar{A} + PbO$. Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Cu.\bar{A} + CuO$. Grüne Flocken. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{18}H_{18}O_4 = C_{16}H_{12}O_4(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus der Säure, Holzgeist

und HCl (DOBREW, *A.* 239, 67). — Schmelzp.: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und CS_2.

Diäthylester $C_{20}H_{22}O_4 = C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Prismen oder Nadeln (aus Fuselöl). Schmelzp.: 69—71° (DOBREW).

Aminsäureester $C_{18}H_{19}NO_3 = NH_2.CO.C_{14}H_{12}.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung des Diäthylesters (DOBREW). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 65—68°.

Dinitrodibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_8 = C_2H_4[C_6H_3(NO_2).CO_2H]_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Dibenzyldicarbonsäure mit einem grofsen Ueberschufs an rauchender Salpetersäure (DOBREW, *A.* 239, 70). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen. Wird von $KMnO_4$ zu Nitrophtalsäure oxydirt. — Ca.$\bar{A}$ (bei 100°). Pulver.

Aethylester $C_{18}H_{16}N_2O_8 = C_{16}H_{11}N_2O_8.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (DOBREW). Schmelzp.: 60°.

3. **Diphenyläthandicarbonsäure** $C_{14}H_{12}(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenyläthantricarbonsäure auf 280° (HAISS, *B.* 15, 1481). $C_{17}H_{14}O_6 = C_{16}H_{14}O_4 + CO_2$. — Nadeln. Schmelzp.: 275°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2 und Eisessig. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in CO_2 und α-Diphenyläthan $C_{14}H_{14}$. — Das Kalksalz ist schwer löslich in Wasser.

5. **Dibenzylmalonsäure** $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5.CH_2)_2.C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Aethylenmalonsäurediäthylester mit Natriumäthylat und Benzylchlorid (PERKIN, *Soc.* 47, 821). Der Diäthylester entsteht, neben Malonsäureester und Benzylmalonsäureester, bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriummalonsäurediäthylester (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* 239, 97). Man trägt allmählich 20 g festes KOH in die Lösung von 30 g des Diäthylesters in 20—30 ccm Alkohol ein, lässt über Nacht stehen, verdünnt dann mit Wasser und verdampft den Alkohol. Den Rückstand erhitzt man 6 Stunden lang mit koncentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade und fällt hierauf mit HCl. Der Niederschlag wird mit Ligroïn gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt (THOMAS, *R.* 6, 88; BISCHOFF, SIEBERT, *A.* 239, 100). — Feine Nadeln oder dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 170—172° (P.); schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 162° (B., S.). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroïn. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in Aceton und Benzol.

Diäthylester $C_{21}H_{24}O_4 = C_{17}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$. Dickes Oel. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +13 bis 14°. Siedep.: 250° bei 40° mm; spec. Gew. = 1,0930 bei 20°/4° (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 439); Siedep.: 256—257° bei 30 mm (THOMAS, *R.* 6, 88). Wird durch Kochen mit wässeriger Kalilauge nicht verseift. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali (oder Erhitzen mit konc. HJ auf 140°) erfolgt aber Zerlegung, unter Bildung von α-Dibenzylmalonsäure und Dibenzylessigsäure $C_{16}H_{16}O_2$. Bei der Einwirkung von alkoholischem NH_3 entstehen die Derivate $NH_2.CO.CH(C_7H_7).CO_2.C_2H_5$ und $C_7H_7.CH.CH(CO_2.NH_2)_2$ der Benzylmalonsäure.

Dinitrodibenzylmalonsäure $C_{17}H_{14}N_2O_8 = [C_6H_4(NO_2).CH_2]_2.C(CO_2H)_2$. a. o-Derivat. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Malonsäureester, Natriumäthylat und o-Nitrobenzylchlorid (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 436). Er entsteht auch aus Aethylmalonsäureester, C_2H_5ONa und o-Nitrobenzylchlorid (L., SCH.). o- und p-Dinitrodibenzylmalonsäure (?) entstehen beim Auflösen von Dibenzylmalonsäure in HNO_3 (spec. Gew. = 1,52) (THOMAS, *R.* 6, 89).

Diäthylester $C_{21}H_{22}N_2O_8 = C_{17}H_{12}N_2O_8(C_2H_5)_2$. Gelbe Krystalle. Schmelzp.: 97° (L., SCHL. Wird durch Kochen mit wässeriger Kalilauge nicht verseift. Wird durch Sn und alkoholische Salzsäure in das Anhydroderivat $C_{17}H_{14}N_2O_2$ (s. u.) umgewandelt.

b. p-Derivat. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Eintröpfeln einer warmen, alkoholischen Lösung von 17,15 g o-Nitrobenzylchlorid in ein erwärmtes Gemisch aus 16 g Diäthylmalonat und der Lösung von 2,3 g Natrium in absolutem Alkohol (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 434).

Diäthylester $C_{21}H_{22}N_2O_8 = C_{17}H_{12}N_2O_8(C_2H_5)_2$. Grofse, seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 170° (L., SCHL.). Sehr schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol. Wird durch Kochen mit wässeriger Kalilauge oder mit konc. HCl nicht verseift. Mit salzsaurem $SnCl_2$ entsteht Diamidodibenzylmalonsäureester.

Diamidodibenzylmalonsäure $C_{17}H_{18}N_2O_4 = [C_6H_4(NH_2).CH_2]_2.C(CO_2H)_2$.

a. o-Derivat. **Anhydroderivat** $C_{17}H_{14}N_2O_2 = \left(C_6H_4\left\langle {NH.CO \atop CH_2} \right\rangle\right)_2C$. *Bildung.* Beim Erwärmen von salzsaurem o-Dinitrodibenzylmalonsäureester mit salzsaurem Zinnchlorür (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 441). — Kleine Schuppen (aus Eisessig). Zersetzt

sich, ohne zu schmelzen, bei 350—360°. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

b. p-Derivat. **Diäthylester** $C_{21}H_{26}N_2O_4 = [C_6H_4(NH_2).CH_2]_2.C(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von p-Dinitrodibenzylmalonsäureester mit salzsaurem Zinnchlorür (LELLMANN, SCHLEICH, *B.* 20, 436). — Harzig. Schmelzp.: 60°. — $C_{21}H_{26}N_2O_4.2HCl$. — $C_{21}H_{26}N_2O_4.2HCl.PtCl_4$. Rothbraune Blättchen. — $C_{21}H_{26}N_2O_4.H_2SO_4$. Schuppen. — Oxalat $C_{21}H_{26}N_2O_4.C_2H_2O_4$. Glänzende Schuppen.

Dianilbenzenylmalonsäure $C_{29}H_{22}N_2O_4 = (CO_2H)_2.C[C(C_6H_5):N.C_6H_5]_2$. **Diäthylester** $C_{33}H_{30}N_2O_4 = C_{29}H_{20}N_2O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und Benzanilidchlorid (JUST, *B.* 18, 2625). $Na_2.C(CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_6H_5.CCl:N.C_6H_5 = C_{33}H_{30}N_2O_4 + 2NaCl$. — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150°, nach der Gleichung: $C_{33}H_{30}N_2O_4 + 2H_2O = 2C_6H_5.NH_2 + (CO.C_6H_5)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2$ und $(CO.C_6H_5)_2.C(CO_2.C_2H_5)_2 + 4H_2O = 2C_6H_5.CO_2H + CH_3.CO_2H + 2C_2H_5.OH + CO_2$.

6. Säuren $C_{18}H_{18}O_4$.

1. o-**Aethylenbenzylcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. o-Aethylenbenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{14}O_6$ mit 4 Thln. Jodwasserstoffsäure (60%) und 4 Thln. amorphem Phosphor auf 160° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2208). — Kleine Krystallwarzen. Schmelzp.: 196—198°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heifsem. — $Ag_2.C_{18}H_{16}O_4$. Unlöslicher Niederschlag.

2. **Retendiphensäure** $C_{16}H_{16}(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Retenchinon $C_{18}H_{16}O_2$ mit Natriumamalgam (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 129). — Harz. Sehr unbeständig. — $Ag_2.C_{18}H_{16}O_4$. Niederschlag.

3. **Hydropolyporsäure** s. Polyporsäure $C_{18}H_{14}O_4$.

G. Säuren $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Säure $C_{14}H_8O_4$.

Bildung. Beim Kochen der Verbindung $C_{14}H_8O_3$ (s. u.) mit alkoholischem Kali (A. PERKIN, *Soc.* 43, 188). — Wird aus den Salzen als voluminöser Niederschlag gefällt, der aus Alkohol in kleinen Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 275°. Sublimirt in glänzenden Nadeln. Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol. Liefert beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. — $Ag.C_{14}H_7O_4$. Gelatinöser Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird. Wenig löslich in kaltem Wasser; scheidet sich aus heifsem Wasser in durchsichtigen Nädelchen aus.

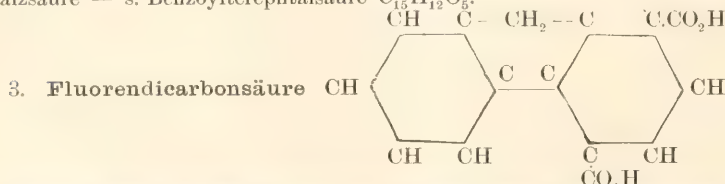
Verbindung $C_{14}H_8O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben o-Benzophenonoxyd, bei sehr raschem Destilliren eines Gemenges von Salicylsäure und Essigsäureanhydrid (PERKIN). — Lange, dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192°. Siedet unter theilweiser Zersetzung. Wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in Benzol. Wandelt sich, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in die Säure $C_{14}H_8O_4$ um.

2. Säuren $C_{15}H_{10}O_4$.

1. m-**Säure** $\overset{O-CO}{C_6H_5.\dot{C}H.\dot{C}_6H_3.CO_2H}$ (?). *Bildung.* Durch Behandeln von Benzoylisophtalsäure $C_{15}H_{10}O_5$ mit Zink und Salzsäure. — Ist als das Anhydrid der Säure $C_{15}H_{12}O_5$ (s. d.) beschrieben.

2. p-**Säure.** *Bildung.* Durch Behandeln von Benzoylterephtalsäure mit Zink und Salzsäure — s. Benzoylterephtalsäure $C_{15}H_{12}O_5$.

3. **Fluorendicarbonsäure**



Behandeln einer schwach alkalischen Lösung von Diphenylenketondicarbonsäure mit Natriumamalgam (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 161). $CO\langle^{C_6H_4}_{C_6H_2(CO_2H)_2} + H_4 = C_{15}H_{10}O_4$

$+ H_2O$. — Krystallpulver (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Fluoren $C_{13}H_{10}$. — $Ag_2.C_{15}H_8O_4$. Niederschlag.

3. Säuren $C_{16}H_{12}O_4$.

1. **Diphenylmaleïnsäure** (Stilbendicarbonsäure) = $\begin{matrix} C_6H_5.C.CO_2H \\ C_6H_5.C.CO_2H \end{matrix}$ (REIMER, *B.* 13, 742). — Die freie Säure existirt nicht: aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie sofort in Wasser und ihr Anhydrid (s. d.). Der Aethylester entsteht, neben Diphenylfumarsäureester, beim Behandeln von Phenylbromessigester mit Natrium (RÜGHEIMER, *B.* 15, 1626). $2C_6H_5.CHBr.CO_2.C_2H_5 = 2HBr + (C_6H_5)_2C_2.(CO_2.C_2H_5)_2$. Diphenylfumarsäure zerfällt beim Schmelzen in Wasser und Diphenylmaleïnsäureanhydrid (RÜGHEIMER). — Das Kalksalz liefert, beim Glühen mit CaO, Stilben $C_{14}H_{12}$. — Das Kaliumsalz krystallisirt in langen Nadeln, die sich schwer in Alkohol lösen. — Das Calciumsalz ist in Wasser ziemlich löslich. — Das Baryumsalz ist ein krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. — $Ag.C_{16}H_{11}O_4$. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, bei vorsichtigem Erhitzen, in Ag_2O, H_2O und Anhydrid. — $Ag_2.C_{16}H_{10}O_4$. Amorph, unlöslich in Wasser.

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{16}H_{10}O_4.(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (REIMER). — Prismen (aus Chloroform + Alkohol). Nicht destillirbar. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in $CHCl_3$.

Anhydrid $C_{16}H_{10}O_3$. Entsteht in kleiner Menge, neben viel Benzoësäure, bei der Einwirkung von Brom auf, bis zu 230—240° erhitzte, Phenylessigsäure $C_8H_8O_2$ (REIMER, *B.* 13, 743.). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 155°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Unlöslich in kalten Alkalicarbonaten, schwer löslich in NH_3. Verbindet sich nicht mit Brom. Eine alkalische Lösung des Anhydrids reducirt, beim Kochen, Silber- und Kupferlösungen und wird durch $KMnO_4$, schon in der Kälte, zu Benzoësäure oxydirt. Liefert mit Natriumamalgam α- und β-Dibenzyldicarbonsäure.

Imid $C_{16}H_{11}NO_2 = C_{16}H_{10}O_2.NH$. *Bildung.* Durch Erhitzen des Anhydrids mit wässerigem Ammoniak auf 180°. Aus dem Nitril und alkoholischem Kali, in der Kälte (REIMER). — Grofse, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 213°. Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Geht beim Kochen mit Kalilauge in Diphenylmaleïnsäure über. Schwache Säure; giebt mit ammoniakalischer Silberlösung ein krystallisirtes Silbersalz.

Nitril (Dicyanstilben) $C_{16}H_{10}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C.CN \\ C_6H_5.C.CN \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Phenylbromacetonitril $C_6H_5.CHBr.CN$ (Einwirkungsprodukt von Brom und Benzylcyanid) auf 160—180° oder besser durch Erhitzen mit (1/3 Thl.) KCN und Alkohol (REIMER, *B.* 14, 1798; vgl. *B.* 13, 742). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 158° Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Benzol, CS_2 und besonders in $CHCl_3$. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, NH_3, Diphenylmaleïnsäure und daneben kleine Mengen von Blausäure und Benzoësäure. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Zink und Salzsäure in Dicyandibenzyl $C_{14}H_{12}(CN)_2$ über.

Isonitril $C_{16}H_{10}N_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Dicyanstilben, beim Erhitzen des Reaktionsproduktes von (1 Mol.) Brom auf Benzylcyanid auf 160—180° (REIMER, *B.* 14, 1800). Durch kaltes Benzol werden Dicyanstilben u. s. w. entfernt. — Goldgelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 242°. Zerfällt, bei mehrtägigem Kochen mit sehr konzentrirtem, alkoholischem Kali, in NH_3 und eine Säure $CN.C_{14}H_{10}.CO_2H$ (?), die bei 222° schmilzt, sich in Wasser nicht löst, aber ziemlich leicht in Alkohol. Mit Salzsäure liefert sie, bei 150°, einen stickstoffhaltigen, krystallisirten Körper.

Dinitrostilbendicarbonsäure $C_{16}H_{10}N_2O_8 = [C_6H_4(NO_2).C.CO_2H]_2$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Eintragen von Stilbendicarbonsäureanhydrid in kalte, rauchende Salpetersäure (REIMER, *B.* 14, 1801). — Das **Anhydrid** ist ein durchsichtiger Firniss (aus $CHCl_3$). Wird bei 73° weich. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$ und Alkalien. Liefert mit alkalischer Chamäleonlösung nur p-Nitrobenzoësäure. Giebt mit Baryt ein in Wasser fast unlösliches Baryumsalz. Beim Behandeln mit Zinnchlorür entsteht Diamidodibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{12}(NH_2)_2O_4$ (?).

2. **Diphenylfumarsäure** $(C_6H_5)_2.C_2.(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht, neben Diphenylmaleïnsäureester, beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Phenylbromessigsäureester (RÜGHEIMER, *B.* 15, 1626). Man verseift die gebildeten

Ester durch Kali, fällt mit HCl und krystallisirt die freien Säuren aus Alkohol um. Hierbei scheidet sich zunächst Diphenylmaleïnsäureanhydrid aus. Die Mutterlauge wird mit Wasser gefällt, der Niederschlag mit Benzol ausgekocht (welcher Diphenylmaleïnsäureanhydrid aufnimmt) und dann aus Eisessig umkrystallisirt. — Kompakte Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 260°, dabei in H_2O und Diphenylmaleïnsäureanhydrid zerfallend.

3. **Stilben-Di-o-Carbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei vierstündigem Erhitzen von 1 Thl. Hydrodiphtallaktonsäure $CO_2H.C_6H_4.CH_2.\overline{CH.C_6H_4.CO}$ (—O—) mit 2—3 Thln. KCN auf 215° (HASSELBACH, *A.* 243, 258). Man löst den Rückstand in Wasser und fällt durch HCl. — Mikroskopische Nadeln (aus Essigsäure von 80%). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 263—264°. Bei langsamem Erhitzen erfolgt bereits bei 250° theilweise Verflüssigung, wobei die Stilbendicarbonsäure sich in die isomere Hydrodiphtallaktonsäure umwandelt. Reichlich löslich in kalter Essigsäure von 80%. Wird von konc. HJ bei 160° in Dibenzyl-Di-o-Carbonsäure umgewandelt. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

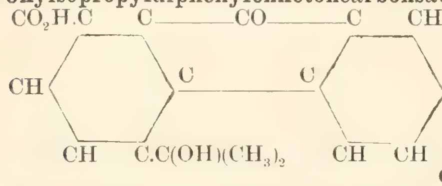
Diäthylester $C_{20}H_{20}O_4 = C_{16}H_{10}O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (HASSELBACH). — Nädelchen. Schmelzp.: 79—80°. Aufserordentlich löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol.

4. **Dibenzoylessigsäure** $(C_6H_5.CO)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Eintröpfeln von 3 g Benzoylchlorid in ein Gemisch aus 4 g Benzoylessigsäureäthylester und 0,6 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol (BAEYER, PERKIN, *B.* 16, 2133; PERKIN, *Soc.* 47, 426). Um die freie Säure zu erhalten, erwärmt man den Aethylester 10 Minuten lang mit alkoholischem Kali und fällt dann mit H_2SO_4. — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in CO_2, Benzoësäure und Acetophenon. $C_{16}H_{12}O_4 + H_2O = CO_2 + C_7H_6O_2 + C_6H_5.CO.CH_3$. Zerfällt, bei der trockenen Destillation und beim Kochen mit Wasser in CO_2 und Dibenzoylmethan $(C_6H_5.CO)_2.CH_2$. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzigroth gefärbt. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (PERKIN).

Aethylester $C_{18}H_{16}O_4 = C_{16}H_{11}O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz mit C_2H_5J (PERKIN, *Soc.* 47, 428). — Bleibt bei — 10° flüssig.

5. **Benzalhomophtalsäure** $CO_2H.C_6H_4.C(CH.C_6H_5).CO_2H$. **Imid** $C_{16}H_{10}O_2.NH$ — s. S. 1178.

4. Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure $C_{17}H_{14}O_4$ =



Bildung. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Behandeln von Retenchinon $CO.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)$ mit alkalischer Chamäleonlösung (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 146). — *Darstellung.* Die Lösung von 10 g Retenchinon in 35 ccm Vitriolöl wird in das 8—10fache Vol. Wassers gegossen, der Niederschlag abgesogen, mit Wasser und dann mit Soda gewaschen und hierauf in ein Gemenge von 400 ccm Kalilauge (von 25%) und 25 g $KMnO_4$ gebracht. Man kocht 1 Stunde lang, indem man durch gleichzeitiges Einleiten von Wasserdampf das ursprüngliche Volumen der Lösung möglichst einhält. Man entfärbt die vielleicht noch grüne Lösung durch etwas Alkohol, neutralisirt sie zum gröfsten Theil durch HCl und dampft etwas ein. Die vom KCl abfiltrirte Lösung fällt man durch HCl, löst den abfiltrirten Niederschlag in NaOH und erwärmt, unter Zusatz von $KMnO_4$, bis die Lösung, durch HCl, hellgelb und harzfrei gefällt wird. Nun säuert man mit HCl an, löst die freie Säure in Baryt und fällt die Lösung mit CO_2. Das beim Eindampfen auskrystallisirende Baryumsalz zerlegt man durch HCl. — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt unter vorhergehender Rothfärbung gegen 190°. Wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, leichter in Alkohol, am leichtesten in Eisessig. Wird von $KMnO_4$ zu Oxalsäure und von Chromsäuregemisch zu Diphenylenketondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$ oxydirt. Verbindet sich mit Hydroxylamin. Liefert, beim Schmelzen mit KOH, Diphenyltricarbonsäure $C_{15}H_{10}O_6$. — $Ba(C_{17}H_{13}O_4)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe, seideglänzende Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Gelber, flockiger Niederschlag.

Oxyisopropyldiphenylenketoximcarbonsäure $C_{17}H_{15}NO_4 = OH.N:C\langle{C_6H_4 \atop C_6H_2(C_3H_7O).CO_2H}$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer Lösung von oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsaurem Baryum mit salzsaurem Hydroxylamin (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 150). — Strohgelbe Nadeln. Verändert sich nicht bei 270°. Schwer löslich in siedendem Wasser, sehr wenig in $CHCl_3$ und Aether.

5. Säuren $C_{18}H_{16}O_4$.

1. **Diphenacylessigsäure** $(C_6H_5.CO.CH_2)_2.CH.CO_2H$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Diphenacylmalonsäure (KUES, PAAL, *B.* 19, 3147). $(C_6H_5.CO.CH_2)_2.C(CO_2H)_2 = C_{18}H_{16}O_4 + CO_2$. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 132—133°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und in heifsem Benzol, unlöslich in Ligroïn. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Liefert mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, $\alpha\alpha$-Diphenyldihydropyridin-γ-Carbonsäure $C_{17}H_{14}N.CO_2H$. — Na.Ā. Nadeln oder Spiefse. Leicht löslich in Wasser.

$\alpha\alpha$-Diphenyldihydropyridin-γ-Carbonsäure $C_{18}H_{15}NO_2 = NH\langle{C(C_6H_5):CH \atop C(C_6H_5):CH}\rangle CH.CO_2H$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz dieser Säure scheidet sich aus bei 1—2 tägigem Stehen von Diphenacylessigsäure mit alkoholischem NH_3 (PAAL, STRASSER, *B.* 20, 2760). $C_{18}H_{16}O_4 + 2NH_3 = NH_4.C_{18}H_{14}NO_2 + 2H_2O$. — Die freie Säure wird aus dem Ammoniaksalz, durch verdünnte H_2SO_4, in krystallinischen Flocken gefällt, die sich leicht in konc. HCl lösen. Die freie Säure wandelt sich aber bald in Diphenacylessigsäure um. — $NH_4.C_{18}H_{14}NO_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in konc. HCl. Schmilzt bei 270°, dabei in NH_3 und Diphenylpyridincarbonsäure $C_{18}H_{13}NO_2$ zerfallend.

2. **Isatropasäuren** s. S. 897.

6. Säure $C_{20}H_{20}O_4$ s. Phenylisocrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$ s. S. 915.

H. Säuren $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. Säuren $C_{15}H_8O_4$.

1. **β-Anthrachinoncarbonsäure** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Methylanthracen $C_{15}H_{12}$ (WEILER, *B.* 7, 1186; O. FISCHER, *B.* 7, 1196) oder von β-Anthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ (LIEBERMANN, RATH, *B.* 8, 248) mit CrO_3 und Essigsäure. Die Säure aus Methylanthracen liefert ein lösliches Baryumsalz, die Säure aus Anthracencarbonsäure ein unlösliches. Vielleicht sind daher die auf beide Arten dargestellten Säuren $C_{15}H_8O_4$ nicht identisch (LIEBERMANN, *A.* 183, 168). — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. Methylanthrachinon in 6 Thln. H_2SO_4, fügt 1 Thl. H_2O hinzu und trägt allmählich 2½ Thle. $K_2Cr_2O_7$ ein. Die Masse wird einige Zeit auf 110—120° erwärmt, dann abfiltrirt, gewaschen und mit verdünntem NH_3 ausgekocht. Man filtrirt die Lösung erst, wenn alles freie NH_3 weggekocht ist, und fällt hierauf mit HCl (BÖRNSTEIN, *B.* 16, 2609). In eine bei 100° gesättigte, eisessigsaure Lösung von 1 Thl. Methylanthrachinon (vorher aus Alkohol umkrystallisirt) werden allmählich 1½ Thle. CrO_3 (in Wasser zerflossen und dann mit etwas Eisessig versetzt) eingetragen und das Gemisch noch 3 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Man fällt mit Wasser, kocht den Niederschlag mit verdünnter H_2SO_4 aus und löst ihn dann in Ammoniak (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* 17, 888). — Gelbliche Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 282—284°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Sehr schwer löslich in Eisessig und absolutem Alkohol, leicht in Aceton, fast unlöslich in Aether, Benzol, $CHCl_3$ und in überschüssigem Natron. Liefert, mit Zinkstaub und Kalilauge gekocht, die für Anthrachinon charakteristische Färbung. Mit Zinkstaub und NH_3 entsteht γ-Anthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$. Zerfällt, beim Ueberleiten über glühenden Asbest, glatt in CO_2 und Anthrachinon. Löst sich in Natriumacetat und Ammoniumoxalat und wird aus diesen Lösungen durch Essigsäure nicht gefällt. Geht beim Erhitzen mit Natron in Oxyanthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_5$ über. — $Ca(C_{15}H_7O_4)_2$ (bei 130°). — Ba.Ā$_2$ (bei 130°). Krystallinisch (LIEBERMANN, RATH).

Aethylester $C_{17}H_{12}O_4 = C_{15}H_7O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Chlorid (s. u.) und Alkohol (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* 17, 890). — Nadeln. Schmelzp.: 147°. Leicht löslich in Alkohol.

Chlorid $C_{15}H_7O_3.Cl$. *Darstellung.* Man erwärmt 1 Thl. Anthrachinoncarbonsäure mit etwas mehr als ein Thl. PCl_5, destillirt das Phosphoroxychlorid ab und behandelt den zerriebenen Rückstand mit Wasser. Nach einigen Stunden wird das Chlorid abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* 17, 889). — Nadeln

(aus Benzol). Schmelzp.: 147°. Schwerer löslich in Ligroïn als in Benzol. Wird durch kaltes Wasser nicht verändert. Auch Natrium, $HgCl_2$ und AgCN sind ohne Wirkung.

Amid $C_{15}H_9NO_3 = C_{14}H_7O_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von NH_3 in eine Benzollösung des Chlorids (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* 17, 890). — Nadeln (aus Eisessig + Benzol). Schmelzp.: 280°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol.

Anilid $C_{21}H_{13}NO_3 = C_{14}H_7O_2.CO.NH(C_6H_5)$. *Bildung.* Aus dem Chlorid und Anilin (L., G., *B.* 17, 890). — Kleine Nadeln (aus Xylol). Schmelzp.: 258—260°. Schwer löslich.

Nitroanthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_7NO_6 = C_{14}H_6(NO_2)O_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen der Lösung von Anthrachinoncarbonsäure in Vitriolöl mit Salpetersäure (LIEBERMANN, GLOCK, *B.* 17, 891). — Kleine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Giebt mit Vitriolöl einen violetten Farbstoff.

2. γ-**Anthrachinoncarbonsäure** $C_{14}H_7O_2.CO_2H$. *Darstellung.* Durch allmähliches Eingießen einer wässerigen Lösung von CrO_3 in eine kochende, eisessigsaure Lösung von γ-Anthracencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ (LIEBERMANN, BISCHOFF, *B.* 13, 49). — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 285°. Zeigt mit Natronlauge und Zinkstaub eine Rothfärbung. Die alkalischen Lösungen fluoresciren nicht. — Das Baryumsalz ist sehr schwer löslich (Unterschied von der β-Säure).

3. **Phenanthrenchinoncarbonsäure** $\begin{matrix}CO.C_6H_4\\ \vert \\ CO.C_6H_3.CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenanthrencarbonsäure $C_{15}H_{10}O_2$ mit CrO_3 und Essigsäure (SCHULTZ, *A.* 196, 14). — Besitzt die Farbe des Phenanthrenchinons. Schmilzt oberhalb 315°. Löst sich in Natriumdisulfitlösung (Unterschied von Phenanthrencarbonsäure).

2. Säuren $C_{16}H_{10}O_4$.

1. **Methylanthrachinoncarbonsäure** $CH_3.C_{14}H_6O_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethylanthrachinon und Anthrachinondicarbonsäure, bei längerem Kochen von Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ mit CrO_3 und Essigsäure (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1483). Man löst das gebildete Säuregemenge in wenig Soda und fällt, durch festes Natron, das methylanthrachinoncarbonsaure Salz aus. — Flocken. Schmelzp.: 244—246°. Sublimirt zum Theil unzersetzt in kleinen Nadeln. Leicht löslich in heißem Alkohol.

2. 2, 3-**Anthracendicarbonsäure** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.C:CH.C.CO_2H\\ \vert \qquad\qquad \vert \\ CH.C:CH.C.CO_2H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Behandeln der entsprechenden Anthrachinondicarbonsäure $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$ mit Zinkstaub und NH_3 (ELBS, EURICH, *B.* 20, 1363). Grüngelbes, krystallinisches Pulver. Schmelzp.: 345°. Kaum löslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

3. 1,3-**Anthracendicarbonsäure** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH.C:C(CO_2H).CH\\ \vert \qquad\qquad \vert \\ CH.C:CH \qquad C.CO_2H\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Behandeln der entsprechenden Anthrachinondicarbonsäure $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$ mit Zinkstaub und NH_3 (ELBS, GÜNTHER, *B.* 20, 1365). — Undeutlich krystallinisches Pulver. Schmilzt nicht bei 330°. Kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht in anderen Lösungsmitteln.

4. **Anthracumarsäure** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH.CO_2H)\\ CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.OH$ (C : CO : OH = 1′ : 4′ : 1″).

Anhydrid (Anthracumarin) $C_{16}H_8O_3$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, von 1 Mol. m-Oxybenzoësäure mit 1 Mol. Zimmtsäure und überschüssigem Vitriolöl, unter Zusatz einiger Tropfen rauchender Schwefelsäure (KOSTANECKI, *B.* 20, 3141). Man fällt mit verdünnter NH_3 und krystallisirt den Niederschlag erst aus Benzol und dann aus Eisessig um. — Gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 260°. Sublimirt in großen, glänzenden, gelben Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol (die Lösung fluorescirt wie Eosinlösung), leicht in heißem Eisessig und in Benzol. Löst sich in Alkalien, erst beim Kochen, mit goldgelber Farbe und grüner Fluorescenz. Auch die Lösung in Vitriolöl fluorescirt grün.

3. Dimethylanthrachinoncarbonsäure $C_{17}H_{12}O_4 = (CH_3)_2.C_{14}H_5O_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Pseudocumolphtaloylsäure $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ mit rauchender Schwefelsäure (GRESLY, *A.* 234, 241). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 239—240°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Schwer löslich in warmem Alkohol und Benzol.

4. Säuren $C_{18}H_{14}O_4$.

1. **Polyporsäure.** *Vorkommen.* Im freien Zustande in Pilzen oder Schwämmen (von der Familie Polyporus), die auf der Rinde kranker oder abgestorbener Eichen wachsen. Diese Pilze sind gelb gefärbt und färben sich auf Zusatz von verdünntem

Ammoniak durch die ganze Masse tief violett (STAHLSCHMIDT, *A.* 187, 177). — *Darstellung.* Die mit Wasser gewaschenen Pilze werden mit verdünntem Ammoniak übergossen und die Lösung, nach 24 Stunden, durch HCl gefällt. Den Niederschlag löst man in verdünnter Kalilauge und versetzt die Lösung mit überschüssiger, koncentrirter Kalilauge. Das nach mehreren Stunden ausgeschiedene polyporsaure Kalium wäscht man erst mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,06—1,10), dann mit Alkohol (von 70%), krystallisirt es wiederholt aus Wasser um und zerlegt es endlich durch HCl. — Ausbeute: 43,5% vom Gewicht der bei 100° getrockneten Pilze. — Kleine, schellackfarbige, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt etwas über 300°. Vollkommen unlöslich in Wasser, Aether, CS_2, Benzol, sehr wenig löslich in $CHCl_3$ und kochendem Alkohol (von 95%). Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in Blättchen. Löst sich in Alkalien mit derselben tief purpurvioletten Farbe wie $KMnO_4$. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Hydropolyporsäure $C_{18}H_{18}O_4$ und eine Säure $C_{20}H_{18}O_2$. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, Benzol. — Zweibasische Säure. — $(NH_4)_2.C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Tief dunkelviolette, monokline Krystalle. Verliert bei längerem Liegen an der Luft, rasch bei 100°, alles Ammoniak. — $Na_2.C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Violette Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in koncentrirter Natronlauge. — $K_2.\bar{A} + 2H_2O$. Tief purpurviolette, monokline Krystalle. — $Mg.\bar{A} + 3H_2O$. Hellviolette Nadeln, ganz unlöslich in Wasser. — $Ca.\bar{A} + 3H_2O$. Feine, hellviolette Nadeln, die beim Kochen, ohne Aenderung der Zusammensetzung, in hellrothe, monokline Krystalle übergehen. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser. — $Sr.\bar{A} + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 4H_2O$. Feine, pfirsichblüthfarbene Nadeln. Schwer löslich in heifsem Wasser. Wandelt sich bei längerem Kochen mit Wasser in dunkelviolette, monokline Oktaëder $Ba.\bar{A} + 2H_2O$ um. — $Ag_2.\bar{A}$. Unlöslicher Niederschlag.

Dimethylester $C_{20}H_{18}O_4 = C_{18}H_{12}O_4(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Morgenrothe, monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 187° (ST.).

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_4 = C_{18}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$. Lange, gelbe Nadeln oder orangerothe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 134° (ST.).

Diacetylpolyporsäure $C_{22}H_{18}O_6 = C_{18}H_{12}(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Polyporsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150—170° (ST.). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 205°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird von verdünnten Alkalien, in der Hitze, in Essigsäure und Polyporsäure zerlegt.

Dinitropolyporsäure $C_{18}H_{12}(NO_2)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Polyporsäure in koncentrirte Salpetersäure; daneben entstehen Benzoësäure und etwas Pikrinsäure (STAHLSCHMIDT, *A.* 195, 369). — Krystalle. Schmelzp.: 230°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol.

Hydropolyporsäure $C_{18}H_{18}O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben einer Säure $C_{20}H_{18}O_2$, bei längerem Kochen von Polyporsäure mit mäfsig koncentrirter Kalilauge, bis die Lösung nahezu farblos wird. Man fällt die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 und kocht den Niederschlag mit Wasser, wobei sich nur Hydropolyporsäure löst (STAHLSCHMIDT, *A.* 195, 365). — Pulver, aus feinen Nadeln bestehend (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 162—163°. Sublimirbar. Leicht löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. — $Na_2.C_{18}H_{16}O_4 + 4H_2O$. Lange Prismen. — $Ba.\bar{A}$. Quadratische Tafeln; schwer löslich in Wasser. — $Mn.\bar{A} + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Der **Methylester** (aus dem Silbersalz und CH_3J bereitet) krystallisirt, der **Aethylester** ist flüssig.

Säure $C_{20}H_{18}O_2$. *Bildung.* Siehe Hydropolyporsäure (ST.). — Unregelmäfsige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol. — $Ag_2.C_{20}H_{16}O_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Chlorderivate der Polyporsäure (STAHLSCHMIDT, *A.* 195, 370). a. **Tetrachlorhydropolyporsäure** $C_{18}H_{14}Cl_4O_4$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Körper $C_{16}H_{12}Cl_4O_2$ und einer öligen Substanz, beim Eintragen von $KClO_3$ in ein kochendes Gemisch von Polyporsäure und mäfsig verdünnter Salzsäure (STAHLSCHMIDT, *A.* 195, 370). Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gekocht und dadurch die gechlorte Säure in Lösung gebracht. Den ungelösten Antheil behandelt man mit Alkohol und erhält dadurch den Körper $C_{16}H_{12}Cl_4O_2$ rein. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 108°. Sublimirbar. Wird beim Kochen mit Wasser verändert (?).

b. **Verbindung** $C_{16}H_{12}Cl_4O_2$. Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 109—110° (STAHLSCHMIDT). Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in kochendem, starkem Alkohol. Verliert beim Erwärmen mit Kalilauge $^1/_3$ des Chlors.

2. **Säure** $CO_2H.C_6H_4.C_6H_4.CH:C(CH:CH_2).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Phenanthroxylencrotonsäureester $C_{18}H_{11}O_3.C_2H_5$ mit Kalilauge (JAPP, STREATFEILD, *B.* 16, 279). — Feine Nadeln (aus Phenol). Schmelzp.: 295°. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in siedendem Phenol. Liefert mit Chrom-

säuregemisch kein Phenanthrenchinon. Beim Erhitzen der Säure sublimirt die Verbindung $C_{14}H_{10}O$ (s. u.). — $Ba.C_{18}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Krystallpulver. — $Ag_2.C_{18}H_{12}O_4$. Krystallinischer, unlöslicher Niederschlag.

Verbindung $C_{14}H_{10}O = \begin{matrix} C_6H_4.CH_2 \\ \dot{C}_6H_4.CO \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4.CH \\ \dot{C}_6H_4.CH \end{matrix}\!\!>\!O$ (?). *Bildung.* Sublimirt beim Erhitzen der Säure $C_{18}H_{14}O_4$ oder von Phenanthroxylencrotonsäureester $C_{18}H_{11}O_3.C_2H_5$ (JAPP, STREATFEILD). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 213°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in heifsem Alkohol. Isomer mit Phenanthron.

3. **Säure** $\begin{matrix} C_6H_5.C \text{---} O \text{---} C.C_6H_5 \\ \ddot{C}H.CH(OH).\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben der Säure $C_{18}H_{12}O_3$, beim Behandeln von Dehydrobenzoylessigsäure $C_{18}H_{12}O_4$ mit Natriumamalgam (PERKIN, *Soc.* 47, 289). — *Darstellung.* Die Mutterlaugen von der Darstellung der Säure $C_{18}H_{12}O_3$ (S. 1104) werden zur Trockene verdunstet, der Rückstand in wenig Alkohol gelöst und mit Ligroïn, bis zur Trübung, versetzt. — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol + Ligroïn). Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 145—150°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wenig löslich in CS_2 und Ligroïn. Nimmt direkt kein Brom auf. Liefert mit Essigsäureanhydrid das Derivat $C_{20}H_{14}O_4$ (s. u.).

Acetylderivat $C_{20}H_{14}O_4$. *Bildung.* Beim Kochen der Säure $C_{18}H_{14}O_4$ mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* 47, 290). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure von 80%). Schmelzp.: 145—150°. Entwickelt bei der Destillation CO_2 und Essigsäure. Leicht löslich in $CHCl_3$, Benzol und in heifsem Alkohol, wenig in Aether und CS_2, fast unlöslich in Ligroïn.

5. **Säure** $C_{20}H_{18}O_4$. Wahrscheinlich ist das α-Naphtolphtaleïn $C_{20}H_{16}O_3$ (s. Phtalsäure S. 1149) ein Anhydrid dieser Säure.

I. Säuren $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. Säuren $C_{18}H_{12}O_4$.

1. **Phenanthroxylenacetessigsäure** $\begin{matrix} C_6H_4.C{:}C(CO.CH_3).CO_2H \\ \dot{C}_6H_4.\dot{C}O \end{matrix}$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Vermischen von 100 g möglichst fein geriebenem Phenanthrenchinon mit 90 g Acetessigester und 150 ccm Kalilösung (1 Thl. KOH, 6 Thle. Wasser) (JAPP, STREATFEILD, *B.* 16, 275). $C_{14}H_8O_2 + C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5 + H_2O$. Man erwärmt das Gemisch, kocht dann mit Wasser aus, wäscht das Ungelöste mit Alkohol und krystallisirt es aus heifsem Benzol um. — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Nimmt direkt Brom auf, unter Bildung eines (aus Eisessig) in gelblichen Nadeln krystallisirenden Produktes, das sich beim Schmelzen zersetzt. Wird von HJ leicht reducirt und in den Ester $C_{18}H_{11}O_3.C_2H_5$ übergeführt.

2. **βo-Oxynaphtoylbenzoësäure** $OH.C_{10}H_6.CH_2.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von β-Dinaphtol $C_{20}H_{12}(OH)_2$, in verdünnter Natronlauge, mit (der theoretischen Menge) $KMnO_4$ (in 3procentiger Lösung) (WALDER, *B.* 16, 299). Man erwärmt nach jedem Zusatz von $KMnO_4$ und fällt die filtrirte Lösung mit HCl. Der Niederschlag wird wiederholt aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt. — Seideglänzende, prismatische Krystalle. Schmilzt unter Bräunung bei 256°. Aeufserst wenig löslich in kochendem Wasser, reichlich löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Eisessig. Leicht löslich in Soda und Natron, aber nicht in Barytwasser. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in β-Naphtol und Phtalsäure. Wird von HJ zu Oxynaphtoyltoluylsäure $C_{18}H_{14}O_3$ reducirt. Mit $ZnCl_2$ entsteht die Säure $C_{36}H_{22}O_7$. Liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk auf 270—300°, eine in Blättchen krystallisirende, bei 114° schmelzende Verbindung $C_{17}H_{12}O_2$, während beim Glühen mit Natronkalk ein in Blättchen krystallisirender und bei 108° schmelzender Körper $C_{16}H_{12}O$ entsteht. Beim Erhitzen mit Resorcin werden braune Prismen mit grünem Metallglanz, die sich in Alkalien mit kirschrother Farbe lösen, gebildet. — $Na.C_{18}H_{11}O_4$ (bei 120°). Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol und in kaltem Wasser. — $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Gelatinöser Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Gelatinöser Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Methylester $C_{19}H_{14}O_4 = C_{18}H_{11}O_4.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J; entsteht auch aus der Säure mit Alkohol und HCl (WALDER). — Glasglänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 199°. Leicht löslich in warmem Benzol und Weingeist.

Aethylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5$. Atlasglänzende Spiefse (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 206° (WALDER). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Benzol, wenig löslich in Holzgeist und Aether.

Acetylderivat $C_{20}H_{14}O_5 = C_{18}H_{11}O_4.C_2H_3O$. *Darstellung.* Aus Oxynaphtoylbenzoësäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WALDER). — Kleine, glänzende, prismatische Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 170°. Leicht löslich in Ammoniumcarbonat.

3. **Dehydrobenzoylessigsäure** $\begin{array}{c}C_6H_5.C.O.C.C_6H_5\\ H.\ddot{C}.CO.\ddot{C}.CO_2H\end{array}$ (?). *Bildung.* Bei 7—8 Minuten langem Kochen von Benzoylessigester (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 64; PERKIN, *Soc.* 47, 278). $2C_9H_7O_3.C_2H_5 = C_{18}H_{12}O_4 + 2C_2H_6O$. Man destillirt das Produkt, wobei bis 210° Alkohol, Essigsäure und Acetophenon übergehen. Den Rückstand krystallisirt man aus Alkohol um. — Lange, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171—172°. Leicht löslich in $CHCl_3$, CS_2, Benzol und Aether. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn. Geht beim Stehen mit koncentrirtem, alkoholischem Kali in Benzoylessigsäure $C_9H_8O_3$ über. Löst sich in Vitriolöl mit olivengrüner Farbe, die beim Erwärmen violett wird. Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid einen tief scharlachrothen und mit Eisenvitriol einen schwarzvioletten Niederschlag. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid tief orangeroth gefärbt. Nimmt direkt kein Brom auf. Wird von Essigsäureanhydrid nicht verändert. Beim Glühen mit Natronkalk entweicht Acetophenon. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Kochendes alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in Acetophenon, Essigsäure, Benzoësäure und Alkohol; operirt man in der Kälte, so entsteht zunächst Benzoylessigsäure $C_9H_8O_3$. Mit Natriumamalgam entstehen die Säuren $C_{18}H_{12}O_3$ und $C_{18}H_{14}O_4$. Mit PCl_5 entsteht die Säure $C_{18}H_{11}ClO_3$. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Aethylester $C_{20}H_{16}O_4 = C_{18}H_{11}O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (PERKIN, *Soc.* 47, 283). — Glänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 159°. Siedet unzersetzt (?). Mäfsig löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, wenig in Aether und Ligroïn. Liefert ein Natriumsalz.

4. **Carboxycornicularsäureanhydrid** $C_{18}H_{12}O_4$ s. Säuren $C_nH_{2n-22}O_5$.

2. Säuren $C_{20}H_{16}O_4$.

1. **Dioxytriphenylmethancarbonsäure** (Phenolphtalin) $(C_6H_4.OH)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Phenolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_5$) mit Zinkstaub und Natronlauge (BAEYER, *A.* 202, 80). — Scheidet sich aus der heifsen, wässerigen Lösung, bei schnellem Erkalten, in amorphen Häuten, bei langsamem in kleinen Nadeln aus. Schmelzp.: 225°. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Phenolphtaleïn übergeführt. Natriumamalgam wirkt nur in saurer Lösung ein und erzeugt Phenolphtalol $C_{20}H_{18}O_3$. Löst sich in Vitriolöl mit röthlichgelber Farbe unter Bildung von Phenolphtalidin $C_{20}H_{14}O_3$; bringt man in die Schwefelsäurelösung ein Körnchen Braunstein, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und, nach dem Zusatz von Wasser, kann durch Aether Phenolphtalideïn $C_{20}H_{14}O_4$ ausgezogen werden (charakteristisch). — Starke Säure.

Diacetylderivat $C_{24}H_{20}O_6 = (C_6H_4O.C_2H_3O)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phenolphtalin mit Essigsäureanhydrid auf 170—175° (BAEYER). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 146°. Sublimirbar. Leicht löslich in Eisessig und in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol.

Anhydrid $C_{20}H_{14}O_3 = O\langle\begin{array}{c}C_6H_4\\C_6H_4\end{array}\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenolphtaleïnanhydrid $O\langle\begin{array}{c}C_6H_4\\C_6H_4\end{array}\rangle C\langle\begin{array}{c}C_6H_4\\O\end{array}\rangle CO$ mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub (BAEYER, *A.* 212, 350). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 214—217°. Leicht löslich in Aether, verdünnten ätzenden und kohlensauren Alkalien. Löst sich in mäfsig warmem Vitriolöl mit gelber Farbe, die sehr rasch grün und bei weiterem Erhitzen kirschroth wird. Wasser fällt jetzt, aus der Lösung, rothbraune Flocken, die sich in Aether mit intensiver, der ammoniakalischen Fluoresceïnlösung gleichen Fluorescenz lösen. Das Anhydrid wird von PCl_5 bei 100° nicht angegriffen.

Dichloranhydrid $C_{20}H_{12}Cl_2O_3 = O\langle\begin{array}{c}C_6H_3Cl\\C_6H_3Cl\end{array}\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fluoresceïnchlorid $O\langle\begin{array}{c}C_6H_3Cl\\C_6H_3Cl\end{array}\rangle C\langle\begin{array}{c}C_6H_4\\O\end{array}\rangle CO$ (s. Säuren $C_nH_{2n-26}O_6$) mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (BAEYER, *A.* 183, 21). Beim Kochen von Fluoresceïnchlorid mit alkoholischem Natron und Zinkstaub, unter allmählichem Zusatz von Wasser (BAEYER, *A.* 212, 352). — Kleine Nadeln (aus wässerigem Alkohol); kleine, rhomboëderähnliche Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 226—230°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heifser Essigsäure. Unlöslich in Ligroïn, löslich in Aether, Benzol, ätzenden und kohlen-

sauren Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird von Natriumamalgam oder kochendem Essigsäureanhydrid nicht angegriffen. Liefert mit PCl_5 ein in Alkalien unlösliches Chlorid.

Tetrabromphenolphtalin $C_{20}H_{12}Br_4O_4 = (OH.C_6H_2Br_2)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Tetrabromphenolphtaleïn mit Zinkstaub und Natronlauge oder besser durch Eintragen einer Lösung von 10 Thln. Brom in 10 Thln. Eisessig in eine heifse Lösung von 5 Thln. Phenolphtalin in 50 Thln. Eisessig (BAEYER). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 205°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, CS_2, Eisessig, schwer in kaltem Benzol, sehr schwer in $CHCl_3$. Löst sich langsam in Vitriolöl unter Bildung von Tetrabromphenolphtalidin.

Diacetylderivat $C_{24}H_{16}Br_4O_6 = C_{20}H_{10}Br_4O_4(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Tetrabromphenolphtalin mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf 140° (BAEYER). — Spiefse. Schmelzp.: 165—166°.

2. **Säure** $\frac{HO}{C_6H_5}\!>\!C\!<\!\frac{C_6H_4.OH}{C_6H_4.CO_2H}$. Existirt nicht im freien Zustande. Ihr Anhydrid entsteht beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit Phenol und $SnCl_4$ (PECHMANN, *B.* 13, 1613). $C_7H_5O.C_6H_4.CO_2H + C_6H_6O = C_{20}H_{14}O_3 + H_2O$.

Anhydrid (Monoxydiphenylphtalid) $C_{20}H_{14}O_3 = \frac{C_6H_5}{O}\!>\!C\!<\!\frac{C_6H_4.OH}{C_6H_4.CO}$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Phenol mit 2 Thln. o-Benzoylbenzoësäure und 3 Thln. $SnCl_4$ 1—1½ Stunde lang auf 115—120°, wäscht dann die Schmelze mit heifsem Wasser und löst sie in Natron. Die alkalische Lösung fällt man mit NH_4Cl, löst den Niederschlag in Alkohol, entfärbt die Lösung durch Thierkohle und fällt dann mit Wasser. — Wird aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, als amorphes, bei 61—66° schmelzendes Pulver gefällt. Löst man Monoxydiphenylphtalid in alkoholfreiem Aether und setzt Ligroïn bis zur Trübung hinzu, so scheiden sich allmählich Krystallgruppen ab, die bei 155° schmelzen. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aber fast unlöslich in Wasser und Ligroïn. Löst sich in Kali- oder Natronlauge mit rothvioletter Farbe; die Färbung verschwindet beim Erwärmen, indem Salze der Säure $C_{20}H_{16}O_4$ entstehen. Aus der rothen, ammoniakalischen Lösung scheidet sich, beim Eindampfen, unverändertes Anhydrid ab. Von Vitriolöl wird das Anhydrid bei 100° leicht gespalten in Phenol und o-Benzoylbenzoësäure. Zerfällt, beim Schmelzen mit (4 Thln.) Kali, in Benzoësäure und Oxybenzophenon. $C_{20}H_{14}O_3 + H_2O = C_7H_6O_2 + C_6H_5.CO.C_6H_4(OH)$. Geht beim Kochen mit Zinkstaub und Alkali in die Säure $C_{20}H_{16}O_3$ über. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_{13}O_2Cl$.

Acetat $C_{22}H_{16}O_4 = C_2H_3O_2.C_{20}H_{13}O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PECHMANN). — Kugelförmige Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 135—136°.

Dibrommonoxydiphenylphtalid $C_{20}H_{12}Br_2O_3$. *Darstellung.* Man lässt eine Lösung von 3 Thln. Brom in 3 Thln. Eisessig in eine Lösung des Anhydrids in 5 Thln. Alkohol tropfen, lässt einige Zeit stehen und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um (PECHMANN). — Spiefse. Schmelzp.: 196°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 120—130°, in Dibromphenol und Benzoylbenzoësäure, resp. Anthrachinon. Löslich in Alkalien mit blauvioletter Farbe, die aber sofort verschwindet (Bildung von Salzen der Säure $C_{20}H_{14}Br_2O_4$).

Acetat $C_{22}H_{14}Br_2O_4 = C_2H_3O.C_{20}H_{11}Br_2O_3$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—172° (PECHMANN).

3. **Säure** $C_6H_3(OH)_2.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzolresorcinphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_5$) mit Zinkstaub und Ammoniak (PECHMAMN, *B.* 14, 1862). — Glänzende, zusammengewachsene Krystallkörner (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 184°.

2. Säuren $C_{22}H_{20}O_4 = (OH.C_6H_3.CH_3)_2.CH.C_6H_4.CO_2H$.

1. o-**Kresolphtalinsäure.** *Darstellung.* Durch Erhitzen von o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{18}O_4$ (Anhydrid der Säure $C_{22}H_{20}O_5$) mit Zinkstaub und Natronlauge (FRAUDE, *A.* 202, 168). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 217—218°. Oxydirt sich schon bei längerem Liegen an der Luft zu Kresolphtaleïn. Löst sich in Vitriolöl unter Bildung von Kresolphtalidin; fügt man zu der schwefelsauren Lösung einen Tropfen koncentrirter Salpetersäure, so wird die Lösung tief dunkelgrün.

Diacetylderivat $C_{26}H_{24}O_6 = C_{22}H_{18}(C_2H_3O)_2O_4$. Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.: 138—140° (FRAUDE).

Dibrom-o-Kresolphtalin $C_{22}H_{18}Br_2O_4$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Dibrom-o-Kresolphtaleïn mit Zinkstaub und Natronlauge oder durch Eintragen von 1 Thl.

Brom in die Lösung von 1 Thl. Kresolphtalin in 10 Thln. Alkohol (FRAUDE). — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 236°. Löst sich farblos in Alkalien.

2. **p-Kresolphtalinsäure.** Das **Anhydrid** $C_{22}H_{18}O_3 = O\langle{C_6H_3(CH_3) \atop C_6H_3(CH_3)}\rangle CH . C_6H_4 . CO_2H$ entsteht beim Kochen von p-Kresolphtaleïn $O\langle{C_6H_3(CH_3) \atop C_6H_3(CH_3)}\rangle C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ (siehe Säure $C_{22}H_{20}O_5$) mit Zinkstaub und Eisessig und wird aus der Lösung durch Wasser gefällt (DREWSEN, *A.* 212, 342). — Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 210°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Sehr beständig; wird in alkalischer Lösung nicht oxydirt.

K. Säuren $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. **Pyrendicarbonsäure** $C_{18}H_{10}O_4 = C_{16}H_8(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Nitril $C_{16}H_8(CN)_2$ dieser Säure entsteht in kleiner Menge beim Destilliren von pyrendisulfonsaurem Kalium mit gelbem Blutlaugensalz (GOLDSCHMIEDT, WEGSCHEIDER, *M.* 4, 255). — *Darstellung.* Siehe Nitril der Pyrencarbonsäure $C_{17}H_{10}O_2$ (S. 945).

Nitril (Dicyanpyren) $C_{18}H_8N_2 = C_{16}H_8(CN)_2$. Gelbes, körniges Pulver. Schmilzt oberhalb 300° (G., W.). Ziemlich schwer löslich in Lösungsmitteln; die Lösungen fluoresciren sehr stark grün. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali äufserst langsam angegriffen. Beim Schmelzen mit Kali und etwas Wasser entsteht Pyrendicarbonsäure, welche oberhalb 300° schmilzt. Das Ca- und Ba-Salz dieser Säure sind in Wasser ziemlich leicht löslich.

2. Säuren $C_{20}H_{14}O_4$.

1. Das **Fluoresceïnchlorid** $C_{20}H_{10}Cl_2O_3 = O(C_6H_3Cl)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ (siehe Säure $C_{20}H_{14}O_6$) kann als das Anhydrid der Säure $C_{20}H_{12}Cl_2O_4$ betrachtet werden.

Eosinchlorid $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_3 = O(C_6HClBr_2)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ ist das Anhydrid der Säure $C_{20}H_8Cl_2Br_4O_4$ (s. Eosin).

2. **Säure aus Naphtalin.** *Bildung.* Entsteht, neben Dinaphtyl, beim Oxydiren von Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure (F. LOSSEN, *A.* 144, 85). Wird dem Rohprodukt durch Kali entzogen. — Hellbraunes, durchscheinendes Harz. Löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit intensiv brauner Farbe. Wird von Natriumamalgam in eine farblose Säure übergeführt, die aber in alkalischer Lösung, an der Luft, sich rasch wieder oxydirt. — Die Alkalisalze bilden glänzende, amorphe Krusten; sie sind in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich. Die übrigen Salze bilden meist braune, flockige, amorphe Niederschläge. — $Pb_3(C_{20}H_{11}O_4)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischer Bleizuckerlösung. — Fügt man der Lösung Essigsäure hinzu, so fällt das Salz $Pb.C_{20}H_{12}O_4$ nieder. — $Ag_2.C_{20}H_{12}O_4$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $Ag.NO_3$.

3. Säuren $C_{21}H_{16}O_4$.

1. **Triphenylmethandicarbonsäure** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei anhaltendem Kochen einer Lösung des Anhydrids der Oxytriphenylmethandicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_5$ mit Zinkstaub (HEMILIAN, *B.* 16, 2375). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 278—280°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich in Vitriolöl mit grüngelber Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung smaragdgrün, indigoblau, violett und schliefslich intensiv purpurroth. Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, in CO_2 und Triphenylmethan. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Oxytriphenylmethandicarbonsäure oxydirt. — $Ba.C_{21}H_{14}O_4 + 5H_2O$. Feine, seideglänzende Nadeln. Wird bei 110° wasserfrei. — $Ag_2.C_{21}H_{14}O_4$. Amorpher Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

2. **Triphenylmethandicarbonsäure** $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CO_2H : CH$ = 1 : 3 : 4). *Bildung.* Beim Kochen des Anhydrids $C_{21}H_{14}O_4$ der Triphenylcarbinoldicarbonsäure ($CO_2H : CO_2H : OH$ = 1 : 3 : 4) mit Natronlauge und Zinkstaub (HEMILIAN, *B.* 19, 3008). — Feine, glänzende Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 278°. Sublimirt theilweise. Zerfällt, beim Glühen mit Barythydrat, in CO_2 und Triphenylmethan. Wird von $KMnO_4$ in das Anhydrid der 1,3,4-Triphenylcarbinoldicarbonsäure umgewandelt. —

Ca.Ā + $2H_2O$. Niederschlag aus mikroskopischen Nadeln bestehend. — Ag_2.Ā. Käsiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

4. Säuren $C_{22}H_{18}O_4$.

1. **Säure** $C_6H_4\left(CH\left\langle{C_6H_5 \atop CO_2H}\right.\right)_2$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Diphenylessigsäure $C_{14}H_{12}O_2$, beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit Zinkstaub und Benzol (SYMONS, ZINCKE, *A.* 171, 124). Man bindet die Säuren an Baryt und kocht die Baryumsalze mit Alkohol, dann bleibt das Salz der Säure $C_{22}H_{18}O_4$ ungelöst. — Die freie Säure bildet gelbe, harzige Tropfen, die allmählich erstarren und dann bei 110° schmelzen.

2. **Orcinphtalin.** *Bildung.* Beim Erwärmen von Orcinphtaleïn $O[C_6H_2(CH_3).OH]_2$. $C\left\langle{C_6H_4 \atop O}\right\rangle CO$ mit Zinkstaub und Natronlauge (E. FISCHER, *A.* 183, 72). — Weifse Flocken. Schwer löslich in Wasser, äufsert leicht in Alkohol, Aceton und Essigsäure. Wird von Oxydationsmitteln leicht in Orcinphtaleïn zurückverwandelt.

Diacetat $C_{26}H_{22}O_6 = C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_2O_4$. *Darstellung.* Durch Kochen von Orcinphtalin mit Essigsäureanhydrid (FISCHER). — Würfelförmige, kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 211°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Essigsäure; leicht in Benzol. Wird von alkoholischem Kali, beim Kochen, leicht zerlegt in Essigsäure und Orcinphtalin.

3. **Triphenylmethylmalonsäure** $C(C_6H_5)_3.CH(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{26}H_{26}O_4 = C_{22}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Triphenylbrommethan $(C_6H_5)_3.CBr$ und Natriummalonsäurediäthylester, in Gegenwart von absolutem Aether (HENDERSON, *Soc.* 51, 225). — Kleine Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 133°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Alkohol, CO_2 und Triphenylpropionsäure $C_{21}H_{18}O_2$.

5. Dibenzyl-o-Homophtalsäure $C_{23}H_{20}O_4 = CO_2H.C_6H_4.C(CH_2.C_6H_5)_2.CO_2H$.

Dibenzylhomophtalimid $C_{23}H_{19}NO_2 = C_6H_4\left\langle{C(C_7H_7)_2 \atop CO\,.\,NH}\right\rangle CO$. *Bildung.* Man vermischt die Lösung von 1,8 g Natrium in 50 ccm Alkohol mit 6 g Homophtalimid, giebt 9,5 g Benzylchlorid, 60 ccm Wasser und 60 ccm Alkohol hinzu und kocht ½ Stunde lang (PULVERMACHER, *B.* 20, 2496). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Unlöslich in Natronlauge. Wird von rauchender HCl erst oberhalb 240° zerlegt, unter Bildung des bei 191° schmelzenden Anhydrides $C_{23}H_{18}O_3$.

Tribenzylhomophtalimid $C_{30}H_{25}.NO_2 = C_6H_4\left\langle{C(C_7H_7)_2 \atop CO.N(C_7H_7)}\right\rangle CO$. *Bildung.* Durch Kochen von Homophtalbenzylimid $C_6H_4\left\langle{CH_2.CO \atop CO\,.\,\dot{N}.C_7H_7}\right.$ mit Benzylchlorid und alkoholischem Kali (PULVERMACHER). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 109°.

L. Säuren $C_nH_{2n-28}O_4$.

1. Dibenzoylbenzoësäuren $C_{21}H_{14}O_4 = (C_6H_5.CO)_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Dibenzyltoluol $C_{21}H_{20}$ mit Chromsäuregemisch entstehen zwei isomere Säuren $C_{21}H_{14}O_4$, neben einer Säure $C_{15}H_{10}O_5$ u. a. Körpern (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1154).

a. α-Säure. Harzartig. Schmelzp.: 80—82°. Giebt beim Schmelzen mit Kali Benzoësäure und eine Säure $C_{15}H_{10}O_5$. — Die Salze sind amorph.

b. β-Säure. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 210—212°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. — Die Salze sind schwer löslich.

Der **Aethylester** krystallisirt in Nadeln, die bei 106,5—107° schmelzen.

2. Hydrophtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{16}O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Phtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{12}O_4$ mit Natronlauge und Zinkstaub (GABRIEL, *B.* 17, 1395). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. — Ag.Ā. Nadeln.

Aethylester $C_{24}H_{20}O_4 = C_{22}H_{15}O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Digeriren einer Lösung von 1 Thl. Phtalaconcarbonsäureester mit 20 Thln. Eisessig und Zinkstaub (GABRIEL, *B.* 17, 1393). — Krystalle. Schmelzp.: 211—213°. Verwandelt sich beim Kochen mit Natronlauge in ein dunkles Harz, welches sich in heifsem Wasser mit indigblauer Farbe löst.

M. Säuren $C_nH_{2n-32}O_4$.

Phtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{12}O_4 = C_{21}H_{11}O_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht, neben o-Tribenzoylenbenzol $C_6(C_6H_4.CO)_3$, bei 2—3stündigem Erhitzen von 200 g Phtalsäureanhydrid mit 200 g Acetessigester und 20 g Natriumacetat auf 130—150° (GABRIEL, *B.* 17, 1389). $2C_8H_4O_3 + 2C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_{22}H_{11}O_4.C_2H_5 + C_2H_5.OH + 3H_2O + 2CO_2$. Das Produkt wird mit dem 3—4fachen Volumen Alkohol aufgekocht und erkalten gelassen. Das Ungelöste filtrirt man ab und trägt es in siedenden Eisessig ein. Hierbei löst sich der Phtalaconcarbonsäureester, während das Tribenzoylenbenzol ungelöst bleibt. Den beim Erkalten auskrystallisirenden Aethylester verseift man durch ½stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit 40 Thln. Vitriolöl, fällt die saure Lösung mit Wasser und krystallisirt die freie Säure nacheinander aus Alkohol, Eisessig und wieder aus Alkohol um. — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 280—281,5°. Mäfsig löslich in heifsem Alkohol und noch weniger in heifsem Eisessig. Beim Erhitzen mit HJ und Phosphor zerfällt er in C_2H_5J, CO_2 und Phtalacen $C_{21}H_{16}$. Die Phtalaconcarbonsäure verbindet sich mit Hydroxylamin zu Dioximidophtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{14}N_2O_4$. Wird von Zinkstaub und Natronlauge zu Hydrophtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{16}O_4$ reducirt. — $Na.\bar{A} + H_2O$. Feine, goldgelbe Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol).

Aethylester $C_{24}H_{16}O_4 = C_{22}H_{11}O_4.C_2H_5$. Feine, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 209 bis 211° (GABRIEL, *B.* 17, 1389).

Dinitrophtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{10}N_2O_8$. **Aethylester** $C_{24}H_{14}N_2O_8 = C_{22}H_9(NO_2)_2O_4.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Eintragen von 1 Thl. Phtalaconcarbonsäureester in 20 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (GABRIEL, *B.* 17, 1389). Man fällt mit Wasser, kocht den Niederschlag mit Eisessig aus und löst ihn in siedendem Nitrobenzol. — Feine, bräunlichgelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Wenig löslich in siedendem Eisessig.

Dioximidophtalaconcarbonsäure $C_{22}H_{14}N_2O_4$. *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phtalaconcarbonsäure mit ½ Thl. Hydroxylaminhydrochlorid, in alkoholischer Lösung, auf 180° (GABRIEL, *B.* 17, 1395). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Aufschäumen bei 272—273°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Eisessig. Wird aus der Lösung in Natron, durch überschüssige Lauge, nicht gefällt.

Aethylester $C_{24}H_{18}N_2O_4 = C_{22}H_{13}N_2O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Phtalaconcarbonsäureester mit ½ Thl. $NH_3O.HCl$, 20 ccm Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure 3 Stunden lang auf 180°, verdampft das Produkt auf dem Wasserbade und versetzt den, mit Wasser gewaschenen, Rückstand mit Natronlauge. Man engt auf freiem Feuer stark ein, fügt dann Wasser hinzu, filtrirt und fällt das Filtrat mit HCl. Der erhaltene Niederschlag wird wiederholt aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt (GABRIEL, *B.* 17, 1393). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 263—264°. Schwer löslich in siedendem Alkohol. Wandelt sich, beim Einkochen mit Natronlauge, in ein braunrothes Oel um, das sich auf Wasserzusatz löst; Säuren fällen aus der Lösung den unveränderten Ester.

XXV. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$.

Diese Säuren sind isomer mit den Säuren der Fettreihe Bd. I, S. 661.

1. Säuren $C_7H_6O_5$.

1. **Pyrogallocarbonsäure** $(OH)_3.C_6H_2.CO_2H + H_2O$ ($CO_2H : OH : OH : OH = 1:2:3:4$). *Bildung.* Entsteht, neben Gallocarbonsäure $C_8H_6O_7$, beim Erhitzen von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ mit Ammoniumcarbonat auf 130° (BRUNNER, SENHOFER, *M.* 1, 474). — *Darstellung.* Siehe Gallocarbonsäure. Die heifse, wässerige Lösung des pyrogallocarbonsauren Baryums versetzt man mit Bleiacetat, bis ein deutlicher Niederschlag entsteht, filtrirt rasch und übersättigt das Filtrat mit HCl. Man kocht Pyrogallol mit $KHCO_3$ (oder $NaHCO_3$) und Wasser (KOSTANECKI, *B.* 18, 3205). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). 1 Thl. Säure löst sich in 767 Thln. Wasser von 12,5°. Löst sich sehr leicht in Aether, weniger in Alkohol. Färbt sich mit sehr verdünntem Eisenchlorid

violett, mit koncentrirtem grünbraun. Verliert bei 110° das Krystallwasser. Bei längerem Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 195—200° tritt allmählich Entwickelung von CO_2 und Schmelzung ein. Sublimirt im Kohlensäurestrome unzersetzt. Verändert sich nur spurenweise beim Erhitzen mit 5 Thln. Vitriolöl auf 140° (Unterschied von Gallussäure). Giebt mit Kalk- und Barytwasser blaue Fällungen. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen und ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. — $Na.C_7H_5O_5 + 2H_2O$. — $K.\bar{A} + H_2O$. Leicht löslich in Wasser; giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Krystallkörner; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser. — $Pb_2.C_7H_2O_5 + 1^1/_2H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der freien Säure mit überschüssigem Bleiacetat.

Aethylester $C_9H_{10}O_5 + H_2O = (OH)_3.C_6H_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2100). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 86°, verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 102°. Fängt bei 100° an zu sublimiren. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grünbraun gefärbt.

Triäthyläthersäure $C_{13}H_{18}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Daphnetintriäthyläthersäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (W. WILL, JUNG, *B.* 17, 1088). Der Aethylester dieser Säure entsteht aus Pyrogallocarbonsäureäthylester, C_2H_5J, KOH und Weingeist (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2101). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 100,5°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, fast unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Das Silbersalz entwickelt schon bei 130° CO_2 und Pyrogalloltriäthyläther.

Salze: WILL, ALBRECHT. — $Ba.\bar{A}_2$. Glänzende Krystallhaut. — $Ag.\bar{A}$. Krystallinisch. Ziemlich löslich in Wasser.

Aethylester $C_{15}H_{22}O_5 = C_{13}H_{17}O_5.C_2H_5$. Leicht flüchtiges Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2101).

2. **Gallussäure** $C_7H_6O_5 + H_2O = (OH)_3.C_6H_2.CO_2H + H_2O$ ($CO_2H : OH : OH : OH$ = 1 : 3 : 4 : 5). *Vorkommen.* Im Sumach (STENHOUSE, *A.* 45, 9), Dividivi (STENHOUSE), in den Blättern von Arctostaphylos uva ursi (KAWALIER, *J.* 1852, 683), im chinesischen Thee (HLASIWETZ, MALIN, *Z.* 1867, 271) und vielen anderen Pflanzen. Im (bündener) Rothwein (SIMMLER, *J.* 1861, 923). — *Bildung.* Beim Kochen von Tannin mit verdünnter Schwefelsäure oder beim Schimmeln seiner wässerigen Lösung. Beim Erhitzen von Kino mit koncentrirter Salzsäure auf 120° (ETTI, *B.* 11, 1882). Beim Schmelzen mit Kali von Dijodsalicylsäure (LAUTEMANN, *A.* 120, 137) [dies fand DEMOLE (*B.* 7, 1441) nicht bestätigt], Dijod-p-Oxybenzoësäure (BARTH, SENHOFER, *B.* 8, 1484), Bromprotokatechusäure (BARTH, *A.* 142, 247; *B.* 8, 1484), Brom-(s-)m-Dioxybenzoësäure (BARTH, SENHOFER, *A.* 164, 118), Bromveratrinsäure (MATSMOTO, *B.* 11, 140). — *Darstellung.* Man extrahirt feingestoßene Galläpfel durch mehrtägige Maceration mit kaltem Wasser, lässt die decantirten, wässerigen Auszüge schimmeln und krystallisirt die abgeschiedene Gallussäure aus siedendem Wasser um (SCHEELE; STEER, *J.* 1856, 482). Zum Eintritt der Gährung sind Pilzsporen (namentlich von Penicillium glaucum, Aspergillus niger) nöthig (TIEGHEM, *Z.* 1868, 222), es ist daher häufig gerathen, der gährenden Masse Bierhefe zuzusetzen (WITTSTEIN, *J.* 1853, 435). — Seideglänzende Nadeln oder trikline Säulen. Spec. Gew. = 1,694 bei 4° (SCHRÖDER, *B.* 12, 1612; 13, 1074). Verliert bei 120° das Krystallwasser und schmilzt unter Zersetzung bei 222—240° (ETTI, *B.* 11, 1882). Löslich in 3 Thln. siedendem Wasser (BRACONNOT); in 130 Thln. Wasser von 12,5° (SENHOFER, BRUNNER, *M.* 1, 480). Es lösen bei 15° 100 Thle. Aether — 2,50 Thle.; 100 Thle. Alkohol (von 90%) — 18,90 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol — 27,95 Thle. Säure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 245). Ausdehnung der wässerigen und alkoholischen Lösung: FOLGHERAITER, *P. Beibl.* 5, 345. Lösungswärme in Wasser von $C_7H_6O_5$ = —5,190 Cal. von $C_7H_6O_5 + H_2O$ = —8,350 Cal. Neutralisationswärme (durch NaOH) für das erste Molekül NaOH = 13,124 Cal.; für das zweite = 6,371 Cal.; für das dritte = 6,117 Cal.; für das vierte = 1,937 Cal. und für das fünfte Molekül NaOH = 0,322 Cal.; total = 27,871 Cal. (WERNER, *Ж.* 18, 26). Nach BERTHELOT (*A. ch.* [6] 7, 176) ist die Lösungswärme in H_2O = —7,15 Cal. und die Neutralisationswärme durch NaOH (oder KOH) = 13,12 + 7,25 + 6,04 + 2,65 + 1,01 Cal., total = 30,07 Cal.

Gallussäure zerfällt bei der trockenen Destillation in CO_2 und Pyrogallol. Sie oxydirt sich sehr leicht und reducirt daher die Lösungen der edlen Metalle und FEHLING'sche Lösung. In Gegenwart von Alkali absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft, unter Bildung von Galloflavin (s. S. 1221). Sie reducirt Eisenoxydsalze und erzeugt dann mit dem gebildeten Eisenoxyduloxyd eine schwarzblaue Verbindung (CHEVREUL, *P.* 17, 176). Auf Zusatz von wenig Eisenchlorid zu Gallussäure entsteht ein blauschwarzer Niederschlag,

der sich in überschüssigem Eisenchlorid mit grüner Farbe löst (WACKENRODER, *A.* 31, 78; ETTI, *B.* 11, 1882). Eine oxydfreie Eisenvitriollösung giebt mit Gallussäure keine Färbung; beim Stehen an der Luft färbt sich die Lösung lasurblau (WACKENRODER). Aus einem Gemisch von Eisenchlorid und rothem Blutlaugensalz fällt Gallussäure sofort Berlinerblau. Freies Chlor zerstört die Gallussäure; beim Behandeln derselben mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Isotrichlorglycerinsäure $C_3H_3Cl_3O_4$. Brom, vorsichtig angewandt, erzeugt Substitutionsprodukte; mit überschüssigem Brom, und in der Wärme, wird Tribrompyrogallol erhalten. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Eine angesäuerte Chamäleonlösung erzeugt, in der Kälte, Hydrorufigallussäure $C_{14}H_{10}O_8$. Beim Schmelzen mit Aetznatron entstehen Pyrogallol und Hexaoxydiphenyl $C_{12}H_4(OH)_6$ (?) (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1259). Wendet man grofse Mengen (10 Thle.) Natron an, so erhält man Pyrogallol und etwas Phloroglucin (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 649). Beim Erhitzen mit Vitriolöl geht Gallussäure in Rufigallussäure (Hexaoxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_8$ über. Mit $POCl_3$ entsteht Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9$. Mit Ameisenaldehyd verbindet sich Gallussäure zu $C_{16}H_{12}O_{10}$ und $C_{16}H_{14}O_{11}$. Beim Erhitzen von Gallussäure mit Benzoësäure und Schwefelsäure wird Anthragallol (Trioxyanthrachinon) $C_{14}H_8O_5$ gebildet. Mit Zimmtsäure und Vitriolöl entsteht das Anhydrid der o-Dioxyanthracumarinsäure $C_{16}H_{10}O_6$. An Gallussäureäthylester kann (durch Behandeln mit Natriumäthylat und Chlorameisenester) der Carbonsäurerest $CO_2.C_2H_5$ angelagert werden, so dass ein Ester $C_8H_4O_7(C_2H_5)_2$ entsteht. Beim Erhitzen von Gallussäure mit Ammoniumcarbonat, im Rohr, entsteht Gallocarbonsäure $C_8H_6O_7$. Durch Säurechloride werden die Hydroxyle im Kerne der Gallussäure gegen Säurereste ausgetauscht. — Gallussäure wird nicht von Leimlösung gefällt (Unterschied und Trennung der Gallussäure von Gerbstoffen); sie giebt mit Kalk- und Barytwasser schmutziggrüne Niederschläge (SENHOFER, BRUNNER). Eine wässerige Gallussäurelösung wird durch KCN roth gefärbt (Unterschied von Tannin). Die Färbung verschwindet beim Stehen, entsteht aber wieder beim Schütteln (YOUNG, *Fr.* 23, 227). Die wässerige oder alkoholische Lösung wird, in Gegenwart von Salzen (Na_2SO_4 . .), durch Jod vorübergehend purpurroth gefärbt (NASSE, *B.* 17, 1166).

Salze: BÜCHNER, *A.* 53, 187. — $NH_4.C_7H_5O_5 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Ammoniakgas in eine absolut-alkoholische Lösung von Gallussäure und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Wasser. — Kleine Nadeln. — $Na.C_7H_5O_5 + 3H_2O$. — $K.C_7H_5O_5 + C_7H_6O_5 + H_2O$. Wird durch Fällen alkoholischer Lösungen von Gallussäure und Kali bereitet. — Krystallpulver. — $Mg.C_7H_4O_5 + 2H_2O$. — $Mg_3(C_7H_3O_5)_2 + 6H_2O$. — $Ca(C_7H_5O_5)_2 + 3H_2O$. Das Krystallwasser entweicht nicht bei 100°. — $Sr(C_7H_5O_5)_2 + 4H_2O$. — $Ba(C_7H_5O_5)_2 + 3H_2O$. Durch Neutralisiren einer siedenden, wässerigen Gallussäurelösung mit $BaCO_3$. — Kleine Blättchen, die sich, einmal ausgeschieden, nur schwer wieder in Wasser lösen. Unlöslich in Alkohol. — $Ba_2.C_7H_2O_5 + 5H_2O$. Durch Fällen des einbasischen Salzes mit Barytwasser (HLASIWETZ, *A.* 142, 239). — $Zn_2.C_7H_2O_5 + H_2O$. Voluminöser Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Al_4(C_7H_2O_5)_3 + 4H_2O$ (?). Flockiger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° — 2,02 Thle., bei 40° — 1,43 Thle., bei 80° — 0,87 Thle. und bei 100° 0,84 Thle. (LIDOW, *Ж.* 14, 196). — $Sn_2.C_7H_2O_5 + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. — $Pb.C_7H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Durch Fällen von überschüssiger Gallussäure mit Bleizucker (LIEBIG, *A.* 26, 128). — $Pb_2.C_7H_2O_5$. *Darstellung.* Durch Fällen von Gallussäure mit überschüssigem Bleizucker. — Flockiger Niederschlag; wird beim Kochen gelb und krystallinisch (LIEBIG). — $Sb.C_7H_3O_5$ (?). Unlöslicher Niederschlag. — $Mn.C_7H_4O_5 + H_2O$ (?). Körnig-krystallinischer Niederschlag. — $Co.C_7H_4O_5 + 3H_2O$. — $Co_2.C_7H_2O_5 + 2H_2O$ (?). — $Ni_2.C_7H_2O_5 + 3H_2O$ (?).

Gallussaurer Harnstoff $CH_4N_2O.C_7H_6O_5$. Monokline Säulen (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699; LOSCHMIDT, *J.* 1865, 658).

Gallussäureäthylester $C_9H_{10}O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O = C_7H_5O_5.C_2H_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Man sättigt die Lösung von 1 Thl. Gallussäure in 4 Thln. Alkohol (von 86%) mit Salzsäuregas (GRIMAUX, *Bl.* 2, 94), verdampft die Lösung bei 70° bis zur beginnenden Dickflüssigkeit und giebt dann kalkfreies Baryumcarbonat hinzu. Die festgewordene Masse zieht man mit absolutem Aether aus (SCHIFF, *A.* 163, 217). — Schiefrhombische Prismen. Hält $2\frac{1}{2}H_2O$, die bei 100° entweichen; krystallisirt aus Chloroform wasserfrei (ERNST, ZWENGER, *A.* 159, 28). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 90°; der wasserfreie Ester schmilzt bei 141° (ETTI, *B.* 11, 1882); bei 150° (E., Z.), bei 158° (G.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether; sehr wenig in kochendem Chloroform. Verhält sich gegen Eisenchlorid, Gold- und Silberlösung wie die freie Gallussäure. Entwickelt bei der trockenen Destillation Alkohol und Pyrogallol (S.).

Natriumgallussäureester $C_7H_4NaO_5.C_2H_5 + C_7H_5O_5.C_2H_5$. *Darstellung.* Man übersättigt eine wässerige Lösung von Gallussäureester mit einer koncentrirten Natriumdicarbonatlösung (ERNST, ZWENGER). — Kleine Krystalle. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Scheidet, beim Erhitzen mit Wasser, ellagsaures Natrium

$C_{14}H_5O_8$.Na aus. — $Pb_3(C_9H_7O_5)_2$ (bei 100°). Pulveriger Niederschlag; entsteht durch Eingiefsen einer wässerigen Lösung von Gallussäureäthylester in überschüssige Bleizuckerlösung (SCHIFF).

Isoamylester $C_{12}H_{16}O_5 = C_7H_5O_5.C_5H_{11}$. Feine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 139° (ERNST, ZWENGER, *A.* 159, 35). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht in Alkohol, Aether und in warmem Chloroform.

Triäthyläthersäure $C_{13}H_{18}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Aethylester dieser Säure entsteht durch Kochen von 10 g entwässertem Gallussäureäthylester mit 8,5 g KOH, 23,6 g Aethyljodid und Alkohol (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2099). — Schmelzp.: 112°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Das Silbersalz zersetzt sich beim Schmelzen unter Bildung von CO_2 und Pyrogalloltriäthyläther. — Ba.$\bar{A}_2$. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.$\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag. Lässt sich aus heifsem Wasser umkrystallisiren. Schmilzt unter Zersetzung gegen 200°.

Aethylester $C_{15}H_{22}O_5 = C_{13}H_{17}O_5.C_2H_5$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 51° (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2099). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Triacetylgallussäure $C_{13}H_{12}O_8 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Gallussäure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 163, 210); vgl. NACHBAUR, *J.* 1857, 312). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 170° (N.). Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gebläut, sie giebt aber mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen Niederschlag.

Nach BÖTTINGER (*B.* 17, 1503) entsteht beim Digeriren von krystallwasserhaltiger Gallussäure mit Essigsäureanhydrid Triacetylgallussäure, die aus Wasser in langen Prismen krystallisirt und bei 165—166° schmilzt. Ihre alkoholische Lösung wird durch Bleizucker nicht gefällt. Lässt man Essigsäureanhydrid auf entwässerte Gallussäure einwirken, so erhält man Triacetylgallussäure und einen krystallinischen, bei 151° schmelzenden Körper, der sich wie Pentacetyltannin verhält.

Triacetylgallussäureäthylester $C_{15}H_{16}O_8 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_2.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Gallussäureäthylester mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Dickes, gelbes Oel, das sehr langsam Krystalle absetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Giebt keine Bleifällung. Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird Rufigallussäure gebildet.

Bromacetylgallussäure $C_9H_7BrO_6 = (OH)_2.C_6H_2(C_2H_2BrO_2).CO_2H$. *Bildung.* Durch Behandeln von Gallussäure mit Bromacetylbromid $C_2H_2BrO.Br$ (PRIWOZNIK, *B.* 3, 644). — Amorph, harzig. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol.

Tribenzoylgallussäure $C_{28}H_{18}O_8 = (C_7H_5O_2)_3.C_6H_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen von Gallussäure mit Benzoylchlorid (SCHIFF). — Harz. Erweicht gegen 85°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol.

Gallamid (Gallaminsäure) $C_7H_7NO_4 + 1^1/_2 H_2O = (OH)_3.C_6H_2.CO.NH_2 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung.* Durch Verdampfen einer mit NH_3 und Ammoniumsulfit versetzten Gerbsäurelösung (KNOP, *J.* 1852, 479; SCHIFF, *B.* 15, 2591; SCHIFF, PONS, *B.* 18, 487). — *Darstellung.* Ein Gemisch von 2 Thln. Tannin (gelöst in Wasser), 1—2 Thln. koncentrirtem Ammoniumdisulfit und 4—6 Thln. koncentrirtem Ammoniak wird rasch eingekocht, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist, und dann abgekühlt. Die ausgeschiedenen Krystalle krystallisirt man aus Wasser um (KNOP, *J.* 1854, 431). — Grofse Blätter, schwer löslich in kaltem Wasser. Wird bei 100° wasserfrei, schmilzt dann bei 243° und zersetzt sich völlig bei 245° (SCH., P.). Krystallisirt unverändert aus verdünnter Salzsäure, zerfällt aber bei längerem Kochen damit völlig in Gallussäure und NH_3. Die gleiche Zerlegung erfolgt beim Erwärmen mit koncentrirter Kalilauge. Giebt mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, das durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. — $Cu.C_7H_5NO_4$. Hellblauer, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Gallamid mit alkoholischem Kupferacetat (SCHIFF, PONS).

Triacetylderivat $C_{13}H_{13}NO_7 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_2.CO.NH_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Gallamid mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, PONS, *B.* 18, 488). Man verdunstet das Produkt im Wasserbade, löst den Rückstand in wenig Alkohol, fällt mit etwas Bleiacetat, entbleit das Filtrat, koncentrirt im Vakuum und fällt mit Aether. — Warzen. Schmilzt gegen 150°. Löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure, wenig in kochendem Benzol, fast gar nicht in $CHCl_3$ und Aether. Wird nicht gefärbt durch Eisenchlorid.

Bromgallussäure $C_7H_5BrO_5 = (OH)_3.C_6HBr.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Zusammenreiben von Gallussäure mit (1 Mol.) Brom (HLASIWETZ, *A.* 142, 250; GRIMAUX, *Z.* 1867, 431). — Monokline Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettblau (H.), schwarz (G.).

Dibromgallussäure $C_7H_4Br_2O_5 + H_2O = (OH)_3.C_6Br_2.CO_2H + H_2O$. *Darstellung.* Durch Zusammenreiben von Gallussäure mit überschüssigem Brom (GRIMAUX, *Z.* 1867, 431; ETTI, *B.* 11, 1882). — Lange Nadeln oder prismatische Blätter (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser erst bei 120°. Schmelzp.: 140° (G.); 150° (E.). Löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung. Zerfällt, beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd, in Pyrogallol, CO_2 und HBr. Bei der Einwirkung von Anilin oder Silbercyankalium wird Gallussäure regenerirt (PRIWOZNIK, *B.* 3, 644).

Tetracetyldibromgallussäure $C_{15}H_{12}Br_2O_9 + 2H_2O = (C_2H_3O_2)_3.C_6Br_2.CO_2.C_2H_3O + 2H_2O$. *Bildung.* Durch Erwärmen von Dibromgallussäure mit Acetylchlorid (PRIWOZNIK, *B.* 3, 643). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Wasser bei 91°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violette, schnell grün werdende Lösung.

Gallusschwefelsäure $C_7H_6SO_8 = (OH)_2.C_6H_2(HSO_4).CO_2H$. *Darstellung.* Man erhält das Kaliumsalz $K_2.C_7H_4SO_8$ durch Versetzen einer koncentrirten, alkalischen Lösung von Gallussäure mit $K_2S_2O_7$ (BAUMANN, *B.* 11, 1916). — $K_2.C_7H_4SO_8$. Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

Formaldehyd und Gallussäure. **Verbindung** $C_{16}H_{12}O_{10}$. *Bildung.* Durch Erhitzen eines Gemenges von Gallussäure und Methylenacetat mit koncentrirter Salzsäure (BAEYER, *B.* 5, 1096). $2C_7H_6O_5 + 2CH_2(C_2H_3O_2)_2 = C_{16}H_{12}O_{10} + 4C_2H_4O_2$. — Kleine Nadeln.

Wendet man bei obiger Reaktion statt der koncentrirten, verdünnte Salzsäure an, so erhält man die in langen Nadeln krystallisirende **Verbindung** $C_{16}H_{14}O_{11}$ (BAEYER). Dieselbe wird beim Erwärmen mit Alkohol amorph, wandelt sich aber durch darauf folgendes Eintragen in siedendes Wasser in Nadeln um.

α-Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9 = (OH)_3.C_6H_2.CO_2.C_6H_2(OH)_2.CO_2H$. *Bildung.* Durch mehrstündiges Erwärmen eines sehr dünnen Breies von Gallussäure und $POCl_3$ (SCHIFF, *A.* 170, 49); beim Abdampfen einer mit Arsensäure versetzten wässerigen Gallussäurelösung (SCHIFF, l. c.; *B.* 12, 33; 13, 455; vgl. dagegen FREDA, *B.* 11, 2033; *B.* 12, 1576). Amorph, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung. Liefert bei der trockenen Destillation Pyrogallol. Erweicht bei 110—115°. Geht beim Kochen mit mäfsig verdünnter Salz- oder Schwefelsäure völlig in Gallussäure über. Wird von NH_3 in Gallamid und gallussaures Ammoniak zerlegt (SCHIFF, *B.* 15, 2591). Verhält sich ganz wie Tannin; schmeckt stark adstringirend; wird aus der wässerigen Lösung durch Mineralsäuren und Salze (NaCl u. a.) in Flocken gefällt. Giebt mit Alkaloïden, Albuminaten und Leimlösung Niederschläge; die Fällungen durch Metallsalze sind gelatinös.

Phosphorderivate. Verbindung $C_{14}H_8O_9.POCl$. *Bildung.* Durch Erwärmen von α-Digallussäure mit $POCl_3$; entsteht auch beim Erwärmen von Gallussäure mit überschüssigem Phosphoroxychlorid (SCHIFF, A. 170, 56). — Gelbes Pulver, unlöslich in absolutem Aether. Wird durch Wasser in HCl, Phosphorsäure und Digallussäure zerlegt.

Die Verbindungen $C_{14}H_8O_9.PCl$ und $C_{14}H_9O_9.PCl_2$ entstehen bei der Einwirkung von PCl_3 auf Gallussäure (SCHIFF). — Es sind sehr leicht zersetzbare Pulver.

Pentacetyldigallussäure $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$. *Darstellung.* Durch einstündiges Kochen von α-Digallussäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF, *A.* 170, 65). — Kugelige Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Kaum löslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol; die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag, wird aber durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

β-Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O = C_{14}H_5O_4(OH)_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei halbstündigem Erhitzen von 5 g Gallussäureäthylester mit 4 g Brenztraubensäure (oder Glyoxylsäure) und 20 g Vitriolöl im Wasserbade (BÖTTINGER, *B.* 17, 1476). Man giefst das Produkt in kaltes Wasser und schüttelt mit Essigäther aus. — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in $CHCl_3$. Schmilzt unter 100°, dabei das Krystallwasser verlierend. In der wässerigen Lösung entsteht durch wenig $FeCl_3$ eine blaue Färbung, dann ein blauschwarzer Niederschlag; überschüssiges Eisenchlorid bewirkt eine grüne Färbung. Verhält sich vielfach wie Tannin, geht aber beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 nicht in Gallussäure über.

Pentacetylderivat $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{14}H_5O_4(C_2H_3O_2)_5$. *Bildung.* Aus Digallussäure und Essigsäureanhydrid bei 100° (BÖTTINGER, *B.* 17, 1478). — Krystallinisch. Löslich in Alkohol, Aceton, Essigäther und Natronlauge.

Galläpfelgerbsäure (Tannin) $C_{14}H_{10}O_9$ (identisch mit Digallussäure ?). *Vorkommen.* In den Galläpfeln (besonders den türkischen). Im Sumach (LÖWE, *Fr.* 12, 128). — *Darstellung.* Gepulverte, türkische Galläpfel werden mit einem Gemisch aus 30 Vol.

Aether (spec. Gew. = 0,740), 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol (90 %) ausgezogen. Die syrupdicke, wässerige Lösung wird von einer etwaigen Aetherschicht abgegossen und mit dem doppelten Volumen Aether (spec. Gew. = 0,728) versetzt. Nach eintägigem Stehen hebt man die Beimengungen enthaltende Aetherschicht ab und trocknet die wässerige Lösung im Wasserbade aus. Ausbeute: 60—65% der Galläpfel. — Der sicilianische Sumach ist reich an Gerbsäure. Zur Reinigung der Gerbsäure löst man dieselbe wiederholt in Kochsalzlösung (1 Vol. gesättigte Kochsalzlösung und 1 Vol. H_2O) und fällt die filtrirte Lösung durch festes Kochsalz. Hierbei bleibt die der Gerbsäure beigemengte Gallussäure in Lösung (LÖWE, *Fr.* 11, 373). — Auch durch Essigäther kann die Gerbsäure einer wässerigen Lösung entzogen werden (LÖWE, *Fr.* 12, 128). — Amorphes Pulver. Schmeckt stark zusammenziehend. Optisch-inaktiv. Löslich in Wasser, weniger in absolutem Alkohol, fast gar nicht in absolutem, wasserfreiem Aether. Mischt man die Lösung von 100 g Tannin in 100 ccm Wasser mit 150 ccm Aether, so entstehen drei Schichten, von denen die unterste die meiste Gerbsäure enthält, die mittlere etwas Gerbsäure und viel Wasser, die oberste den meisten Aether und wenig Gerbsäure (LUBOLDT, *J.* 1859, 296). Tannin ist unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2, Ligroïn. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwarzgraue Fällung und Färbung. Hierbei tritt eine Reduktion des Eisenoxyds ein. In koncentrirten Gerbsäurelösungen bewirkt Eisenvitriol einen weifsen, gallertartigen Niederschlag, der sich an der Luft bläut. Gerbsäure zerfällt bei 210° in CO_2, Pyrogallol und Melangallussäure $C_6H_4O_2$. Bei raschem Erhitzen wird nur Melangallussäure gebildet (PELOUZE, *A.* 10, 159). Gerbsäure ist leicht oxydirbar. Bei Gegenwart von festen Alkalien absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft; sie reducirt Kupferoxydsalze zu Kupferoxydul und Silbersalze zu metallischem Silber. Beim Kochen mit verdünnter Schwefeläure oder auch mit Kalilauge geht Gerbsäure in Gallussäure über. $C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2C_7H_6O_5$. Bei längerem Kochen mit Kalilauge wird aber Tannomelansäure $C_6H_4O_3$ (siehe Oxychinon) gebildet. Bleibt die Kalilösung der Gerbsäure an der Luft stehen, so resultirt Tannoxylsäure $C_7H_6O_5$. Beim Kochen mit Ammoniumsulfit entsteht ein Ammoniakderivat der Gallussäure, die Gallaminsäure (S. 1218). Beim Erhitzen mit fester Arsensäure geht Gerbsäure in Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ über. Wird von Jod ebenso purpurroth gefärbt wie Gallussäure.

Die Gerbsäure wird aus der wässerigen Lösung durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, durch NaCl, KCl, $K.C_2H_3O_2$ . . . gefällt, aber nicht durch KNO_3 oder Na_2SO_4 (STRECKER, *A.* 90, 361). Sie wird durch Leimlösung oder durch frische, thierische Haut niedergeschlagen. Tannin bildet auch mit Alkaloïden, Albuminaten und anderen organischen Körpern unlösliche Verbindungen. Tannin ist eine schwache Säure, die kohlensaure Salze zerlegt, es ist aber schwer, Verbindungen von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Alle Salze sind amorph. Wird durch Bleizucker gefällt; der Niederschlag ist unlöslich in schwacher Essigsäure (Unterschied und Trennung des Tannins von der Gallussäure) (GUYARD, *Bl.* 41, 337). — Die Gerbsäure findet eine ausgedehnte Anwendung in der Medicin; sie wird in der Färberei verwendet, dient zur Darstellung von Gallussäure, Pyrogallol und ist das Rohmaterial für die Fabrikation von Tinte. Als Gerbemittel, d. h. zur Darstellung von Leder, ist sie nicht geeignet.

Salze: SCHIFF, *A.* 175, 168; BÜCHNER, *A.* 53, 361; MULDER, *J.* 1847/48, 523. — $NH_4.C_{14}H_9O_9$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Tanninlösung (B.). — Harzartig. — Trockene Gerbsäure absorbirt 4 Mol. Ammoniakgas (M.). — $Na.C_{14}H_9O_9$ (B.). — $K.C_{14}H_9O_9$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Eingiefsen von alkoholischem Kali in eine alkoholische Tanninlösung (B.). — Krystallinischer Niederschlag, der zu einem erdigen Pulver austrocknet. — $Ba(C_{14}H_9O_9)_2$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $BaCl_2$. — $C_{14}H_9O_9.Ba(OH)$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Eintragen von $BaCO_3$ in eine kochende, wässerige Lösung von Tannin (B.). — Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, pulverig gefällt. — $3Cd.C_{14}H_8O_9 + Cd(C_{14}H_9O_9)_2$ (bei 100°). Niederschlag (SCHIFF, *A.* 104, 327). — $Hg.C_{14}H_8O_9 + Hg(C_{14}H_9O_9)_2$. Hellgelber Niederschlag, der beim Trocknen braun wird. Geht beim Behandeln mit Ammoniak in das Salz $(N_2H_6.Hg)_3.C_{14}H_4O_9$ über (HARFF, *Pharmac. Centralbl.* 1836, 350). — $Hg_2.C_{14}H_8O_9 + Hg_2(C_{14}H_9O_9)_2$. Niederschlag; wird von Ammoniak in $(N_2H_6Hg_2)_3.C_{14}H_4O_9$ übergeführt (HARFF). — $3Pb.C_{14}H_8O_9 + Pb(C_{14}H_9O_9)_2 + 2H_2O$. Durch Fällen von überschüssiger Gerbsäure mit Bleizucker (STRECKER, *A.* 90, 347; PELOUZE, *A.* 10, 152). — $2Pb.C_{14}H_8O_9 + Pb(OH)_2$. Durch Fällen von Tannin mit überschüssigem Bleizucker (STRECKER). — $Pb_3(C_{14}H_7O_9)_2 + 2Pb(OH)_2$. Niederschlag, erhalten durch Kochen von überschüssiger Bleizuckerlösung mit einer verdünnten Tanninlösung (STRECKER; LIEBIG, *A.* 126, 128 und 162). — $(C_{14}H_9O_9)_2Sb(OH)$. Durch Fällen von Tannin mit Brechweinstein (GERLAND, FR., 2, 419). — $Sb_2(C_{14}H_8O_9)(OH)_4 + H_2O$. Durch Fällen von Antimonchlorür mit überschüssiger Tanninlösung (TAMM, *J.* 1871, 939). Unlöslich in Wasser und Salzsäure. — $C_{14}H_8(BiO)_2O_9 + C_{14}H_8O_9.Bi(OH)$ (CAP). —

$Fe(C_{14}H_8O_9)(C_{14}H_9O_9)$ (PELOUZE). — $Fe(C_{14}H_9O_9)_3 + FeO(C_{14}H_9O)$ u. a.: WITTSTEIN, *Berz. Jahresb.* 28, 221. — $Cu_3.C_{14}H_4O_9$ (FLECK; WOLFF, *Fr.* 1, 103; 5, 234). Wird durch Fällen von Tannin mit Kupferacetat erhalten. — Wendet man eine mit Ammoniumcarbonat versetzte Lösung an, so ist der Niederschlag $Cu_2(NH_4)_2.C_{14}H_4O_9 + H_2O$ (PAVESI, ROTONDI, *J.* 1874, 1036).

Pentacetyltannin $C_{24}H_{20}O_{14} = C_{14}H_5(C_2H_3O)_5O_9$. *Darstellung* und Eigenschaften wie bei Pentacetyldigallussäure (SCHIFF, *A.* 170, 72; vgl. BÖTTINGER, *B.* 17, 1504).

Glykotannin $C_{34}H_{28}O_{22}$ (?). In den Galläpfeln kommt zuweilen ein Glykosid des Tannins vor. STRECKER (*A.* 90, 340) drückt die Zusammensetzung desselben durch die Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ aus. Bei der Zersetzung desselben durch verdünnte Schwefelsäure müssen nach der Gleichung: $C_{27}H_{22}O_{17} + 4H_2O = 3C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_9$ — 29,1 % Zucker und 82,5 % Gallussäure gebildet werden. STRECKER erhielt aber nur 15—22 % Glykose, entsprechend der Gleichung $C_{34}H_{28}O_{22} + 4H_2O = 4C_7H_6O_5 + C_6H_{12}O_6$ (SCHIFF, *A.* 170, 74), wonach sich 23 % Glykose und 86 % Gallussäure berechnen. Der Zuckergehalt des Glykotannins ist übrigens ein sehr schwankender. KAWALIER (*J.* 1858, 256) erhielt bei der Zerlegung nur 7 % Zucker und häufig blos ganz geringe Mengen davon. Das gegenwärtig im Handel vorkommende Tannin enthält selten oder gar kein Glykotannin.

Galloflavin $C_{13}H_6O_9$ (?). *Bildung.* Eine Lösung von 50 g Gallussäure in 1 l Wasser und 875 ccm Alkohol (von 95 %) wird auf — 5° bis + 5° gehalten, 135 ccm Kalilauge (von 28 %) zugegeben und 5 Stunden lang Luft eingeleitet (BOHN, GRAEBE, *B.* 20, 2328). Man zerlegt das ausgefällte Salz, bei Luftabschluss, durch HCl. — Grünlichgelbe Blättchen. Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, wenig in Alkohol und Aether, leicht in Anilin. Färbt mit Thonerde oder Chromoxyd gebeizte Zeuge gelb. — $K_2.C_{13}H_4O_9$ (bei 100°). Krystallinisch. Unlöslich in Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Kochendes Wasser scheidet freies Galloflavin ab.

Tetracetylderivat $C_{21}H_{14}O_{13} = C_{13}H_2O_9(C_2H_3O)_4$. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 230° (BOHN, GRAEBE). Sehr löslich in Eisessig und $CHCl_3$, reichlich in heifsem Benzol, weniger in Alkohol und Aether.

Tetrachlortetracetderivat $C_{21}H_{10}Cl_4O_{13} = C_{13}H_2O_9(C_2H_2ClO)_4$. Nadeln. Schmelzp.: 210—212° (B., GR.). Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Eisessig.

3. **Oxyhydrochinoncarbonsäure** $(OH)_3.C_6H_2.CO_2H$. **Trimethyläthersäure** $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO_2H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Aeskuletintrimethyläthersäure $(CH_3O)_3.C_6H_2.C_2H_2.CO_2H$ mit $KMnO_4$ (W. WILL, *B.* 16, 2113). — Schmelzp.: 108—109°.

Triäthyläthersäure $C_{13}H_{18}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Lösung von (je 1 g) α- oder β-Aeskuletintriäthyläthersäure in verdünnter Natronlauge mit (je 7,48 g) $KMnO_4$ auf 60° (W. WILL). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 134°. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Oxyhydrochinontriäthyläther.

4. **Phloroglucincarbonsäure** $(OH)_3.C_6H_2.CO_2H + H_2O = C_6(CO_2H.OH.H.OH.H.OH) + H_2O$. *Bildung.* Bei einige Minuten langem Kochen von Phloroglucin mit einer mäfsig koncentrirten Potaschelösung (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2103; 18, 1323). Man säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Gleicht der Gallussäure. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, völlig in CO_2 und Phloroglucin. In der wässerigen Lösung bewirkt Eisenchlorid eine intensiv blaue Färbung, die bald schmutzigbraun wird. Bräunt sich an der Luft, in Gegenwartvon Kali. Zerfällt, beim Behandeln mit Alkohol und Salzsäure, in CO_2 und Phloroglucindiäthyläther.

Asaronsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben dem zugehörigen Aldehyd $(CH_3O)_3.C_6H_2.CHO$, beim Eintröpfeln einer Lösung von 40 g $KMnO_4$ in 750 ccm Wasser in eine fast kochende Lösung von 10 g Asaron $(CH_3O)_3.C_6H_2.CH:CH.CH_3$ in 450 ccm Wasser (BUTTLEROW, RIZZA, *Ж.* 19, 3). Die filtrirte Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, dann verdunstet und der Rückstand mit Alkohol von 95 % ausgekocht. Das beim Erkalten auskrystallisirende Salz zerlegt man durch HCl. — Nadeln. Schmelzp.: 144°; Siedep.: 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn. Beim Erhitzen mit HJ wird CH_3J abgespalten. Beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) auf 150° entstehen CO_2, CH_3Cl und ein Körper $C_{12}H_8O_4$ (?), der in Nadeln krystallisirt, sich in Vitriolöl mit blauer Farbe löst und in wässeriger Lösung von Eisenchlorid schwarz gefärbt wird. Beim Glühen von Asaronsäure mit Kalkhydrat tritt Spaltung in CO_2 und den Trimethyläther $C_6H_3(OCH_3)_3$ ein, der bei 245—247° siedet.

2. Säuren $C_8H_8O_5$.

1. **Normekoninsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CH_2.OH).CO_2H(CO_2H : CH_2 : OH : OH = 1 : 6 : 2 : 3)$. Es sind nur Alkylderivate dieser Säure bekannt.

Mekoninsäure $C_{10}H_{12}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2.(CH_2.OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Mekonin (s. u.) in Barytwasser (HESSERT, *B.* 11, 240). — Die freie Säure existirt nicht, sondern zerfällt, aus ihren Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Anhydrid. — $Ba(C_{10}H_{11}O_5)_2$ (bei 100°). Gummiartig, leicht löslich in Wasser. Wird nicht durch CO_2 zersetzt (H.). Feine, seideglänzende Nädelchen (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 373). — Das Kupfer- und Silbersalz werden durch Fällung erhalten. Sie geben beim Erhitzen Mekonin ab.

Anhydrid (Mekonin) $(CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$. *Vorkommen.* Im Opium (COUERBE, *A.* 5, 180). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Narkotin mit Salpetersäure, neben anderen Körpern (ANDERSON, *A.* 86, 191). Bei der Reduktion von Opiansäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2H$ mit Natriumamalgam (oder mit Zn und H_2SO_4) (MATTHIESSEN, FOSTER, *J.* 1863, 446). Bei der Reduktion einer ätherischen Lösung des Chlorides der Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5$ mit Zink und Salzsäure (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 371). — *Darstellung.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Opiumalkaloïde, aus welcher das Narceïn auskrystallisirt ist, wird mit Aether geschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann aus Wasser umkrystallisirt (ANDERSON, *A.* 98, 44). — Glänzende Nadeln; sublimirbar. Löslich in 700 Thln. Wasser von 15,5° und in 22 Thln. bei Siedehitze. Löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 102—102,5°; 110° (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 351). Inaktiv. Verliert beim Behandeln mit HCl oder HJ eine Methylgruppe. Verbindet sich mit organischen Säuren. Geht, mit Alkalien in Berührung, in Mekoninsäure über. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Normekoninmethyläther und dann Protokatechusäure (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 810). Geht durch Erwärmen mit MnO_2 und verdünnter Schwefelsäure glatt in Opiansäure über. Beim Erhitzen mit KCN auf 180° entsteht Normekoninmethyläther. — Stearinsaures Mekonin $C_{46}H_{78}O_6$ (?). *Bildung.* Aus Mekonin und Stearinsäure bei 200°. $C_{10}H_{10}O_4 + 2C_{18}H_{36}O_2 = C_{46}H_{78}O_6 + 2H_2O$. — Fest, leicht schmelzbar.

Chlormekonin $C_{10}H_9ClO_4$. *Darstellung.* Durch Einleiten von Chlor in eine kalte, wässerige Lösung von Mekonin (ANDERSON, *A.* 98, 47). — Nadeln, kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 175°. Sublimirt unzersetzt.

Brommekonin $C_{10}H_9BrO_4$. Nadeln. Schmelzp.: 167° (ANDERSON, *A.* 98, 48); 176 bis 177° (SALOMON, *B.* 20, 888).

Jodmekonin $C_{10}H_9JO_4$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer wässerigen Mekoninlösung mit Chlorjod. — Nadeln. Schmelzp.: 112° (ANDERSON).

Nitromekonin $C_{10}H_9(NO_2)O_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Mekonin mit koncentrirter Salpetersäure (ANDERSON, *A.* 98, 46). — Nadeln. Schmelzp.: 160° (A.). Wenig löslich in kochendem Wasser, viel leichter in siedendem Alkohol. Löst sich in kochenden Alkalien, wahrscheinlich unter Bildung von Nitromekoninsäure.

Amidomekonin $C_{10}H_9(NH_2)O_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitromekonin mit Eisenfeile und Essigsäure (von 50%) (SALOMON, *B.* 20, 887). — Schmelzp.: 171°. Sehr schwer löslich in kaltem Benzol.

Normekoninmethyläther $C_9H_8O_4 = CH_3O.C_6H_2(OH)\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Mekonin mit koncentrirter Salz- oder Jodwasserstoffsäure auf 100° (MATTHIESSEN, FOSTER, *J.* 1867, 519). $C_{10}H_{10}O_4 + HCl = CH_3Cl + C_9H_8O_4$. Beim Schmelzen von Mekonin oder Narkotin mit Aetzkali (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 810). Beim Erhitzen von Mekonin mit KCN auf 180° (BOWMAN, *B.* 20, 890). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 125° (B. W.). Leicht löslich in heifsem Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Leicht löslich in heifsem Benzol und in Kalilauge; in NH_3 und in Soda nicht mehr als in Wasser. Reducirt Silbersalze in der Kälte. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Geht, beim Schmelzen mit Kali, in Protokatechusäure über. — $Ca(C_9H_7O_4)_2$. Niederschlag (BOWMAN). — $Ba.\bar{A}_2$. Niederschlag (B.).

Mekonoiosin $C_8H_{10}O_2$. *Vorkommen.* Im Opium (T. und H. SMITH, *J.* 1878, 957). Findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Mekonins. — Krystalle. Schmelzp.: 88°. Löslich in 27 Thln. kaltem Wasser, äufserst leicht in heifsem.

2. **Säure** $(OH)_2.C_6H_2(CH_2.OH).CO_2H$ $(CO_2H : CH_2 : OH : OH = 1 : 2 : 3 : 4)$.

Pseudomekonin (Dioxymethylphtalid) $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitrosohemipinimidin mit verdünnter Natronlauge (SALOMON, *B.* 20, 884). $(CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle N(NO) = C_{10}H_{10}O_4 + N_2$. Beim Kochen von Hemi-

pinsäureanhydrid $(CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CO \atop CO}\rangle O$ mit Zinkstaub und Eisessig (SALOMON). — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Hemipinimid mit $1^3/_4$ Thln. Sn und konc. HCl bis zur Lösung, entfernt das gelöste Zinn durch Zink und giebt zur filtrirten Lösung 0,36 Thle. $NaNO_2$. Man säuert dann mit HCl an, filtrirt den gebildeten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und erwärmt ihn schwach mit Wasser und etwas Natronlauge. Die alkalische Lösung wird durch HCl gefällt. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 123 bis 124°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und in heifser, verdünnter Natronlauge. Wird durch Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure nicht verändert. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 150° entstehen Nitropseudomekonin und Nitrohemipinsäure. Wird durch Schmelzen mit KCN nicht verändert.

Brompseudomekonin $C_{10}H_9BrO_4$. *Bildung.* Aus Pseudomekonin und Brom, in der Kälte (SALOMON, *B.* 20, 887). — Flockige Masse. Schmelzp.: 141—142°.

Nitropseudomekonin $C_{10}H_9(NO_2)O_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Mekonin mit rauchender Salpetersäure (SALOMON, *B.* 20, 886). — Gelbliche Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 166°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, verdünntem Alkohol.

Amidopseudomekonin $C_{10}H_9(NO_2)O_4$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Nitropseudomekonin mit Eisenfeile und Essigsäure (von 50 %) (SALOMON, *B.* 20, 887). — Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in kaltem Benzol, in HCl.

3. **Dioxymandelmethylenäthersäure** $C_9H_8O_5 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Piperonalcyanhydrin $CH_2.O_2.C_6H_3.CHO.CNH$ mit Alkohol und Salzsäure (LORENZ, *B.* 14, 793). — Körnige Krystalle. Schmelzp.: 152—153°. Löslich in Wasser und Aether. Sehr leicht zersetzbar; die wässerige Lösung scheidet beim Kochen ein Harz aus. Löst sich in Vitriolöl mit violetter Farbe. Starke Säure.

4. **Oxydehydracetsäure.** *Bildung.* Bei 14tägigem Erhitzen von Bromdehydracetsäure mit überschüssigem, koncentrirtem, alkoholischem Kali bei 35—40° (PERKIN, *Soc.* 51, 491). Man fällt die gebildete Säure durch H_2SO_4 und entfernt aus dem Niederschlage, durch $CHCl_3$, beigemengte Bromdehydracetsäure. — Mikroskopische Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter Zersetzung bei 250 bis 255°. Fast unlöslich in $CHCl_3$, Ligroïn, Benzol und kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Sublimirt unter geringer Zersetzung. — $Ag_2.C_8H_6O_5$. Hellgelber, amorpher Niederschlag, gebildet durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$.

Acetat $C_{10}H_{10}O_6 = C_8H_7O_5(C_2H_3O)$. *Bildung.* Durch Kochen von Oxydehydracetsäure mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* 51, 492). — Krystallinisch. Schmelzp.: 165 bis 167°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, weniger in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Aether. Wird durch Kochen mit Wasser verseift. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

3. Säuren $C_9H_{10}O_5$.

1. **Trioxyphenylpropiontriäthyläthersäure** $C_{15}H_{22}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von α- oder β-Aeskuletintriäthyläthersäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.C_2H_2.CO_2H$ mit Natriumamalgam, in alkalischer Lösung (W. WILL, *B.* 16, 2111). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 77°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

2. Die **Salicylglycidsäure** $OH.C_6H_4.\overbrace{CH.CH}^{O}.CO_2H$ (S. 1178) kann als das Anhydrid einer Säure $OH.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).CO_2H$ betrachtet werden.

3. Die **Oxyhydrocumarilsäure** $OH.\overbrace{C_6H_3.CH_2.CH}^{O}.CO_2H$ (S. 1141) ist als das Anhydrid einer Säure $C_9H_{10}O_5$ zu betrachten.

4. Hydroplumeriasäure $C_{10}H_{12}O_5$.

Bildung. Bei anhaltendem Behandeln von Plumeriasäure $C_{10}H_{10}O_5$ mit Natriumamalgam bei 100° (OUDEMANS, *A.* 181, 171). — Syrupartig; trocknet zum Firniss ein, der langsam krystallinisch wird. Wird oberhalb 100° zähe und ist bei 120° ganz flüssig. Löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in kaltem Wasser.

5. Säuren $C_{11}H_{14}O_5$.

Oxypiperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_5 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln einer wässerigen Lösung von Piperoketonsäure $CH_2.O_2.C_6H_3$.

$CH_2.CO.C_2H_4.CO_2H$ mit (dem Zehnfachen der theoretischen Menge) Natriumamalgam auf dem Wasserbade (WEINSTEIN, *A.* 227, 38). Man säuert die auf 0° abgekühlte Lösung mit HCl schwach an, löst die gefällte Säure in Aether und fällt mit dem gleichen Vol. Ligroïn. — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 95°. Beträchtlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Stehen im Exiccator allmählich in das Anhydrid über; leicht und vollständig erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit 20 Thln. Wasser. — $Ba.\bar{A}_2$. Amorphe, glasige Masse. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid (Piperhydrolakton) $C_{12}H_{12}O_4$. Bleibt bei —15° flüssig (WEINSTEIN, *A.* 227, 38). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in CS_2 und Ligroïn.

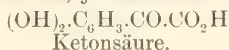
Tetrabromoxypiperhydronsäure $C_{12}H_{10}Br_4O_5 = CH_2\langle{O \atop O}\rangle C_6H_2Br.CHBr.CH(OH).CHBr.CHBr.CO_2H$ oder $CH_2.O_2.C_6H_2Br.CHBr.CHBr.CH(OH).CHBr.CO_2H$. *Bildung.* Das Natriumsalz entsteht beim aufeinander folgenden Behandeln von Piperinsäure mit Brom und Soda (FITTIG, MIELCK, *A.* 152, 52; 172, 152). $C_{12}H_{10}O_4 + 6Br + H_2O = C_{12}H_{10}Br_4O_5 + 2HBr$. — *Darstellung.* Man vertheilt 8 g Piperinsäure in 150 ccm Wasser, setzt 25 g Brom, gelöst in 50 g Aether, hinzu, schüttelt um und giebt 350 ccm einer bei 10° gesättigten Sodalösung hinzu. Das ausgefällte Natriumsalz wird mit Aether gewaschen, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Es wird durch Salzsäure, in der Kälte, zerlegt. — Kleine Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei 155°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Wird von Sodalösung in der Kälte langsam, beim Kochen rasch zersetzt unter Bildung von Dibromoxypiperinid und zuletzt von Monobrompiperonal $C_8H_5BrO_3$. — $Na.C_{12}H_9Br_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol), Blättchen (aus heifsem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in heifsem Alkohol. Schmelzp.: 127°. — $Ca(C_{12}H_9Br_4O_5)_2 + 2H_2O$. Niederschlag, aus kleinen Blättchen bestehend. — $Ba(C_{12}H_9Br_4O_5)_2 + 3H_2O$. Aehnelt dem Calciumsalz; in Wasser nur noch schwerer löslich.

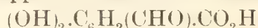
Dibromoxypiperinid $C_{12}H_8Br_2O_5 = CH_2.O_2.C_6H_2Br.C_4H_3(OH)Br\langle{O \atop CO}$. *Darstellung.* In eine siedende Lösung von 30 g krystallisirter Soda in 600 g Wasser werden 12 g tetrabromoxypiperhydronsaures Natrium geschüttet, die Lösung stark geschüttelt und in ein stark abgekühltes Gefäfs gegossen. Man filtrirt vom Brompiperonal ab, säuert das Filtrat mit H_2SO_4 an und filtrirt rasch. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 181—182,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Indifferent. Zerfällt, beim Erwärmen mit Soda oder mit verdünnter Natronlauge, unter Bildung von Brompiperonal.

B. Säuren $C_nH_{2n-10}O_5$.

Diese Säuren können eine oder zwei Carboxylgruppen enthalten und sind demnach einbasisch- oder zweibasisch-mehratomige Säuren u. s. w.

Die einbasisch-dreiatomigen Säuren können als Keton- oder Aldehydsäuren unterschieden werden, je nachdem in ihnen die Gruppe CO oder COH enthalten ist.


$(OH)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$
Ketonsäure.

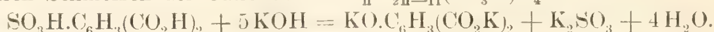

$(OH)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H$
Aldehydsäure.

Die zweibasisch-dreiatomigen Säuren zerfallen in Phenol- und Alkoholsäuren, je nach der Vertheilung der Hydroxylgruppen im aromatischen Kerne oder in der Seitenkette.

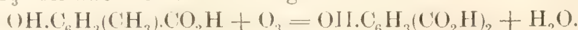
Die Phenolsäuren entstehen aus den zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$, wie die Phenolsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ aus den Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$. Man erhält sie also durch Behandeln der Amidosäuren $C_nH_{2n-11}(NH_2)O_4$ mit salpetriger Säure:


$$NH_2.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O = OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + NH_3.$$

Ferner durch Schmelzen der Sulfonsäuren $C_nH_{2n-11}(SO_3H)O_4$ mit Kali:


$$SO_3H.C_6H_3(CO_2H)_2 + 5KOH = KO.C_6H_3(CO_2K)_2 + K_2SO_3 + 4H_2O.$$

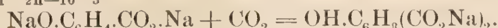
Dieselben Säuren entstehen auch durch Oxydation (Schmelzen mit Kali) der Phenolsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ mit zwei kohlenstoffhaltigen Seitenketten:


$$OH.C_6H_3(CH_3).CO_2H + O_3 = OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O.$$

Ferner durch Oxydation (Schmelzen mit Kali) der Phenole $C_nH_{2n-6}O$ mit 2 Seitenketten:


$$OH.C_6H_3(CH_3)_2 + O_6 = OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + 2H_2O.$$

Das Dinatriumsalz der Salicylsäure nimmt bei 380° CO_2 auf und liefert das Salz einer Phenolsäure $C_nH_{2n-10}O_5$:



$$NaO.C_6H_4.CO_2.Na + CO_2 = OH.C_6H_3(CO_2Na)_2.$$

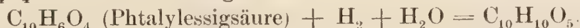
Sehr bemerkenswerth ist die Bildung der m-Oxyuvitinsäure durch Behandeln von Natriumacetessigester mit Chloroform u. s. w. Es liegt hier einer der seltenen Fälle vor, wo aus einer Verbindung der Fettreihe, durch eine glatte Reaktion, ein Körper aus der aromatischen Reihe entsteht.

Die Phenolsäuren sind fest, meist wenig löslich in Wasser und zerfallen bei der trocknen Destillation in CO_2 und ein Phenol oder seltener in CO_2 und eine Phenolsäure $C_nH_{2n-8}O_3$. Beim Glühen mit Kalk ist natürlich die Spaltung in CO_2 und ein Phenol vollkommen. Auch durch Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 220° können die Phenolsäuren in CO_2 und ein Phenol gespalten werden. Doch ist dazu erforderlich, dass sich die Hydroxylgruppe zu einem der Carboxyle in der o- oder p-Stellung befindet. Phenolsäuren, in denen das Hydroxyl zu einem der Carboxyle in der m-Stellung sich befindet, sind viel beständiger und geben, unter diesen Verhältnissen, kein CO_2 ab (JACOBSEN, *B.* 14, 2114).

Die (a-)Oxyphtalsäure ($CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 2 : 4$) bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° unverändert. Während die meisten Oxysäuren nicht unzersetzt flüchtig sind, lässt sich die (s-)Oxyisophtalsäure ($CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 3 : 5$) fast unzersetzt sublimiren. In diesen beiden Säuren ist das Hydroxyl zu der einen Carboxylgruppe in der m-Stellung. — Dagegen zerfällt die (a-)Oxyisophtalsäure ($CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 3 : 4$), durch Salzsäure bei 200°, in CO_2 und Phenol. Die homologen Oxyuvitinsäuren ($CO_2H : OH : CO_2H : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 5$ und $CO_2H : CO_2H : OH : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 5$) zerfallen, bei gleicher Behandlung, in CO_2 und p-, resp. o-Kresol. In der Oxyterephtalsäure ($CO_2H : OH : CO_2H = 1 : 2 : 4$) ist die eine Carboxylgruppe zum Hydroxyl in der o-Stellung, während die andere Carboxylgruppe eine m-Stellung einnimmt. Demgemäfs wird durch Salzsäure nur das eine Carboxyl abgespalten, und die Zersetzung bleibt bei der Bildung von CO_2 und m-Oxybenzoësäure stehen.

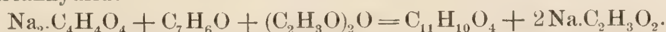
Diejenigen Phenolsäuren, welche das Hydroxyl neben einer Carboxylgruppe enthalten, demnach als o-Oxysäuren aufzufassen sind, geben mit Eisenchlorid eine intensivrothe Färbung.

Die zweibasischen Alkoholsäuren entstehen beim Behandeln der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-14}O_4$ mit Natriumamalgam:



$$C_{10}H_6O_4 \text{ (Phtalylessigsäure) } + H_2 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5.$$

Eine andere Bildungsweise (der Anhydride) dieser Säuren beruht auf der Einwirkung der Natriumsalze der zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ auf Bittermandelöl, in Gegenwart von Essigsäureanhydrid:



$$Na_2.C_4H_4O_4 + C_7H_6O + (C_2H_3O)_2O = C_{11}H_{10}O_4 + 2Na.C_2H_3O_2.$$

Beide Reihen von Säuren existiren nicht im freien Zustande. Die Säuren, welche sich nach der ersten Reaktion bilden, sind Derivate der Phtalsäure, einer o-Verbindung, und daher ist ihr leichtes Zerfallen in Wasser und Anhydrid leicht erklärlich. Aber auch die Alkoholsäuren, welche aus den zweibasischen Fettsäuren $C_nH_{2n-2}O_4$ gebildet werden, wandeln sich, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Anhydride um, die sich übrigens wie einbasische Säuren verhalten.

1. Säuren $C_8H_6O_5$.

1. o-(v-)**Oxyphtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 2 : 3$). *Bildung.* Beim Schmelzen der zugehörigen Methyläthersäure mit Kali (JACOBSEN, *B.* 16, 1965). Man neutralisirt die Schmelze mit HCl, dampft stark ein, übersättigt mit HCl und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Beim Schmelzen von o-Sulfophtalsäure mit Kali (STOKES, *Am.* 6, 282). Durch Behandeln von v-Amidophtalsäure mit salpetriger Säure (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 18, 167; 20, 937). — Kurze, derbe Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen unter Anhydridbildung. Löst sich bei 17° in 5 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt. Zerfällt in der Hitze sehr leicht in CO_2 und Phenol. Verhält sich gegen Resorcin ähnlich wie m-Oxyphtalsäure. — $K.C_8H_5O_5$. Nadeln (B., S., *B.* 20, 937). — Das in Wasser sehr leicht lösliche Baryumsalz ist undeutlich krystallinisch. — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser (STOKES).

Anhydrid $C_8H_4O_4 = OH.C_6H_3(CO)_2O$. Schmelzp.: 145—148° (J.).

Methyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation der (v-)m-Oxy-o-Toluylmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit $KMnO_4$, in schwach-

alkalischer Lösung (JACOBSEN). — Mikroskopische Prismen. Schmilzt bei 160° unter angehender Anhydridbildung. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (Trennung von der weniger löslichen (v-)m-Oxy-o-Toluylmethyläthersäure. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. — Das Ammoniaksalz wird durch $BaCl_2$, $AgNO_3$ und Bleizucker, aber nicht durch $CuSO_4$ gefällt.

Anhydrid $C_9H_6O_4 = CH_3O.C_6H_3(CO)_2O$. Strahlig-krystallinische Masse. Schmelzp.: 87° (J.). Sublimirt in Nadeln.

Juglonsäure $C_8H_4N_2O_9 = OH.C_6H(NO_2)_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 6—10stündigem Kochen von 10 g Juglon mit 200 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* 18, 210). Man lässt erkalten und schüttelt die filtrirte Lösung wiederholt mit Aether aus, oder man neutralisirt die saure Lösung nahezu mit K_2CO_3, wobei saures juglonsaures Kalium auskrystallisirt. Beim Kochen von v-Oxyphtalsäure mit verdünnter HNO_3 (B., S., *B.* 19, 168). — Scheidet sich aus der Lösung in Aether syrupförmig ab. Kleine Kryställchen (aus Ligroïn). Schwer löslich in Ligroïn. Ungemein löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — $(NH_4)_2.C_8H_2N_2O_9$. Rothgelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — $K.C_8H_3N_2O_9 + H_2O$. Krystallisirt unverändert aus verdünnter H_2SO_4 (1 : 5).

2. m-(a-)**Oxyphtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 2 : 4$). *Bildung.* Aus (a-)Amidophtalsäure und salpetriger Säure (BAEYER, *B.* 10, 1079; vgl. MILLER, *B.* 11, 1192; *A.* 208, 237). Beim Behandeln von (m-)α-Methoxylphtalsäure mit HCl (SCHALL, *B.* 12, 833). Beim Schmelzen von (a-)o-Xylenol $(CH_3)_2.C_6H_3(OH)$ mit Kali (?) (JACOBSEN, *B.* 11, 381). m- und p-Sulfamin-o-Toluylsäure werden von $KMnO_4$ in eine Sulfaminphtalsäure $(SO_2.NH_2).C_6H_3(CO_2H)_2$ übergeführt, die beim Schmelzen mit Kali Oxyphtalsäure liefert (JACOBSEN, *B.* 14, 42). Bei $2\frac{1}{2}$stündigem Erhitzen von a-sulfophtalsaurem Natrium mit $2\frac{1}{2}$ Thln. Natron auf 175° (GRAEBE, *B.* 18, 1130; RÉE, *A.* 233, 232). — *Darstellung.* Man löst je 10 g α-Amidophtalsäureäthylester in 400 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), giebt langsam je 5 g Natriumnitrit (mit 25% N_2O_3) hinzu und erwärmt zuletzt bis 100°. Der abgeschiedene Oxyphtalsäureester wird durch sehr koncentrirte Kalilauge verseift, die Lösung durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. Man zieht die in Freiheit gesetzte Säure durch Aether aus und reinigt sie durch Ueberführung in das Anhydrid (BAEYER). — Kurze, zu großen Rosetten vereinigte Spieſse (aus Wasser). Schmilzt unter Anhydridbildung bei 181° (M.). 1 Thl. Säure löst sich in 32,4 Thln. Wasser von 10° (B.), sehr leicht in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Aether. Fast unlöslich in Kohlenwasserstoffen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) auf 180°, in CO_2 und m-Oxybenzoësäure (RÉE, *A.* 233, 234). Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothgelbe Färbung. Wird von Natriumamalgam leicht reducirt. Erhitzt man die Säure mit etwas reinem Resorcin kurze Zeit auf 200°, so entsteht eine gelbrothe Schmelze von Oxyfluoresceïn, die sich wenig in Wasser mit grüngelber Fluorescenz löst. Die Lösung der Schmelze in Kali ist dunkelgelbroth und giebt mit Säuren einen gelben Niederschlag. (Empfindliche, charakteristische Reaktion.) — Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag. — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Kleine Nadeln, etwas löslich in Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_4O_5(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (RÉE, *A.* 233, 233). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_8H_4O_4 = OH.C_6H_3(C_2O_2)O$. *Darstellung.* Man erhitzt die Säure, im Kohlensäurestrome, auf 200—210° (BAEYER). — Sublimirt unzersetzt in federartig vereinigten Nadeln. Schmelzp.: 165—166°. Löst sich in kaltem Wasser langsam, in heiſsem sofort unter Bildung von Oxyphtalsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Beim Erhitzen mit Phenol und Vitriolöl auf 115° entsteht ein Oxyphtaleïn, das sich in Alkalien mit rother Farbe löst.

Methyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von p-Oxy-o-Toluylmethyläthersäure $CH_3O.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung (SCHALL, *B.* 12, 829). — Nadeln. Schmelzp.: 138—144°, unter Anhydridbildung. Leicht löslich in Alkohol und Aether und sehr leicht in Wasser; unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Die ammoniakalische Lösung der Säure wird durch $BaCl_2$, $AgNO_3$ und Bleiacetat, aber nicht durch $CuSO_4$ gefällt. — $Ag_2.C_9H_6O_5$. Käsiger Niederschlag.

Anhydrid $C_9H_6O_4$. Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 93° (SCHALL).

3. (v-)**Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + H_2O$ ($CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 3 : 2$). *Bildung.* Beim Schmelzen von (v-)m-Aldehydosalicylsäure $C_8H_6O_4$ (TIEMANN, REIMER, *B.* 10, 1570) oder von (v-)Sulfaminisophtalsäure (S. 1171) (JACOBSEN, *B.* 11, 902) mit

Kali. Entsteht, neben viel (a-)Oxyisophtalsäure, aus Phenol, CCl_4 und Kali (HASSE, *B.* 10, 2194). Bei der Oxydation von α-Naphtolacetat mit CrO_3 und Essigsäure (MILLER, *A.* 208, 247). Der Aethylester entsteht beim Behandeln von (v-)Amidophtalsäureester mit salpetriger Säure (MILLER). — Lange, haarfeine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 239° und wasserfrei bei 243—244° (T., R.). Löslich in 35—40 Thln. Wasser bei 100° und in 700 Thln. bei 24° (T., R.). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in $CHCl_3$. Zerfällt beim Erhitzen zum gröfseren Theile in CO_2 und Salicylsäure. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen der Säure fluoresciren blauviolett; die Fluorescenz verschwindet durch überschüssiges Alkali. — Das schwer lösliche Baryumsalz bildet einen körnig-krystallinischen Niederschlag (charakteristisch). — $Ag_2.\bar{A}$. Mikroskopische Blättchen (MILLER). Ist in siedendem Wasser fast unlöslich, das saure Salz darin leicht löslich.

Oxyisophtalmethyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von o-Homosalicylmethyläthersäure $CH_3O.C_7H_6.CO_2H$ mit Chamäleonlösung (SCHALL, *B.* 11, 828). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Bräunung und Sublimation bei 216—218°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, leicht in Aether. Wird von Salzsäure bei 110° in CH_3Cl und (v-)Oxyisophtalsäure zerlegt.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_8H_4O_5(C_2H_5)_2$. Nicht destillirbares Oel (MILLER).

4. (a-)**Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CO_2H : OH = 1 : 3 : 4$). *Bildung.* Entsteht, neben viel Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_4$, beim Ueberleiten von CO_2 über Dinatriumsalicylat $C_7H_4O_3.Na_2$ bei 370—380° (OST, *J. pr.* [2] 14, 99). $C_7H_6O_3 + CO_2 = C_7H_6O_5$. Ebenso beim Erhitzen von p-oxybenzoësauren Alkalien im Kohlensäurestrome, aber nicht aus m-oxybenzoësauren Alkalien, weil nur die p-Oxybenzoësäure, in höherer Temperatur, in Salicylsäure übergeht (KUPFERBERG, *J. pr.* [2] 16, 428). Bei der Oxydation von (a-)m-Aldehydosalicylsäure $OH.C_6H_3(CHO).CO_2H$ oder von m-Aldehydo-p-Oxybenzoësäure $C_8H_6O_4$ durch $KMnO_4$ oder durch Schmelzen mit Kali (TIEMANN, REIMER, *B.* 10, 1571). Durch Schmelzen von (a-)m-Xylenol (JACOBSEN, *B.* 11, 377), (a-)m-Xylolsulfonsäure (JACOBSEN; REMSEN, *B.* 11, 580), Sulfaminisophtalsäure ($CO_2H : CO_2H : SO_2.NH_2 = 1 : 3 : 4$) (REMSEN, ILES, *Am.* 1, 131) oder von Benzoësäure (BARTH, SCHREDER, *M.* 3, 803) mit Kali. Beim Erhitzen von Salicylsäure mit Chlorkohlenstoff CCl_4 und Natron auf 120—130° entsteht (a-)Oxyisophtalsäure, neben wenig (v-)Oxyisophtalsäure (HASSE, *B.* 10, 2195). — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 3 Mol. Phenolnatrium und 1 Mol. Phenolkalium im Kohlensäurestrome anfangs auf 120—160° und zuletzt 2 Stunden lang bei 300—320° (OST, *J. pr.* [2] 15, 305). Die gebildete Säure wird wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. — Lange Nadeln (aus Wasser), die Zwillinge bilden, meist sind die Nadeln unter einem Winkel von 60° geneigt. Schmelzp.: 305—306° (SCHALL, *B.* 12, 833) 1 Thl. Säure löst sich in 5000 Thln. Wasser von 10° (OST), in 3000 Thln. bei 24° (TIEMANN, REIMER), in 158,5 Thln. von 100° (O.); bei 100° in 145 Thln. (T., R.), in 155—160 Thln. (JACOBSEN). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Aether, unlöslich in Chloroform (Trennung von Oxytrimesinsäure). Die wässerige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Phenol und Salicylsäure. Wird beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200° in CO_2 und Phenol gespalten. Wird von Brom in der Kälte nicht angegriffen; in der Wärme tritt aber, durch Bromwasser, Spaltung in CO_2 und Tribromphenol ein. Das Dinatriumsalz zerfällt bei 250° in Trinatriumsalz, CO_2 und Phenol (OST, *J. pr.* [2] 15, 305). $3C_8H_4Na_2O_5 = 2C_8H_3Na_3O_5 + 2CO_2 + C_6H_6O$. Beim Erhitzen von Di- oder Trikaliumsalz, im Wasserstoffstrome auf 180—230°, wird viel p-Oxybenzoësäure gebildet (OST). $C_8H_4K_2O_5 = C_7H_4K_2O_3 + CO_2$.

Salze: OST, *J. pr.* [2] 14, 105. — $Na_2.C_8H_4O_5 + 2H_2O$. Lange, flache Nadeln. — $Ca.C_8H_4O_5$ (getrocknet). Sehr kleine Nadeln, leicht löslich in Wasser (ILES, REMSEN). — $Ca_3(C_8H_3O_5)_2 + 5H_2O$. Kleine Warzen; schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A}$. Nadeln (I., R.). Leicht löslich in Wasser. — $Cd.\bar{A} + 5^1/_2 H_2O$. Kurze Nadeln (I., R.). — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher, schleimiger Niederschlag. — $Ag.C_8H_5O_5$. *Darstellung.* Durch Fällen der freien Säuren mit $AgNO_3$. — Feine Nadeln; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem (O.). Nach R. und I. wird auf diese Weise nur das neutrale Salz erhalten. Das saure Salz erhält man durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit Essigsäure und überschüssigem Silbernitrat.

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_4O_5(CH_3)_2$. Grofse, flache Nadeln. Schmelzp.: 96° (JACOBSEN, *B.* 11, 378).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_8H_4O_5(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (OST). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 52°. Etwas löslich in Soda, leicht in Natron.

Amid $C_8H_8N_2O_3 = OH.C_6H_3(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Aus den Estern und alkoholischem Ammoniak (JACOBSEN). — Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 250°. Fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heifsem Alkohol.

(a-)**Oxyisophtalmethyläthersäure** $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von (a-)m-Xylenolmethyläther (JACOBSEN, *B.* 11, 898) oder von p-Homosalicylmethyläthersäure ($CO_2H : OCH_3 : CH_3 = 1:2:5$) (SCHALL, *B.* 12, 828) mit Chamäleonlösung. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 245° (J.), 261° (SCH.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, in Aether nicht leicht löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine braungelbe, flockige Fällung. — Das Kupfersalz ist ein blaugrüner, in heifsem Wasser unlöslicher Niederschlag. Das Silbersalz ist ein käsiger Niederschlag, der aus heifsem Wasser in Nadeln krystallisirt (SCH.).

5. (s-)**Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + 2H_2O$ ($CO_2H : CO_2H : OH = 1:3:5$). *Bildung.* Durch Schmelzen von (s-)Sulfoisophtalsäure mit (10 Thln.) Kali (HEINE, *B.* 13, 494) oder von Rufigallussäure mit (6 Thln.) KOH (SCHREDER, *M.* 1, 437). Beim Behandeln von (s-)Amidoisophtalsäure mit salpetriger Säure (B. BEYER, *J. pr.* [2] 25, 515). — Nadeln. Schmelzp.: 284—285° (H.), 288° (kor.) (LÖNNIES, *B.* 13, 705). Löslich in 3280 Thln. Wasser von 5° (LÖNNIES); bei 5° in 3580 Thln., bei 15° in 1720 Thln., bei 99° in 5,4 Thln. Wasser (BEYER). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Sublimirt fast unzersetzt in Nadeln. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbe oder gelbbraune Färbung. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Phenol. — $Ba.C_8H_4O_5 + 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Ist, einmal krystallisirt, sehr schwer löslich in Wasser (SCH.).

Das in kleinen Prismen krystallisirende Zinksalz scheidet sich langsam aus, ist aber, einmal ausgefällt, fast unlöslich in Wasser (L.). — $Cu_3(C_8H_3O_5)_2 + 4H_2O$. Grünes, unlösliches Krystallpulver (SCH.). — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser (H.).

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_4O_5(CH_3)_2$. Feine Nadeln. Schmelzp.: 159—160° (HEINE).

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_8H_4O_5(C_2H_5)_2$. Monokline Prismen. Schmelzp.: 103° (H.).

6. **Oxyterephtalsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CO_2H : OH = 1:4:3$). *Bildung.* Beim Behandeln von Amidoterephtalsäure mit salpetriger Säure (BURKHARDT, *B.* 10, 145). Beim Schmelzen mit Kali von Bromterephtalsäure (FISCHLI, *B.* 12, 621), p-Xylenol, Carvakrol, Thymol (JACOBSEN, *B.* 11, 570), m-Oxy-p-Toluylsäure (HALL, REMSEN, *B.* 12, 1433) und von Rufigallussäure (SCHREDER, *M.* 1, 439). — *Darstellung.* Man löst Amidoterephtalsäure in Natronlauge, säuert mit H_2SO_4 an, giebt die theoretische Menge Kaliumnitrit hinzu und kocht (BURKHARDT). — Pulver, schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Sublimirt zum Theil unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive violettrothe Färbung. Spaltet sich bei der Destillation mit Sand in CO_2 und Phenol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure, in CO_2 und m-Oxybenzoësäure (BURKHARDT), während beim Schmelzen mit viel Natron wesentlich Salicylsäure und nur wenig m-Oxybenzoësäure gebildet wird (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1260).

Salze und Ester: BURKHARDT. — $Ba.C_8H_4O_5 + 3^1/_2H_2O$. Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser. Verliert im Exsiccator $1^1/_2H_2O$. — $Ag_2.C_8H_4O_5$. Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Dimethylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_8H_4O_5(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 94°. Die wässerige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettblau. Leicht löslich in Alkalien.

Acetyldimethylester $C_{12}H_{12}O_6 = C_2H_3O_2.C_6H_3(CO_2.CH_3)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen des Dimethylesters mit Acetylchlorid. — Blumenkohlähnliche Drusen. Schmelzp.: 76°. Unlöslich in Natronlauge.

Oxyterephtalmethyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von m-Homosalicylmethyläthersäure $C_6H_3(OCH_3)(CH_3)(CO_2H)$ mit Chamäleonlösung (SCHALL, *B.* 12, 828). Bei der Oxydation von Thymomethyläther mit verdünnter Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI, *J.* 1879, 519). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 277—279°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heifsem Wasser und in Aether. Das Ammoniaksalz wird durch $BaCl_2$ nicht gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160°, in CH_3Cl und Oxyterephtalsäure.

Oxyterephtaläthyläthersäure $C_{10}H_{10}O_5 = C_2H_5O.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Thymoläthyläther mit verdünnter Salpetersäure (PATERNÒ, CANZONERI). — Schmelzp.: 253—254°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem, kaum löslich in Aether und Benzol, etwas besser in Alkohol.

Dinitrooxyterephtalsäure $C_8H_4N_2O_9 = OH.C_6H(NO_2)_2(CO_2H)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln von 2 Thln. Oxyterephtalsäure mit 15 Thln. rauchender (nicht rother) Salpetersäure und 22,5 Thln. Pyroschwefelsäure (BURKARDT, *B.* 10, 1273). — Grofse, goldgelbe Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 178°. Leicht löslich in Wasser; daraus durch Aether extrahirbar. — $Ca.C_8H_2N_2O_9$. Gelb, krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser.

— $Pb(C_8H_3N_2O_9)_2$. Gelbes Krystallpulver, ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_8H_3N_2O_9$. Gelbes Krystallpulver, in Wasser ziemlich leicht löslich. — $Ag_2.C_8H_2N_2O_9 + 2H_2O$. Blutrothe Prismen, sehr leicht löslich in Wasser.

7. **Quercimerinsäure** $C_8H_6O_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Quercetin mit 3 Thln. Kali, bis die Masse nicht mehr schäumt (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 560). — Körner oder kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Reducirt Silber- und alkalische Kupferlösungen. Wird durch Bleizucker gefällt.

8. **Noropiansäure** $(OH)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H + 1^1/_2H_2O(CO_2H : OH : OH : CHO = 1:2:3:6)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Opiansäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2H$ mit Jodwasserstoffsäure (WRIGHT, *J.* 1877, 770). — Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Die entwässerte Säure schmilzt bei 171° (kor.). In Wasser leichter löslich als Opiansäure. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Wird durch Eisenchlorid tief blaugrün gefärbt. — Das Bleisalz ist ein voluminöser Niederschlag.

Noropianmethyläthersäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_2(OH)(COH).CO_2H + xH_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Opiansäure mit koncentrirter Salz- oder Jodwasserstoffsäure auf 100° (MATTHIESSEN, FOSTER, *J.* 1867, 519). — *Darstellung.* Man leitet 2 Tage lang durch eine auf 100° erhitzte Lösung von 50 g Opiansäure in 600 ccm starker Salzsäure Salzsäuregas, bis beim Erkalten keine Opiansäure mehr auskrystallisirt. Dann verdampft man die Lösung auf $^1/_5$—$^1/_{10}$ des Volumens, löst die ausgeschiedene Säure in Wasser, neutralisirt genau mit NH_3 und giebt $BaCl_2$ hinzu. Es fällt ein brauner Niederschlag aus, den man abfiltrirt, und das Filtrat gesteht nun, auf Zusatz von mehr NH_3, zu einer gelblichgrünen Gallerte von methyläthersaurem Salz. Dieses wird abgezogen und durch H_2SO_4 zerlegt (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 368). — Lange Prismen; dicke, glasglänzende Säulen oder perlmutterglänzende Blättchen. Enthält wechselnde Mengen Krystallwasser, das an der Luft leicht entweicht. Die bei 100° getrocknete, wasserfreie Säure schmilzt bei 154° (P.); 140—142° (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 790). Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung. — $K.C_9H_7O_5 + 2H_2O$. Verfilzte, schwach seideglänzende Nadeln (WEGSCHEIDER). — $Ba.C_9H_6O_5 + H_2O$. Gallertartiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit $BaCl_2$ und viel NH_3 (P.). Wandelt sich bei mehrtägigem Stehen, unter Wasser, in körnige Krystalle um.

Noropiandimethyläthersäure (Opiansäure) $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2H$ (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 353). *Bildung.* Bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* 50, 1), mit Salpetersäure (ANDERSON, *A.* 86, 193) oder mit Platinchlorid (BLYTH, *A.* 50, 37). Bei der Oxydation von Hydrastin $C_{22}H_{23}NO_6$ durch HNO_3 oder $KMnO_4$ (FREUND, WILL, *B.* 19, 2799). — *Darstellung.* In eine kochende Lösung von 20 g Narkotin in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure (300 g Wasser, 17 ccm H_2SO_4) werden portionenweise, aber sehr rasch, 30 g Braunstein eingetragen. Dann wird siedenheifs filtrirt und die auskrystallisirte Opiansäure aus Wasser umkrystallisirt (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 350). Durch Natriumhypochlorit kann sie völlig entfärbt werden (WÖHLER). Oder: man leitet durch eine kochende Lösung von 1 Thl. Opiansäure in 20 Thln. Wasser 2—3 Stunden lang salpetrige Säure, lässt erkalten, löst die auskrystallisirte Säure in wenig heifsem Wasser und etwas H_2SO_4 und setzt $KMnO_4$ hinzu, bis die Lösung weingelb wird (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 355). — Sehr dünne, feine Prismen. Schmelzp.: 145° (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 323); 150° (WEGSCHEIDER). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; löslich in Alkohol und Aether. Wandelt sich bei 160° oder durch Behandeln mit PCl_5 in das Anhydrid $C_{20}H_{18}O_9$ um. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (+ Natriumacetat) entsteht das indifferente Acetylderivat $C_{10}H_9O_5(C_2H_3O)$; Opiansäureäthylester bleibt, bei gleicher Behandlung, unverändert. Beim Erhitzen mit Malonsäure (und Eisessig) auf 100° entsteht Mekoninessigsäure $C_{12}H_{12}O_6$, d. h. das Anhydrid der Opianessigsäure $(CH_3O)_2.C_{10}H_8O_5$. Geht durch Oxydation in Hemipinsäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$ über und durch Reduktion mit Natriumamalgam (oder Zink und Schwefelsäure) in Mekonin (S. 1222). Wird von salpetriger Säure nicht verändert; mit konc. Salpetersäure entstehen Nitroopiansäure, Nitrohemipinsäure und eine sehr kleine Menge eines Körpers $C_{10}H_{10}NO_6$ (?), der aus heifsem Eisessig in mikroskopischen Nadeln krystallisirt, in Alkohol und Wasser unlöslich ist und sich in Natronlauge erst beim Kochen löst (PRINZ). Mit PCl_5 entsteht ein Chlorid, welches mit Alkohol Opiansäureester liefert und beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in Mekonin übergeht (P.). Zerfällt, beim Erwärmen mit koncentrirter Kalilauge, in Mekonin und Hemipinsäure (MATTHIESSEN, FOSTER, *A. Spl.* 1, 332). $2C_{10}H_{10}O_5 = C_{10}H_{10}O_4 + C_{10}H_{10}O_6$. Beim Erhitzen mit konc. HCl oder HJ auf 100° werden CH_3Cl (resp. CH_3J) und Noropianmethyläthersäure gebildet. Wendet man verdünnte Salzsäure an und erhitzt auf 170°, so entsteht Isovanillin $CH_3O.C_6H_3(OH).CHO$ und dann Protokatechualdehyd $(OH)_2.C_6H_3$.

CHO. Beim Erwärmen mit viel Vitriolöl entsteht das Anthracenderivat Rufiopin $C_{14}H_8O_6$. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin (und Alkohol), in der Kälte, Opianoximsäureanhydrid, während bei Siedehitze hierbei das isomere Hemipinimid gebildet wird. Ein Gemisch von Opiansäure, Phenol und Vitriolöl färbt sich kirschroth durch Bildung von Opiaurin $C_{22}H_{18}O_6$ (S. 1231); ähnlich verhalten sich andere ein- und zweiatomige Phenole. Opiansäure verbindet sich, schon beim Kochen, mit Alkoholen zu Opiansäureestern (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 20, 881). Bei der Destillation mit Natronkalk wird Methylvanillin $(CH_3O)_2.C_6H_3.CHO$ erhalten. Beim Erhitzen des Kalisalzes mit CH_3J auf 120° und Destilliren des Produktes entsteht Isovanillin (?). Verbindet sich mit Basen und, nach Art der Aldehyde, mit NH_3, SO_2, H_2S.

Salze und Derivate: WÖHLER. — $K.C_{10}H_9O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Kurze Prismen (aus Wasser); krystallisirt auch mit $2\frac{1}{2}H_2O$ in dünnen Blättern (aus Wasser). Krystallisirt aus Alkohol mit $1H_2O$ in rhombischen Platten und mit $2\frac{1}{2}H_2O$ in langen Prismen (WEGSCHEIDER). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol. — $Ba(C_{10}H_9O_5)_2 + 2H_2O$. Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 2H_2O$. Säulen. Schmilzt bei 150°. — $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$. Kurze Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Wird am leichtesten rein erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit AgFl. Der gelbliche, amorphe Niederschlag wandelt sich beim Umrühren und Stehen in warzenförmige Aggregate kleiner Prismen um (WEGSCHEIDER).

Methylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_{10}H_9O_5.CH_3$. *Bildung.* Aus opiansaurem Silber und CH_3J (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 357). — Lange, platte Nadeln (aus Alkohol); monokline, vierseitige, dicke Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 83—85° (W.); 102° (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 20, 882). Sublimirt theilweise unzersetzt. Schwer löslich in heißem Wasser; wird durch längeres Kochen mit Wasser verseift. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Aether und CS_2. Wird von $KMnO_4$ zu α-Hemipinsäuremonomethylester oxydirt.

Aethylester $C_{12}H_{14}O_5 = C_{10}H_9O_5.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Sättigen einer alkoholischen Opiansäurelösung mit SO_2. — Feine Prismen. Schmelzp.: 92,2° (ANDERSON, *A.* 86, 194). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird schon durch kurzes Aufkochen mit Wasser völlig verseift.

Propylester $C_{13}H_{16}O_5 = C_{10}H_9O_5.C_3H_7$. Schmelzp.: 103° (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 20, 882).

Acetylopiansäure $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{}^{CH.OC_2H_3O}_{CO>O}$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. Opiansäure mit 4—5 Thln. Essigsäure und 1 Thl. Natriumacetat (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2287). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 120 bis 121°. Unlöslich in kalten Alkalien; wird durch Kochen mit Alkalien in Essigsäure und Opiansäure zerlegt.

Propionylopiansäure $C_{13}H_{14}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{}^{CH.O.C_3H_5O}_{CO>O}$. *Bildung.* Wie Acetylopiansäure (LIEBERMANN, KLEEMANN). — Nadeln. Schmelzp.: 111°.

Opiansäureanhydrid $C_{20}H_{18}O_9$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von Opiansäure auf 180—190° (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 65; WEGSCHEIDER, *M.* 4, 262; LIEBERMANN, *B.* 19, 2289). Das Produkt wird aus Alkohol und dann aus Aceton umkrystallisirt. Entsteht auch beim Behandeln von Opiansäure mit $PCl_5 + POCl_3$ (L.). — Feine Nädelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 234° (L.). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in $CHCl_3$ und Essigäther, leicht in Benzol, Eisessig und heißem Fuselöl, ziemlich löslich in heißem Alkohol, wenig in Aether. Wandelt sich beim Kochen mit Kalilauge, in Opiansäure um. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Mekonin und Hemipinsäure. Löst sich unzersetzt in kalter, koncentrirter Salpetersäure.

Mit Brom entstehen Bromopiansäure und ein gebromtes Opiansäureanhydrid, das bei 250—251° schmilzt, sich sehr leicht in $CHCl_3$ und leicht in Benzol, aber fast gar nicht in siedendem Wasser löst. Durch Kochen mit Wasser wird das gebromte Anhydrid nicht verändert; von kochender Kalilauge wird es in Bromopiansäure übergeführt.

Opiammon $C_{20}H_{19}NO_8$. *Bildung.* Opiansäure verbindet sich direkt mit NH_3 zu krystallisirtem, opiansaurem Ammoniak. Wird aber die Lösung verdunstet, so hinterbleibt Opiammon (WÖHLER, *A.* 50, 6). $2C_{10}H_{10}O_5 + NH_3 = C_{20}H_{19}NO_8 + 2H_2O$. — Gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser, löst sich sehr langsam und nicht ohne Zersetzung in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in NH_3 und Opiansäure. Wird von verdünnten Mineralsäuren nicht verändert; beim Kochen mit Alkalien entweicht NH_3, und es bilden sich Opiansäure, sowie eine stickstoffhaltige, gelbe Säure (Xanthopensäure).

Anilidoopiansäure $C_{16}H_{15}NO_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H).CH : N.C_6H_5$. *Bildung.* Bei

10 Minuten langem Kochen von 1 Thl. Opiansäure mit 1 Thl. Anilin und 10—15 Thln. Eisessig (LIEBERMANN, *B.* 19, 2284). — Blättchen. Schmelzp.: 186—187°. Unlöslich in kaltem Ammoniak und Soda, löslich in Kalilauge.

Opianschweflige Säure $C_{10}H_{10}O_5.H_2SO_3$. *Bildung.* Durch Einleiten von SO_2 in eine heifse, wässerige Opiansäurelösung (WÖHLER, *A.* 50, 10). — Krystallinisch. Wird, in reinem Zustande, schon durch Wasser zersetzt. — $(C_{10}H_{10}O_5.HSO_3)_2Ba + 3H_2O$. Rhomboëdrische Tafeln, wenig löslich in Wasser. — $Pb.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Sechsseitige Tafeln.

Thioopiansäure $C_{10}H_{10}O_4S = (CH_3O)_2.C_6H_2(CHS).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Einleiten von H_2S in eine siedende, wässerige Lösung von Opiansäure (WÖHLER, *A.* 50, 12). — Fällt als gelbes, amorphes Pulver nieder. Die bei niederer Temperatur gebildete Thioopiansäure krystallisirt aus Alkohol in feinen, blassgelben Prismen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien, die Lösung enthält aber, nach einiger Zeit, Alkalisulfid. — $Ag.C_{10}H_9SO_4$. Braungelber Niederschlag, der bald Ag_2S abscheidet.

Opiaurin $C_{20}H_{18}O_6$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen eines innigen Gemisches aus 1 Thl. Opiansäure und 2 Thln. Phenol in 5 Thln. Schwefelsäure (von 60° B.), unter guter Kühlung (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* 20, 873). Man lässt 12 Stunden lang stehen, fällt dann mit Wasser und kocht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit Benzol aus. — Amorph. Unlöslich in Benzol und Ligroïn. Löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe; die ammoniakalische, alkoholische Lösung wird beim Kochen braungelb, später, bei Luftzutritt, aber wieder purpurfarben. Wird durch SO_2 nicht verändert. Die alkoholische Lösung wird durch Baryt nicht gefällt, mit $BaCl_2$ entsteht aber ein orangegelber Niederschlag.

Chlornoropiansäure $C_8H_5ClO_5$. **Methyläthersäure** $C_9H_7ClO_5 = CH_3O.C_6HCl.(OH)(CHO).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Eintragen von 3 Thln. $KClO_3$ in eine Lösung von 1 Thl. Noropianmethyläthersäure in kalter, koncentrirter Salzsäure (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 370). — Grofse, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 206°. Liefert, beim Behandeln mit $KClO_3$ und HCl, Chloranil.

Dimethyläthersäure (Chloropiansäure) $C_{10}H_9ClO_5 = (CH_3O)_2.C_6HCl(CHO).CO_2H$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Opiansäure in heifser, koncentrirter Salzsäure mit $KClO_3$ (PRINZ, *J. pr.* [2] 24,366). — Glänzende, kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 210—211°. Die Salze krystallisiren leicht.

Bromopiansäure $C_{10}H_9BrO_5 = (CH_3O)_2.C_6HBr(CHO).CO_2H$. Beim Behandeln von Opiansäure mit Bromwasser (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 367). Beim Behandeln von Triopianid mit Brom (WEGSCHEIDER, *M.* 4, 267). — Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 204° (W.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Essigäther, in heifsem Benzol oder Eisessig, sehr wenig in CS_2, fast unlöslich in Ligroïn. — $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$. Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser.

Nitrosoopiansäure $C_{10}H_9NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H(NO)(CHO).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Nitroopiansäure mit der Lösung von 1 Thl. Natrium in 12 Thln. Methylalkohol (KLEEMANN, *B.* 20, 875). Man fällt die Lösung durch verdünnte HCl, löst den abfiltrirten Niederschlag in Soda und fällt durch HCl. — Blass hellgrüne, feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 175—176°. Ziemlich schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in Alkohol. Beständig gegen Oxydationsmittel. Wird von salzsaurem $SnCl_2$ zu Amidoopiansäure reducirt. Mit Zinkstaub und NH_3 entsteht eine Azosäure $C_{20}H_{20}N_2O_9$. — $Ag.\bar{A}$. Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Nitronoropiansäure $C_8H_5(NO_2)O_5$. **Methyläthersäure** $C_9H_7NO_7 + H_2O = CH_3O.C_6H(NO_2)(CHO)(OH).CO_2H + H_2O(CO_2H.OH.OCH_3.H.NO_2.COH)$. *Bildung.* Beim Behandeln von Noropianmethyläthersäure mit verdünnter Salpetersäure (PRINZ). Man leitet 15 Stunden lang Salzsäuregas in ein, auf dem Wasserbade erhitztes, Gemisch aus 1 Thl. Nitroopiansäure und 10 Thln. rauchender Salzsäure (ELBEL, *B.* 19, 2307). — Nadeln (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 203°. Wird von salzsaurem Zinnchlozurür dem Anhydrid $C_9H_7NO_5$ der Normethylamidohemipinsäure reducirt.

Normethylnitroopianoximsäure $C_9H_8N_2O_7 = CH_3O.C_6H(NO_2)(OH,CO_2H).CH:N.OH(CO_2H:OH:OCH_3:NO_2:CH = 1:2:3:5:6)$. *Bildung.* Beim Vermischen einer siedenden Lösung von 1 Thl. Nitronoropianmethyläthersäure in 40 Thln. Wasser mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat (ELBEL, *B.* 19, 2310). — Gelbe, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 252°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Löst sich in Kalilauge mit tiefrother Farbe; beim Kochen entweicht NH_3 und die Lösung enthält Normethylnitrohemipinsäure. Geht durch Kochen mit Eisessig in das Anhydrid $C_9H_6N_2O_6$ über.

Anhydrid (Normethylnitrohemipinimid) $C_9H_6N_2O_6 = CH_3O.C_6H(NO_2).(OH)\left\langle\begin{matrix}CO\\C(NH)\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Beim Kochen von Normethylnitroopianoximsäure mit Eis-

essig; entsteht auch in kleiner Menge bei $^1/_2$stündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Nitronoropianmethyläthersäure mit etwas mehr als 1 Mol. $NH_3O.HCl$ (ELBEL). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt bei 252° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, in Alkohol und Alkalien.

Dimethyläthersäure (Nitroopiansäure) $C_{10}H_9NO_7 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)(CHO).CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Nitrohemipinsäure und wenig eines in Wasser unlöslichen Körpers $C_{10}H_{10}NO_6$, beim Eintragen von 1 Thl. Opiansäure in 1 Thl. höchst koncentrirter Salpeteräure (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 357). Man lässt das Produkt 1 Stunde lang stehen, wäscht dann mit wenig kaltem Wasser und krystallisirt das Ungelöste aus heifsem Wasser um. — Hellgelbe, glänzende Prismen. Schmelzp.: 166°. Liefert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure keine Nitrohemipinsäure. Wird von Zinnchlorür zu Azoopiansäure reducirt. Wird durch Erwärmen mit Natriummethylat zu Nitrosoopiansäure reducirt. Die Salze sind leicht löslich in Wasser. — $K.C_{10}H_8NO_7 + 3H_2O$. Grofse, dicke, durchsichtige Prismen. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grofse, gelbe Nadeln.

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_7 = C_{10}H_8NO_7.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (PRINZ). — Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 96°. Löslich in CS_2 und in heifsem Benzol, sehr leicht löslich in Aether. Wird schon von kochendem Wasser verseift.

Anilidonitroopiansäure $C_{16}H_{14}N_2O_6 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)(CO_2H).CH:N.C_6H_5$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von Nitroopiansäure mit Anilin und Eisessig (LIEBERMANN, *B.* 19, 2285). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 183—184°. Krystallisirt aus Benzol in gelben, benzolhaltigen Nadeln. Wird aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt. — $K.C_{16}H_{13}N_2O_6$ (bei 105°). Gelbe Blättchen.

Acetylnitroopiansäure $C_{12}H_{11}NO_8 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)\langle{}^{CH.OC_2H_3O}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Aus Nitroopiansäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2288). — Krystalle (aus Wasser). Wird von Soda, in der Kälte, nicht gelöst; beim Kochen damit erfolgt Spaltung in Essigsäure und Nitroopiansäure.

Amidoopiansäure $C_{10}H_{11}NO_5 = C_6(CO_2H.OCH_3.OCH_3.H.NH_2.CHO)$. *Bildung.* Beim Kochen einer (siedenden) wässerigen Lösung von 1 Thl. Nitrosoopiansäure mit der Lösung von 5 Thln. $SnCl_2$ in 12 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (KLEEMANN, *B.* 20, 876). Man kocht, bis die Lösung farblos wird. — Beginnt bei 220° sich zu bräunen. Löst sich in Natron und Baryt mit blauvioletter Farbe. Die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Derivat $C_{24}H_{24}N_2O_{11}$. — $C_{10}H_{11}NO_5.HCl$. Glänzende Nadeln, aus denen Wasser die freie Amidoopiansäure ausscheidet.

Acetylderivat $C_{24}H_{24}N_2O_{11}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Amidoopiansäure mit Essigsäureanhydrid (KLEEMANN, *B.* 20, 877). — Körnig-krystallinisch. Schmilzt bei 232 bis 233° unter Gasentwickelung. Unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Eisessig. Löslich in Natronlauge.

8. **Isonoropiansäure** $(OH)_2.C_6H_2(COH).CO_2H(CO_2H:OH:OH:COH = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Durch 3—4stündiges Erhitzen von 1 Thl. Aldehydovanillinsäure mit 22 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und 30 Thln. Wasser auf 170—180° (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 400). Die gebildete Säure wird durch Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, der Rückstand in Benzol aufgenommen und die aus dem Benzol auskrystallisirte Säure aus Wasser umkrystallisirt. — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung etwas über 240°. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, die durch Soda in violettroth übergeht. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und FEHLING'sche Lösung beim Kochen. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen in röthlichgelb übergeht.

Aldehydovanillinsäure $C_9H_8O_5 = CH_3O.C_6H_2(OH)(COH).CO_2H(CO_2H:OCH_3:OH:COH = 1:3:4:5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Vanillin, beim Kochen von (1 Mol.) Vanillinsäure $CH_3O.C_6H_3(OH).CO_2H$ mit (5 Mol.) Aetznatron (gelöst in der doppelten Menge Wasser) und (1 Mol.) Chloroform (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 9, 1280). $C_8H_6O_4.Na_2 + CHCl_3 + 3NaOH = C_9H_6O_5.Na_2 + 3NaCl + 2H_2O$. — Feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 221—222°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem. Löslich in Aether; wird der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen. Giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig rothviolette Färbung. Löst sich in Natronlauge mit intensiv gelber Farbe. Reducirt Silberlösung nur nach Zusatz von NH_3.

Die Konstitution der Aldehydovanillinsäure ergiebt sich aus der Thatsache, dass bei der Synthese von Aldehyden aus Phenol oder Phenolsäuren, die Aldehydgruppe COH sich stets in die o- oder p-Stellung zum Hydroxyl des Phenols begiebt. Da nun in der Vanillinsäure $(CO_2H:OCH_3:OH = 1:3:4)$ die p-Stelle schon besetzt ist, so kann sich

die CHO-Gruppe nur neben das Hydroxyl lagern. In der Aldehydovanillinsäure stehen also CHO und OH in derselben Stellung wie im Salicylaldehyd. Damit stimmt auch das Verhalten der Aldehydovanillinsäure gegen Alkalien und Eisenchlorid überein.

Salze und Derivate: Tiemann, Mendelsohn, *B.* 10, 395. — Das Kupfersalz ist ein grüner Niederschlag. Aldehydovanillinsäure reducirt nicht Fehling'sche Lösung. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag.

Methylester $C_{10}H_{10}O_5 = C_9H_7O_5.CH_3$. *Bildung.* Durch Erhitzen der Säure mit Methyljodid, Kali und Holzgeist. — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 134—135°. Löslich in kohlensauren Alkalien. Wird durch Kochen mit Kalilauge in Holzgeist und Aldehydovanillinsäure gespalten.

Isopiansäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2H$. *Bildung.* Der Methylester dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Aldehydovanillinsäure mit KOH, Methyljodid und Holzgeist, neben Aldehydovanillinsäuremethylester (Tiemann, Mendelsohn, *B.* 10, 397). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 210—211°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich farblos in Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Bildet mit $NaHSO_3$ ein schwer lösliches Doppelsalz. — Das Bleisalz ist krystallinisch; schwer löslich in Wasser. — Das Kupfersalz ist ein bläulichweifser, das Silbersalz ein beständiger, weifser Niederschlag.

Methylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_{10}H_9O_5.CH_3$. Feine Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 98—99°. Wenig löslich in heifsem Wasser. Unlöslich in verdünnter Alkalilauge (Unterschied und Trennung von Aldehydovanillinsäuremethylester).

9. **Dioxybenzoylcarbonsäure** (Veratroylcarbonsäure) $(OH)_2.C_6H_3.CO.CO_2H$(CO:OH:OH = 1 : 3 : 4). **Dimethoxylbenzoylcarbonsäure** $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3O)_2.C_6H_3.C_2O_3H$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Eugenolmethyläther mit Chamäleonlösung bei 80—90° (Tiemann, Matsmoto, *B.* 11, 142). — Feine Nadeln (aus trockenem Benzol). Krystallisirt bei Gegenwart von Wasser in wasserhaltigen, prismatischen Tafeln, welche rasch verwittern. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 100°, die entwässerte Säure bei 138—139°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Oxydationsmitteln in Veratrumsäure übergeführt. Giebt beim Schmelzen mit Kali glatt Protokatechusäure. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer, schwer löslicher Niederschlag.

2. Säuren $C_9H_8O_5$.

1. **oo-Oxyuvitinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$ ($CO_2H : OH : CO_2H : CH_3$ = 1 : 2 : 3 : 5). *Bildung.* Entsteht, neben wenig Oxytrimesinsäure, beim Schmelzen von (s-)Mesitol $OH.C_6H_2(CH_3)_3$ mit Kali und beim Schmelzen von o-Oxymesitylensäure mit Kali (Jacobsen, *A.* 195, 285). Die beim Schmelzen von Mesitol mit Kali erhaltenen Säuren werden mit Wasser destillirt, so lange flüchtige Säuren übergehen, der Rückstand mit $BaCO_3$ gesättigt, die Lösung eingedampft und der Rückstand in kaltem Wasser gelöst. Hierbei bleibt oxytrimesinsaures Baryum ungelöst, während das Oxyuvitinsalz in Lösung geht. — Lange Nadeln (aus Wasser). Erweicht und zersetzt sich theilweise bei 225—235°. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 0,13 Thle. und bei Siedehitze 5,2 Thle. Säure. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$ und Kohlenwasserstoffen. Giebt mit Eisenchlorid eine intensive kirschrothe Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°, in CO_2 und p-Kresol (J., *A.* 206, 196). — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich. — Das krystallinische Cadmiumsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_9H_6O_5.(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (Jacobsen). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 79°. Unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig.

2. op-(α-)**Oxyuvitinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CO_2H : OH : CH_3$ = 1:3:4:5). *Bildung.* Beim Behandeln von α-Amidouvitinsäure mit salpetriger Säure (Böttinger, *A.* 189, 177; *B.* 13, 1934). Beim Schmelzen von Sulfouvitinsäure oder Sulfaminuvitinsäure mit Kali (Jacobsen, *A.* 206, 187; Hall, Remsen, *Am.* 2, 137). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter totaler Zersetzung gegen 278° (J.); 294—295° (H., R.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether, schwer in Wasser, fast unlöslich in siedendem Benzol, Ligroïn und $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv (violett-) roth gefärbt. Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 200°, o-Kresol. — $Ca(C_9H_7O_5)_2 + 2H_2O$. Sehr kleine Nadeln; mäfsig löslich in kaltem Wasser (J.). — $Ca.C_9H_6O_5 + 2H_2O$. Krystalle (J.). Hält $4H_2O$ (Hall, Remsen). — $Ca_3(C_9H_5O_5)_2$. Amorph, fast unlöslich (J.). — $Ag_2.C_9H_6O_5$. Flockiger Niederschlag; wandelt sich beim Kochen oder bei längerem Stehen in mikroskopische Nadeln um (B.).

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_9H_6O_5.(CH_3)_2$. Grofse, spiefsige Nadeln (aus wässerigem Weingeist). Schmelzp.: 128° (J.); 129—130° (B.). Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Monäthylester $C_{11}H_{12}O_5 + H_2O = C_9H_7O_5.C_2H_5 + H_2O$. *Darstellung.* Entsteht, neben dem Diäthylester, beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Oxyuvitinsäure mit HCl (JACOBSEN). — Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in kaltem. — $Ca(C_{11}H_{11}O_5)_2$ (bei 100°). Feine Nadeln; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

3. β-**Oxyuvitinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus β-Amidouvitinsäure und salpetriger Säure (BÖTTINGER, *A.* 189, 181). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 220° unter lebhafter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem. Unlöslich in Benzol und Ligroïn, ziemlich löslich in siedendem Chloroform (BÖTTINGER, *B.* 13, 1934). — $Ag_2.C_9H_6O_5$. Kurze Prismen, sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Vielleicht ist diese Säure identisch mit oo-Oxyuvitinsäure (S. 1233).

4. m-**Oxyuvitinsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CO_2H : OH : CH_3 = 1:3:4:6$). *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chloroform (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 7, 929), Chloral, CCl_4 oder Trichloressigäther (O., PF., *B.* 8, 884) auf Natriumacetessigester entsteht der Aethylester dieser Säure (OPPENHEIM, PRECHT, *B.* 9, 321). $2C_2H_3O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CHCl_3 = C_9H_6O_5(C_2H_5)_2 + 3HCl + H_2O$. — *Darstellung.* Man löst 1 Thl. blankes Natrium in 10 Thln. trockenem Essigäther und giebt, nach völliger Lösung, allmählich Chloroform hinzu. Das Reaktionsprodukt wird so lange mit Natronlauge gekocht, bis auf Zusatz von Säure kein Oel mehr ausfällt. Dann säuert man mit HCl an und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Für die Bildung des Diäthylesters ist die Gegenwart von Natriumäthylat, im ursprünglichen Gemische, durchaus nothwendig. — Dünne Nadeln. Wird gegen 290° weich und zersetzt sich. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine röthlich-violette Färbung. Wird von $KMnO_4$ oder von Chromsäuregemisch zu Hydroxybenzoësäure $C_7H_6O_3$ oxydirt. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und m-Kresol. — $K_2.C_9H_6O_5 + H_2O$ — $Ca.C_9H_6O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln, löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}$. Amorpher, grünlicher Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag.

Dimethylester $C_{11}H_{12}O_5 = C_9H_6O_5(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz mit Methyljodid (O., P., *B.* 8, 885). — Gelbliche Tafeln. Schmelzp.: 108°. Sublimirbar.

Chlorid $C_9H_6O_3Cl_2$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von m-Oxyuvitinsäure mit (3 Mol.) PCl_5 auf 180—200° entstehen Chloride, die mit Wasser wieder Oxyuvitinsäure liefern. Aus der von dieser Säure abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt, beim Koncentriren, Anhydrooxyuvitinsäure $C_{18}H_{14}O_9$ in langen, glänzenden Nadeln. Sie ist eine zweibasische Säure (OPPENHEIM, PFAFF, *B.* 8, 886).

5. op-**Homoisophtalsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CO_2H : CH_3 : OH = 1:3:4:5$). *Bildung.* Beim Erhitzen von β-Sulfoxylidinsäure $CH_3.C_6H_2(SO_3H)(CO_2H)_2$ mit koncentrirter Salzsäure auf 220° (JACOBSEN, *B.* 14, 2115). — Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt unter beginnender Zersetzung nahe über 270°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

6. (s-)**Oxymethylterephtalsäure** $OH.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$($CO_2H : CH_3 : CO_2H : OH = 1:2:4:5$). *Bildung.* Beim Schmelzen von Sulfaminxylidinsäure ($CO_2H : CH_3 : CO_2H : SO_2.NH_2 = 1:2:4:5$) mit Kali (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* 16, 191). — Mikroskopische Prismen (aus sehr verdünntem Weingeist. Schmilzt bei raschem Erhitzen, unter starker Zersetzung, bei etwa 285—290°. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird beim Glühen mit Kalk in CO_2 und p-Kresol gespalten. Giebt mit Eisenchlorid eine sehr intensive dunkelrothe Färbung. — Das saure Kaliumsalz ist ein körnig-krystallinischer Niederschlag. — Das Zinksalz ist in der Kälte leicht, in der Hitze sehr schwer löslich in Wasser.

7. **Dibromoxymethylphtalsäure** $C_9H_6Br_2O_5 + 2H_2O = CH_3.C_6Br_2(OH)(CO_2H)_2 + 2H_2O$($CO_2H . CO_2H . CH_3 . Br . OH . Br$) (?). *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von α-Oxybromcarmin $C_{10}H_6Br_2O_5$ oder von β-Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$ mit $KMnO_4$ (W. WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3188). Die alkalische Lösung wird filtrirt, das Filtrat abgedampft, der Rückstand mit HCl angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand mit Wasser, wobei das Anhydrid $C_9H_4Br_2O_4$ ungelöst bleibt.

Anhydrid $C_9H_4Br_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 195°. Unlöslich in Wasser, löslich in Kalilauge.

Methyläthersäure $C_{10}H_8Br_2O_5 + H_2O = CH_3.C_6Br_2(OCH_3).(CO_2H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Der Dimethylester dieser Säure entsteht durch Behandeln des Anhydrides $C_9H_4Br_2O_4$ mit Kali, CH_3J und Holzgeist (WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3190). — Feine

Nadeln. Schmilzt unter Wasserlust bei 100°; wird bei höherer Temperatur wieder fest und schmilzt dann bei 144°. Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln.

Dimethylester $C_{12}H_{12}Br_2O_5 = CH_3O.C_9H_3Br_2O_4(CH_3)_2$. Krystalle. Schmelzp.: 70° (W., L.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_{10}H_6Br_2O_4 = CH_3O.C_7H_3Br_2\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Beim Erhitzen der Methyläthersäure $C_{10}H_8Br_2O_5$ auf 100° (WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3191). — Krystalle. Schmelzp.: 144°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

8. **Daphnetinsäure** $(OH)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2H$ (CH : OH : OH : OH = 1 : 2 : 3 : 4). Existirt nicht im freien Zustande. Das Anhydrid (Daphnetin s. u.) dieser Säure kommt in der Natur vor und entsteht beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Aepfelsäure und Pyrogallol mit der doppelten Gewichtsmenge Vitriolöl (PECHMANN, *B.* 17, 934). $C_4H_6O_5 + C_6H_3(OH)_3 = C_9H_6O_4 + CO_2 + 2H_2O$.

Daphnetin $C_9H_6O_4 = (OH)_2.C_6H_2\langle{}^{CH:CH}_{O-CO}$. *Bildung.* Beim Kochen von Daphnin mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Behandeln desselben mit Emulsin (ZWENGER, *A.* 115, 8). $C_{15}H_{16}O_9 + H_2O = C_9H_6O_4 + C_6H_{12}O_6$ (Glykose). Aus Pyrogallol, Aepfelsäure und H_2SO_4 (siehe Daphnetinsäure). — *Darstellung.* Aus Pyrogallol. Man trägt das Reaktionsprodukt in die fünffache Menge Eiswasser ein und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um. — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus verdünntem Alkohol). Riecht in der Wärme cumarinartig. Schmilzt nicht unzersetzt bei 253—256°. Löslich in kochendem Wasser und noch leichter in heifsem, verdünntem Alkohol; äufserst wenig in Aether, fast unlöslich in CS_2, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit rothgelber Farbe; die Lösungen zersetzen sich beim Stehen. Sublimirbar. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, welche auf Zusatz von Soda roth wird. Reducirt rasch Silbernitrat und alkalische Kupferlösung. Zersetzt sich beim Erwärmen mit HCl. Giebt mit Kalkhydrat, Barythydrat und Bleizucker gelbe Niederschläge. Reaktion: PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2188. — $Pb.C_9H_4O_4$ (bei 100°) (ZWENGER).

Aethyläther $C_{11}H_{10}O_4 = OH.C_6H_2(OC_2H_5)\langle{}^{O.CO}_{CH:CH}$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Diäthyläther, beim Kochen von 6 Thln. Daphnetin mit 4 Thln. KOH, 9 Thln. Aethyljodid und absolutem Alkohol (W. WILL, JUNG, *B.* 17, 1083). Man verdampft den Alkohol und versetzt den Rückstand mit kalihaltigem Wasser und schüttelt mit Aether. Hierbei geht der Diäthyläther in den Aether über, während der Monoäthyläther in der alkoholischen Flüssigkeit gelöst bleibt. Diese wird mit H_2SO_4 angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 155°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und in Natronlauge.

Diäthyläther $C_{13}H_{14}O_4 = (C_2H_5O)_2.C_6H_2\langle{}^{O.CO}_{CH:CH}$. *Darstellung.* Siehe den Monoäthyläther (W., J., *B.* 17, 1084). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Unlöslich in verdünnter, kalter Kalilauge. Kocht man die Lösung, so löst sich der Diäthyläther, wahrscheinlich unter Bildung der Säure $(C_2H_5O)_2.C_6H_2(OH).C_2H_2.CO_2H$, doch fällen Säuren, aus der kalischen Lösung, wieder den Diäthyläther $C_9H_4O_4(C_2H_5)_2$. Brom erzeugt das Bromderivat $C_{13}H_{13}BrO_4$.

Diacetyldaphnetin $C_{13}H_{10}O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_9H_4O_2$. *Bildung.* Aus Daphnetin, Essigsäureanhydrid (STÜNKEL, *B.* 12, 112) und Natriumacetat (PECHMANN, *B.* 17, 935). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 129—130°. Aeufserst leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Benzol, schwieriger in Alkohol.

Dibenzoyldaphnetin $C_{23}H_{14}O_6 = (C_7H_5O_2)_2.C_9H_4O_2$. *Bildung.* Aus Daphnetin und Benzoylchlorid (PECHMANN, *B.* 17, 935; vgl. STÜNKEL, *B.* 12, 113). — Warzen. Schmelzp.: 152° (P.). Unlöslich in Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Eisessig, $CHCl_3$ und Benzol.

Bromdaphnetindiäthyläther $C_{13}H_{13}BrO_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer Lösung von Daphnetindiäthyläther in CS_2 mit einer Lösung von Brom in CS_2 (WILL, JUNG, *B.* 17, 1084). — Faserige Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Unlöslich in verdünnter Natronlauge; beim Kochen mit Kali entsteht Daphnetildiäthyläthersäure $(C_2H_5O)_2.C_9H_4O_3$.

Acetyltetrabromdaphnetin $C_{11}H_4Br_4O_5 = C_9HBr_4(C_2H_3O)O_4$. *Darstellung.* Aus Acetyldaphnetin und Brom bei 100° (STÜNKEL, *B.* 12, 113). — Krystalle. Schmilzt bei etwa 290° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$ u. s. w.; sehr wenig löslich in kochendem, absolutem Alkohol.

Daphnetintriäthyläthersäure $C_{15}H_{20}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2H$. *Bildung.* Man kocht Daphnetindiäthyläther mit (2 Mol.) Natron, verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand mit Aethyljodid und Alkohol, im Rohr auf 100°, und zerlegt den gebildeten Aethylester durch Kochen mit alkoholischem Kali (WILL, JUNG, *B.* 17, 1086). Man reinigt die erhaltene Säure durch Lösen in Soda. — Krystalle. Schmelzp.: 193°. Unlöslich in Wasser und CS_2, sehr leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, den Aldehyd $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CHO$ und die Säure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$, Derivate der Pyrogallolcarbonsäure $C_7H_6O_5$. Nimmt direkt 2 Atome Wasserstoff auf.

Daphnin $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$. *Vorkommen.* In der Rinde von Daphne alpina (VAUQUELIN) und von D. Mezereum (Seidelbast) (GMELIN, BAER). — *Darstellung.* Das officinelle (alkoholische) Extrakt der Seidelbastrinde wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung durch Bleizucker gefällt und das Filtrat davon mit Bleiessig gekocht. Der jetzt erhaltene Niederschlag wird in Wasser vertheilt, durch H_2S zerlegt und die Lösung verdunstet (ZWENGER, *A.* 115, 1; ROCHLEDER, *J.* 1863, 592; STÜNKEL, *B.* 12, 110). — Rektanguläre Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann unter Zersetzung bei 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem, etwas leichter in kaltem Alkohol und sehr leicht in kochendem; unlöslich in Aether. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit goldgelber Farbe; die Lösungen zersetzen sich rasch beim Kochen. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt eine ammoniakalische Silberlösung beim Kochen, aber nur sehr langsam die FEHLING'sche Lösung. Eisenchlorid färbt die koncentrirte, wässerige Lösung bläulich; beim Kochen scheidet sich ein dunkelgelber Niederschlag aus. Bleiessig bewirkt, in der Kälte, eine gelbe Färbung und erst beim Kochen fällt ein gelblicher Niederschlag aus. — Daphnin ist isomer mit Aeskulin und zerfällt wie dieses, beim Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Behandeln mit Emulsin, in Daphnetin und Zucker.

9. **Säure aus Berberin** $C_9H_8O_5 + H_2O$ (?). *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Berberinsäure $C_8H_8O_4$, beim Schmelzen von Berberin mit Kali (HLASIWETZ, GILM, *J.* 1864, 407). — Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, kaum in Aether (Unterschied von Berberinsäure). Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violettrothe Färbung. Reducirt Silberlösung, aber nicht alkalische Kupferlösung. Bleiessig erzeugt einen Niederschlag $Pb.C_9H_6O_5$.

10. **o-Carbonmandelsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Carbonphenylglyoxylsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CO_2H$ mit überschüssigem Natriumamalgam (SCHERKS, *B.* 18, 381). Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, erhitzt die Lösung 1 Stunde lang auf dem Wasserbade und zieht dann durch Aether das gebildete Anhydrid aus. — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, fast völlig in Wasser und das Anhydrid.

Anhydrid (Phtalidcarbonsäure) $C_9H_6O_4 = \overbrace{CO.C_6H_4.CH}^{O}.CO_2H$. Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 149,5°. Leicht löslich in Wasser und $CHCl_3$. Zerfällt oberhalb 180° in CO_2 und Phtalid $C_8H_6O_2$.

11. Die **Oxycumarilsäure** $C_9H_6O_4$ (S. 1186) ist als das Anhydrid einer Säure $C_9H_8O_5$ zu betrachten.

12. **Aeskuletinsäure** $(OH)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2H$. **Trimethyläthersäure** $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3O)_3.C_6H_2.CH:CH.CO_2H$. *Darstellung.* Durch Verseifen des Methylesters dieser Säure mit alkoholischem Kali (TIEMANN, WILL, *B.* 15, 2082). — Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 168°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Methylester $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3O)_3.C_6H_2.C_2H_2.CO_2.CH_3$. *Darstellung.* Die Lösung von 5 Thln. Aeskuletindimethyläther in 1,94 Thln. NaOH und etwas Wasser wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit (7 Thln.) CH_3J und Holzgeist auf 100° erhitzt (TIEMANN, WILL). — Glasglänzende Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 109°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

Triäthyläthersäuren $C_{15}H_{20}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.C_2H_2.CO_2H$. a. α-Säure. *Darstellung.* Durch Verseifen ihres Aethylesters (s. u.) mit Kali (W. WILL, *B.* 16, 2110). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 102—103°. Wandelt sich beim Kochen für sich oder mit koncentrirter Salzsäure in die β-Säure um. Wird von Natriumamalgam in Triäthoxylphenylpropionsäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.C_2H_4.CO_2H$ umgewandelt. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, erst Triäthoxylbenzaldehyd $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CHO$, und dann Oxyhydrochinontriäthyläthersäure $(C_2H_5O)_3.C_6H_2.CO_2H$.

Aethylester $C_{17}H_{24}O_5 = (C_2H_5O)_3.C_6H_2.C_2H_2.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei 4—5 stündigem Digeriren im Wasserbade eines Gemisches aus Aeskuletindiäthyläther, (2 Mol.)

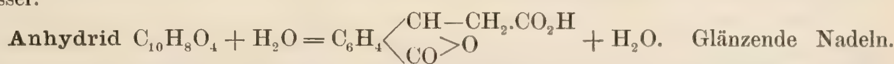
Natron, (2 Mol.) Aethyljodid und etwas Alkohol. Man läfst dann die Lösung an der Luft verdunsten (WILL). — Dicke, hellgelbe Prismen. Schmelzp.: 51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wandelt sich beim Sieden in den isomeren Ester der β-Säure um.

b. β-Säure. *Bildung.* Die α-Säure (und ebenso ihr Aethylester) wandelt sich, beim Sieden, in die β-Säure um. Man erhält den Aethylester direkt, wenn man, wie bei der Darstellung des α-Säueresters verfährt, aber etwas überschüssiges Aethyljodid anwendet und das Gemisch 8 Stunden lang im Wasserbade erhitzt (WILL). Zur Darstellung der Säure zersetzt man den Ester durch alkoholisches Kali, giebt Wasser hinzu und destillirt den Alkohol ab. Die alkalische Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt und dann mit HCl gefällt. Die freie Säure bindet man zunächst an Kalk oder Baryt. — Silberglänzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 144°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Destillirt unter geringer Zersetzung. Verhält sich gegen $KMnO_4$ und gegen Natriumamalgam wie die α-Säure.

Aethylester $C_{17}H_{24}O_5 = C_{15}H_{19}O_5.C_2H_5$. Glänzende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 75°. Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

3. Säuren $C_{10}H_{10}O_5$.

1. **o-Benzhydrylessigcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$ (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1558 u. 2200). Beim Auflösen des Anhydrids in Baryt oder Alkalien entstehen Salze der Benzhydrylessigcarbonsäure. — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein, sondern sofort in ihr Anhydrid überzugehen. Erhitzt man ihre Salze auf 220—240°, oder dampft man direkt das Anhydrid mit Alkalilauge ein, so entstehen Salze der o-Zimmtcarbonsäure. $Ba.C_{10}H_8O_5 = Ba.C_{10}H_6O_4 + H_2O$. Umgekehrt wandelt sich die o-Zimmtcarbonsäure, beim Schmelzen, in das isomere Anhydrid $C_{10}H_8O_4$ um. — $Ba.C_{18}H_8O_5 + 2H_2O$. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. — $Ag_2.C_{10}H_8O_5$. Amorpher Niederschlag, ziemlich löslich in Wasser.



Anhydrid $C_{10}H_8O_4 + H_2O = C_6H_4\langle$ CH—CH$_2$.CO$_2$H / CO>O $\rangle + H_2O$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 150—151° G., M.). Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. Verliert das Krystallwasser im Vakuum oder bei 100°. Einbasische Säure. Verbindet sich nicht mit Brom oder Wasserstoff. — $Ag.C_{10}H_7O_4$. Seideglänzende Nadeln.

2. **Benzyltartronsäure** $C_6H_5.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben wenig Zimmtsäure, beim Behandeln von Benzylchlormalonsäureester $C_7H_7.CCl(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Kalilauge, oder besser mit Baryt (CONRAD, *A.* 209, 245). — Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt bei 143° und zerfällt dabei in CO_2 und Phenylmilchsäure $C_6H_5.CH_2.CH(OH).CO_2H$. — Das Calciumsalz ist unlöslich in Wasser. — Das Baryumsalz ist ein krystallinischer Niederschlag, unlöslich in heifsem Wasser.

3. **Dioxy-β-Methylcumarsäure** $(OH)_3.C_6H_2.C(CH_3):CH.CO_2H$ (C:OH : OH : OH = 1:2:3:4). *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure **Dioxy-β-Methylcumarin** (β-Methyldaphnetin) $C_{10}H_8O_4 = (OH)_2.C_6H_2\langle$ O——CO / C(CH$_3$):CH $\rangle$ entsteht durch Zusatz von Vitriolöl zu einem Gemisch aus Pyrogallol und Acetessigester (WITTENBERG, *J. pr.* [2] 26, 68; PECHMANN, DUISBERG, *B.* 16, 2127). — Das Anhydrid krystallisirt in Nadeln (aus kochendem Wasser.) Schmelzp.: 235°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heifsem Wasser und in Alkohol. Die Lösung in wässerigem Alkohol wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Verhält sich gegen $NaHSO_3$ wie Daphnetin (PECHMANN, COHEN, *B.* 17. 2188).

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}O_6 = C_{10}H_6O_4(C_2H_3O)_2$. Durch Kochen des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid (WITTENBERG, *J. pr.* [2] 26, 69). — Grofse Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, unlöslich in Alkalien.

4. **Dioxy-β-Methylcumarsäure** $(OH)_3.C_6H_2.C(CH_3):CH.CO_2H$(C : OH : OH : OH = 1 : 2 : 4 : 6). *Bildung.* Das Anhydrid entsteht durch Zusatz von Vitriolöl zu einem Gemisch aus Phloroglucin und Acetessigester (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2189).

Anhydrid (Dioxymethylcumarin) $C_{10}H_8O_4$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 282—284°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Alkalien, schwer in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, fast unlöslich in Aether. Die Lösungen fluoresciren nicht. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Diacetylderivat $C_{14}H_{12}O_6 = C_{10}H_6O_4(C_2H_3O)_2$. Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138—140° (PECHMANN, COHEN). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig.

5. **Säure** $(OH)_2.C_6H_3.C(CH_3):C(OH).CO_2H$ (C : OH : OH = 1 : 2 : 4). **Anhydrid der gebromten Säure** (Bromoxy-β-Methylcumarilsäure) $C_{10}H_7BrO_4$ = OH. $C_6H_2Br\langle{}^{O}_{C(CH_3)}\rangle C.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von β-Methylbromumbelliferondibromid $OH.C_6H_2Br\langle{}^{O\;-\;-\;CO}_{C(CH_3)Br.CHBr}$ mit alkoholischem Kali (PECHMANN, COHEN, *B.* 17, 2134). Man verjagt den Alkohol, zerlegt den Rückstand durch HCl, löst die gefällte Säure in wenig Natronlauge und fällt aus dieser Lösung, durch langes Einleiten von CO_2, das Natronsalz. — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 221° unter Gasentwickelung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, schwer in Benzol. Die Lösung in Vitriolöl färbt sich beim Erwärmen purpurviolett. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt.

6. **Oxybenzylmalonsäure** $C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H)_2$. **Aethyläthersäure** $C_6H_5.CH(OC_2H_5).CH(CO_2H)$ s. Benzalmalonsäure S. 1187.

7. **Larixinsäure.** *Vorkommen.* In der Rinde von dünnen Zweigen der höchstens 20—30 Jahren alte Bäume von Pinus Larix *L.* (Lärchenbaum) (STENHOUSE, *A.* 123, 191). — *Darstellung.* Die zerkleinerte Rinde wird anhaltend und wiederholt mit Wasser bei 80° ausgezogen, die wässerigen Auszüge bei 80° zum Syrup verdunstet und dann mit Wasser destillirt. Das Destillat koncentrirt man bei höchstens 80° und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Sublimation. — Sublimirt in glänzenden, monoklinen Krystallen. Schmelzp.: 153°. Sublimirt schon bei 93°. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. 1 Thl. Säure löst sich in 87,88 Thln. Wasser von 15°, sehr leicht in siedendem Wasser; löslich in Alkohol und weniger leicht in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine Purpurfärbung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, aber nicht FEHLING'sche Lösung. Schwache Säure. Das Ammoniaksalz verliert, beim Verdunsten über Schwefelsäure, alles Ammoniak. Giefst man Barytwasser in eine überschüssige, koncentrirte, wässerige Lösung der Säure, so entsteht ein voluminöser, gallertartiger Niederschlag, der durch CO_2 völlig zerlegt wird.

8. **Plumeriasäure.** *Vorkommen.* An Kalk gebunden im Milchsafte der Plumeria acutifolia *Poir.* (OUDEMANS, *A.* 181, 154). — *Darstellung.* Der eingetrocknete Milchsaft wird zunächst mit Ligroïn behandelt und das Unlösliche mit verdünnter Essigsäure erwärmt. Man verdunstet den sauren Auszug, zerlegt die ausgeschiedenen Krystalle mit Potasche, säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die Säure wird dann noch aus Wasser umkrystallisirt. — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt bei 139° und zersetzt sich gleich darauf. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, schwer in Chloroform. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Ameisensäure und eine zweibasisch-dreiatomige Säure $C_9H_8O_4$ (oder $C_{11}H_{10}O_5$), die unzersetzt in feinen Nadeln sublimirt, sich schwer in Wasser löst und erst oberhalb 240° schmilzt. Von Natriumamalgam wird Plumeriasäure in Hydroplumeriasäure $C_{10}H_{12}O_5$ übergeführt. Bei der trocknen Destillation treten Essigsäure und, wie es scheint, Zimmtaldehyd auf. Beim Schmelzen mit Kali wird Salicylsäure gebildet. — $K_4.C_{10}H_6O_5 + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Abdampfen der Säure mit überschüssigem Kaliumcarbonat. — Grofse, monokline, sehr zerfliefsliche Krystalle. — $Ca(C_{10}H_9O_5)_2 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Vermischen der Säure mit dem sekundären Salz. — Kleine Krystalle. Löslich in 200 Thln. Wasser von 20°. — $Ca.C_{10}H_8O_5 + 5H_2O$. Findet sich im Milchsafte der Plumeria. Rhombische Krystalle. Löslich in 400 Thln. von 20°. — $Ca_3(C_{10}H_7O_5)_2 + 8H_2O$. Kleine Prismen. Wird durch Versetzen des sekundären Salzes mit Kalkwasser erhalten. Krystallisirt auch mit $10H_2O$. — $Ag_2.C_{10}H_8O_5 + H_2O$. Krystallpulver, kaum löslich in Wasser. — $Ag_3.C_8H_7O_5 + H_2O$. Nadeln.

4. Säuren $C_{11}H_{12}O_5$.

1. **Cotarninsäure.** *Bildung.* Bei gelindem Erwärmen von Cotarnin mit sehr verdünnter Salpetersäure (MATTHIESSEN, FOSTER, *A. Spl.* 1, 335). $C_{12}H_{13}NO_3 + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_5 + CH_3.NH_2$. Entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Narkotin (?) (ANDERSON, *A.* 86, 192). Entsteht nicht bei der Oxydation von Cotarnin (WRIGHT, *Soc.* 32, 525), sondern wahrscheinlich nur durch Oxydation einer Beimengung des Cotarnins (GERICHTEN, *B.* 13, 1638). — Leicht löslich in Wasser; wenig löslich in Alkohol und daraus durch Aether fällbar. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird durch Bleizucker völlig ausgefällt. — $Ag_2.C_{11}H_{10}O_5$. Sehr wenig löslich in heifsem Wasser.

2. **Sinapinsäure.** *Bildung.* Sinapin zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Sinapinsäure und Cholin (BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* 84, 19). $C_{16}H_{23}NO_5 + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_5 + C_5H_{15}NO_2$. — *Darstellung.* Man kocht 1 Thl. Rhodansinapin mit 30 Thln. Wasser und

2 Thln. $Ba(OH)_2$ einige Minuten lang, zerlegt den erhaltenen Niederschlag durch verdünnte Salzsäure, löst die freie Säure in wenig heifsem Alkohol und setzt Wasser bis zur Trübung hinzu (REMSEN, COALE, *Am.* 6, 53). — Hellgelbe Nadeln oder kleine Prismen. Schmelzp.: 186,5—192° (kor.). In kaltem Wasser sehr schwer löslich, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem, unlöslich in Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Pyrogallol (?). Die Salze sind meist schwer löslich und sehr unbeständig. Das Kalisalz zersetzt sich rasch an der Luft; es giebt mit Eisenchlorid einen rothen Niederschlag. — $Ba.C_{11}H_{10}O_5$ (bei 110°). Ziemlich beständiger Niederschlag.

Acetylderivat $C_{13}H_{14}O_6 = C_2H_3O_2.C_{10}H_{10}O_2.CO_2H$. *Bildung.* Aus Sinapinsäure und Essigsäureanhydrid (aber nicht Acetylchlorid) (REMSEN, COALE, *Am.* 6, 57). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 281°. Leicht löslich in heifsem Wasser.

3. **γ-Phenylbutter-o-Carbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid $C_{11}H_{10}O_4$ dieser Säure entsteht beim Behandeln des Anhydrides $C_{11}H_8O_4$ der Benzoylpropion-o-Carbonsäure $C_{11}H_{10}O_5$ mit Alkali und Natriumamalgam, in der Kälte (ROSER, *B.* 17, 2773). Durch Kochen mit Baryt geht das Anhydrid $C_{11}H_{10}O_4$ in die Säure $C_{11}H_{12}O_5$ über. Das Baryumsalz verliert, beim Abdampfen mit Wasser, Baryt. — $Ag_2.C_{11}H_{10}O_5$. Niederschlag.

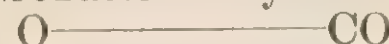
Anhydrid (Phtalid-β-Propionsäure) $C_{11}H_{10}O_4$. Dünne, perlmutterglänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 121° (ROSER, *B.* 17, 2773). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser. — Einbasische Säure. Das Ca- und Ba-Salz sind amorph und sehr leicht löslich in Wasser. — $Ag.C_{11}H_9O_4$. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

4. **Isopropylphenoldicarbonsäure** $OH.C_6H_2(C_3H_7)(CO_2H)_2$ ($CO_2H : OH : C_3H_7 : CO_2H = 1:2:3:5$ (?)). *Bildung.* Entsteht, neben o-Isopropylphenolcarbonsäure $C_{10}H_{12}O_3$, beim Behandeln von o-Isopropylphenol $C_3H_7.C_6H_4.OH$ mit Natrium und CO_2 bei 150° (FILETI, *G.* 16, 128). Unterscheidet sich von der Säure $C_{10}H_{12}O_3$ durch die Unlöslickeit in $CHCl_3$. — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt unter Schwärzung gegen 295°. Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Ligroïn, $CHCl_3$, Benzol; leicht löslich in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt.

5. **Brenzhydrylpropioncarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Die freie Säure existirt nicht, da sie sofort in Wasser und Anhydrid zerfällt. Dieses entsteht beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Phtalylpropionsäure $C_{11}H_8O_4$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1681). — $Ba.C_{11}H_{10}O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen des Anhydrids mit Barytwasser, Entfernen des freien Baryts durch CO_2 und Fällen der Lösung mit Alkohol.

Anhydrid $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_4\langle{}^{CH-C_2H_4.CO_2H}_{CO>O}$. Glasglänzende Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 140° (G., M.). Wenig löslich in kaltem Wasser, mäfsig leicht in heifsem, leicht in Alkohol u. s. w. Zerlegt kohlensaure Salze. — $Ba(C_{11}H_9O_4)_2$. Durch Sättigen des Anhydrids mit $BaCO_3$. — $Ag.C_{11}H_9O_4$. Körnig-krystallinische Fällung.

6. **Phenylitamalsäure** $C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Bittermandelöl mit Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid (JAYNE, *A.* 216, 108). $C_7H_6O + Na_2.C_4H_4O_4 + (C_2H_3O)_2O = C_{11}H_{10}O_4 + 2Na.C_2H_3O_2$. — *Darstellung.* Siehe Isophenylcrotonsäure (S. 914). — $Ca.C_{11}H_{10}O_5$. Amorph. Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ba.C_{11}H_{10}O_5 + 2H_2O$. Kleine vierseitige Tafeln. Schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser. — $Ag_2.C_{11}H_{10}O_5$. Flockiger Niederschlag, der beim Schütteln krystallinisch wird.



Anhydrid (Phenylparakonsäure) $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5.\dot{C}H.CH(CO_2H).\dot{C}H_2$. Lange, sehr glänzende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 99°. Das im Exsiccator entwässerte Anhydrid verliert bei 100° etwa 2% an Gewicht und schmilzt dann bei 109°. Wird es jetzt aus Wasser umkrystallisirt, so schmilzt es wieder bei 99°. Ganz unlöslich in CS_2, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Zerfällt bei der Destillation in CO_2, Isophenylcrotonsäure $C_{10}H_{10}O_2$ und das Anhydrid der Phenyloxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3$. Verhält sich gegen Carbonate, in der Kälte, wie eine einbasische Säure, liefert aber beim Erwärmen mit Basen Salze der Phenylitamalsäure. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl; zersetzt sich beim Kochen mit verdünntem H_2SO_4 in CO_2, das Anhydrid der Phenyloxybuttersäure $C_{10}H_{12}O_3$ und eine bei 179° schmelzende Säure $C_{20}H_{20}O_4$ (H. ERDMANN, *A.* 228, 177). — $Ca(C_{11}H_9O_4)_2 + 2H_2O$. Krystallisirt über H_2SO_4 in farrenkrautartigen Krystallen. Leicht löslich in Wasser. Wandelt sich bei 140° in das Salz der Isophenylcrotonsäure um. — $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Glänzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Monoäthylester $C_{13}H_{16}O_5 = C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2H$. *Bildung.*

Bei halbstündigem Kochen des entsprechenden Anhydrids (Phenylparakonsäureester) mit verdünntem Ammoniak (H. ERDMANN, *B.* 17, 417). — Oel. Reagirt sauer. Geht beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren in Phenylparakonsäureester über. — $C_{13}H_{15}O_5.Cu.OH$. Blaugrüner Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser. Geht bei 120° in $C_{13}H_{14}O_4.Cu$ über.



Anhydrid (Phenylparakonsäureester) $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5.\dot{C}H.CH(CO_2.C_2H_5).\dot{C}H_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phenylparakonsäure mit Alkohol und HCl (ERDMANN). — Aromatisch riechendes Oel. Siedet unzersetzt weit über 360°.

Nitrophenylparakonsäuren $C_{11}H_9NO_6 = C_{11}H_9(NO_2)O_4$. a. m-Nitroderivat. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen m-Nitrobenzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumsuccinat auf 125° (SALOMONSON, *R.* 6, 2). $C_7H_5(NO_2)O + Na_2.C_4H_4O_4 + (C_2H_3O)_2O = Na.C_{11}H_8NO_6 + Na.C_2H_3O_2 + C_2H_4O_2$. Man löst das Produkt in Wasser, schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus und fällt dann mit HCl. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Soda und fällt die Sodalösung auch durch HCl. Alle gefällte Säure wird aus heißem Wasser umkrystallisirt, wobei zunächst m-Nitrobenzoësäure sich ausscheidet; die Nitrophenylparakonsäure bleibt in der Mutterlauge. — Krystallinische Masse (aus Wasser). Schmelzp.: 171°. Verkohlt bei der Destillation. Leicht löslich in heißem Wasser; unlöslich in Benzol und CS_2. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird von Essigsäureanhydrid bei 200° nicht angegriffen. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. — $Pb(C_{11}H_8NO_6)_2$. Niederschlag. Krystallisirt aus heißem Wasser in kleinen Nadeln. — $Cu.\bar{A}_2$. Hellblauer Niederschlag. Krystallisirt aus heißem Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Nadeln.

Kocht man m-Nitrophenylparakonsäure mit NH_3 und $BaCl_2$, so fällt m-nitrophenylitamalsaures Barium $Ba.C_{11}H_9NO_7$ als Pulver nieder.

Methylester $C_{12}H_{11}NO_6 = C_{11}H_8NO_6.CH_3$. *Bildung.* Aus m-Nitrophenylparakonsäure mit Holzgeist und HCl (SALOMONSON, *R.* 6, 13). — Bleibt bei —12° flüchtig. Riecht pfefferminzartig.

b. p-Nitroderivat. *Bildung.* Durch 4stündiges Erhitzen von p-Nitrobenzaldehyd mit Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid auf 130° (SALOMONSON, *R.* 6, 6). Beim Eintragen von Phenylparakonsäure in eiskalte, rauchende Salpetersäure (H. ERDMANN, *B.* 18, 2742). Man fällt mit Wasser und erwärmt den gewaschenen Niederschlag mit Baryt. Hierbei fällt p-nitroitamalsaures Baryum aus, das man durch HCl zerlegt. — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 155° (E.); 163° (E.). Unlöslich in CS_2, schwer löslich in Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leicht in Alkohol, ziemlich löslich in heißem Wasser. Wird von $KMnO_4$ zu p-Nitrobenzoësäure oxydiert. — $Cu(C_{11}H_8NO_6)_2$. (S.). — $Ag.\bar{A}$. Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem (S.).

Methylester $C_{12}H_{11}NO_6 = C_{11}H_8NO_6.CH_3$. Gleicht dem m-Nitroderivat (SALOMONSON).

Aethylester $C_{13}H_{13}NO_6 = C_{11}H_8NO_6.C_2H_5$. Flüssig (SALOMONSON).

p-Nitrophenylitamalsäure $C_{11}H_{11}NO_7 = C_6H_4(NO_2).CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Nitrophenylparakonsäure mit NH_3 und $BaCl_2$ fällt p-nitrophenylitamalsaures Baryum nieder. Man zerlegt dieses Salz, in der Kälte, durch HCl und schüttelt mit Aether aus (SALOMONSON, *R.* 6, 10). — Amorph. Geht schon bei 100° in p-Nitrophenylparakonsäure über. — $Ba.C_{11}H_9NO_7$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser.

Amidophenylparakonsäure $C_{11}H_{11}NO_4 = C_{11}H_9(NH_2)O_4$. a. m-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von m-Nitrophenylparakonsäure mit Sn und HCl (SALOMONSON, *R.* 6, 18). — $C_{11}H_{11}NO_4.HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn. Zersetzt sich bei 200—205°. — $(C_{11}H_{11}NO_4.HCl)_2.PtCl_4$. Hellgelb. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

b. p-Derivat. *Bildung.* Beim Behandeln von p-Nitrophenylparakonsäure mit Sn und HCl (SALOMONSON). — $C_{11}H_{11}NO_4.HCl$. Gleicht dem Salze des m-Derivates.

6. **Säure** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. **Piperoketonsäure** $C_{12}H_{12}O_5 = CH_2.O_2.C_6H_3.CH_2.CO.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen einer Lösung von 1 Thl. Dibrompiperhydronsäure und 1 Thl. Na_2CO_3 in 10 Thln. Wasser (WEINSTEIN, *A.* 227, 33). $CH_2.O_2.C_6H_3.C_4H_6Br_2.CO_2H + H_2O = C_{12}H_{12}O_5 + 2HBr$. Man lässt erkalten, filtrirt, säuert das Filtrat mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Seideglänzende, verfilzte Nadeln (aus CS_2). Schmelzp.: 84°. Ziemlich löslich in Wasser, wenig in Ligroïn, äußerst leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Natriumamalgam in Oxypiperhydronsäure $C_{12}H_{14}O_5$ umgewandelt. — Der Aethylester ist flüssig; er liefert mit Essigsäureanhydrid kein Acetylderivat. — $Ca.\bar{A}_2$. Krystallinisch. Aeußerst leicht löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

5. Säuren $C_{12}H_{14}O_5$.

1. **Phenylhomoitamalsäure** $C_6H_5.CH(OH).CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Das Natriumsalz dieser Säure entsteht bei 8—10stündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen von Bittermandelöl, brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 120—130° (PENFIELD, *A.* 216, 119). $C_7H_6O + Na_2.C_5H_6O_4 + (C_2H_3O)_2O = C_{12}H_{12}O_4 + 2Na.C_2H_3O_2$. Man übergiefst das Produkt mit Wasser und zieht durch Aether etwas Zimmtsäure, Phenylhomoparakonsäure u. s. w. aus. Die wässerige Schicht wird mit HCl versetzt und das ausgeschiedene Oel aus Benzol oder einem Gemisch von Aether und CS_2, in der Kälte, auskrystallisirt. — Nicht im freien Zustande bekannt; zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und das Anhydrid. — $Ca.C_{12}H_{12}O_5 + 3H_2O$. Nadeln; ziemlich schwer löslich in Wasser. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Gleicht dem Calciumsalz; schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

Anhydrid (Phenylhomoparakonsäure) $C_{12}H_{12}O_4$. Glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 177°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, in Alkohol und Aether. Liefert mit HBr die Säure $C_{12}H_{13}BrO_4$. Zerfällt in der Hitze in CO_2, Bittermandelöl und Butenylbenzol $C_{10}H_{12}$. Einbasische Säure, liefert aber beim Erwärmen mit Basen Salze der Phenylhomoitamalsäure. – $Ag.C_{12}H_{11}O_4$. Kleine Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

2. **Säure** $\begin{array}{l}C_6H_5.CH.CO_2H\\CO_2H.CH.CH(OH).CH_3\end{array}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenylacetbernsteinsäureester $\begin{array}{l}C_6H_5—CH.CO_2.C_2H_5\\C_2H_5O.CO.CH.CO.CH_3\end{array}$ mit Natriumamalgam (WELTNER, *B.* 18, 791). — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein, weil Säuren, aus den Salzen, sofort das Anhydrid $C_{12}H_{12}O_4$ ausfällen. Die Salze sind nur bei Gegenwart überschüssiger Basen beständig. Kocht man das Ca- oder Ba-Salz mit Wasser, so entsteht das Ca- oder Ba-Salz des Anhydrides und freie Base. — $Ag_2.C_{12}H_{12}O_5$. Flockiger Niederschlag.

Anhydrid (Phenylvalerolaktocarbonsäure) $C_{12}H_{12}O_4 = \begin{array}{l}C_6H_5.CH.CO.O\\\quad\cdot\quad\quad /\\CO_2H.CH.CH.CH_3\end{array}$. Quadratische Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 167,5° (WELTNER). Einbasische Säure; liefert beim Kochen mit Alkalien oder Erden Salze der Säure $C_{12}H_{14}O_5$. — $Ca(C_{12}H_{11}O_4)_2$ Krusten.

6. Säuren $C_{14}H_{18}O_5$.

1. **Filixsäure** *Vorkommen.* In der Wurzel von Aspidium Filix mas (LUCK, *A.* 54, 119). — *Darstellung.* Das officinelle (wurmtreibende) Extractum filicis wird durch dreitägiges Maceriren der gepulverten und getrockneten Wurzel mit 3 Thln. Aether und Verdunsten des ätherischen Auszuges erhalten. Nach längerem Stehen scheidet sich daraus Filixsäure ab, die man abpresst, in wässerigem Alkohol, unter Zusatz von Potasche, löst und dann mit verdünnter Essigsäure fällt. Sie wird aus Aether umkrystallisirt (GRABOWSKI, *A.* 143, 279). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Buttersäure und Phloroglucin. $C_{14}H_{18}O_5 + 2H_2O = 2C_4H_8O_2 + C_6H_6O_3$. Dampft man die Lösung der Filixsäure in koncentrirter Kalilauge nur so weit ab, dass sie breiig wird, so entsteht ein Körper $C_{10}H_{12}O_4$, wahrscheinlich Phloroglucinmonobutyrat. $C_{14}H_{18}O_5 + H_2O = C_{10}H_{12}O_4 + C_4H_8O_2$. Aus Phloroglucin und Butyrylchlorid entsteht keine Filixsäure. — $Pb(C_{14}H_{17}O_5)_2$.

Chlorfilixsäure $C_{14}H_{17}ClO_5$. *Darstellung.* Durch Ueberleiten von trockenem Chlor über gelinde erwärmte Filixsäure (LUCK, *Gm.* 7, 1064). — Amorph, gelbbraun. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und CS_2. — $Pb(C_{14}H_{16}ClO_5)_2$. Niederschlag.

Trichlorfilixsäure $C_{14}H_{15}Cl_3O_5$. *Darstellung.* Durch Einleiten von überschüssigem Chlor durch Wasser, in welchem Filixsäure vertheilt ist (LUCK). — Amorph, gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — $Pb(C_{14}H_{14}Cl_3O_5)_2$. Niederschlag.

2. **Hydroxydibenzoësäure.** *Bildung.* Hydroxybenzylursäure (S. 761) zerfällt, beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge, in Benzylalkohol, Glycin und Hydroxydibenzoësäure (OTTO, *A.* 134, 330). $2C_{16}H_{21}NO_5 + H_2O = 2C_7H_8O + 2C_2H_5NO_2 + C_{14}H_{18}O_5$. — Die freie Säure oxydirt sich äufserst leicht an der Luft.

Diäthylester $C_{18}H_{26}O_5 = C_{14}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (OTTO). — Flüssig. Siedep.: 205—207°. Schwerer als Wasser. Von äufserst widerlichem Geruche. Unlöslich in Wasser.

C. Säuren $C_nH_{2n-12}O_5$.

1. Säure $C_8H_4O_5$.

Methyläthersäure (Opinsäure) $C_9H_6O_5 + 2H_2O = CH_3O.C_8H_3O_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von HJ auf Hemipinsäure (LIECHTI, *A. Spl.* 7, 151; BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 809). $C_{10}H_{10}O_6 + HJ = C_9H_6O_5 + CH_3J + H_2O$. — *Darstellung.* Man erwärmt gelinde Hemipinsäure mit etwas ganz koncentrirter Jodwasserstoffsäure, bis sich Gasblasen entwickeln, dann schwenkt man um, bis die Gasentwickelung aufhört, erwärmt hierauf wieder u. s. f. Die meiste Jodwasserstoffsäure wird durch HgO entfernt und die Lösung eingedampft. — Lange Prismen. Reichlich löslich in Wasser und Alkohol, nur spurenweise in Aether. Wird bei 105° zähe und schmilzt vollständig bei 148°. Wird durch Eisenchlorid bläulich-violett gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Ist wahrscheinlich das Anhydrid der zweibasisch-vieratomigen Norhemipinmethyläthersäure $C_9H_8O_6 = C_6H_2(OCH_3)(OH)(CO_2H)_2$.

2. Säuren $C_9H_6O_5$.

1. **Dioxycumarilsäure** $(OH)_2.C_6H_2\langle{O \atop CH}\rangle C.CO_2H$. **Diäthyläthersäure** $C_{13}H_{14}O_5 = (C_2H_5O)_2.C_8H_3O.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromäskelatindiäthyläther $(C_2H_5O)_2.C_6H_2\langle{O \atop C_2HBr}\rangle CO$ mit alkoholischem Kali (W. WILL, *B.* 16, 2119). — Sehr feine Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 195°.

2. **α-Phenylglyoxyl-o-Carbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CO.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzoësäure, beim Behandeln des Oxychinons $C_{16}H_9(OH)O_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (BREUER, ZINCKE, *A.* 226, 53). Bei der Oxydation von o-Hydrindonaphtencarbonsäure $C_6H_4\langle{CH_2 \atop CH_2}\rangle CH.CO_2H$ mit alkalischer Chamäleonlösung (SCHERKS, *B.* 18, 379). — *Darstellung.* Man löst 10 g des Oxychinons in Natron und ½ l Wasser auf, setzt 17 g $KMnO_4$ allmählich hinzu und erwärmt auf 100°. Man versetzt die Lösung mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird an Baryt gebunden; erst krystallisirt das Salz der Säure $C_9H_6O_5$. — Oel, das sehr langsam krystallinisch erstarrt und dann bei 138—140° (SCHERKS; ZINCKE, *A.* 240, 142) schmilzt. Leicht löslich in Lösungsmitteln, aufser in $CHCl_3$; scheidet sich aus den Lösungen ölig ab. Wird von Natriumamalgam zu Carbonmandelsäure $C_9H_8O_5$ reducirt. Liefert beim Erhitzen nur Phtalsäureanhydrid. — $K_2.C_9H_4O_5$. Feine Nadeln oder Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_9H_4O_5 + 2H_2O$. Grofse, sechsseitige Tafeln (aus Wasser). Bleibt bei 230° unverändert. — $Cu.C_9H_4O_5 + Cu(OH)_2 + 6H_2O$. Dicke, blaue, leicht lösliche Krystalle. — $Ag_2.C_9H_4O_5$. Krystallinischer Niederschlag.

3. **Daphnetilsäure** $(OH)_3.C_6H_2.C \vdots C.CO_2H$ s. Säure $C_9H_8O_6$.

3. Säuren $C_{10}H_8O_5$.

1. **Benzoylessig-o-Carbonsäure** $C_{10}H_8O_5 + H_2O = CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Phtalylessigsäure $C_{10}H_6O_4$, (S. 1191) in überschüssiger kalter Natronlauge gelöst, nimmt Wasser auf. Säuren fällen aus der Lösung Benzoylessig-o-Carbonsäure. Die Phtalylessigsäure ist daher als Anhydrid dieser Säure aufzufassen (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1553). — Glasglänzende, breite Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 90° und zerfällt dabei in CO_2, Wasser und Acetophenoncarbonsäure $C_9H_8O_3$. Auch durch Kochen mit Wasser oder Alkalien erfolgt diese Zerlegung. Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung $C_{10}H_7NO_4$. Geht beim Stehen mit Vitriolöl in Phtalylessigsäure über. — $Ag_2.C_{10}H_6O_5$. Feinkörnig-krystallinischer Niederschlag.

Methylaminsäure $NH(CH_3).CO.C_6H_4.CO.CH_2.CO_2H$ s. S. 1192.

β-Isonitrosopropion-o-Benzoësäureanhydrid $C_{10}H_7NO_4 = C_6H_4\langle{C - CH_2.CO_2H \atop CO_2.N}\rangle$.

Bildung. Bei 24stündigem Stehen von benzoylessigcarbonsaurem Natrium mit einer wässerigen Hydroxylaminlösung (GABRIEL, *B.* 16, 1993). $C_{10}H_8O_5 + NH_3O = C_{10}H_7NO_4 + 2H_2O$. Man fällt die Lösung mit HCl. Krystallinisch. Schwer löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in NH_3 und Natron. Zerfällt beim Schmelzen in CO_2 und die Verbindung $C_9H_7NO_2$ (s. Acetophenoncarbonsäure $C_9H_8O_3$) (S. 1062). Liefert, beim Kochen mit Brom und Eisessig das Derivat $C_9H_5Br_2NO_2$. — $Ag.C_{10}H_6NO_4$ (bei 100°). Pulveriger Niederschlag aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Wird durch Fällen der Verbindung $C_{10}H_7NO_4$ mit $AgNO_3$ und NH_3 bereitet.

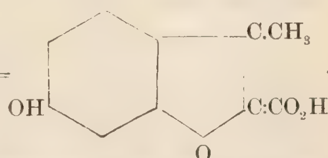
2. **Chloroxynaphtalinsäure** $C_{10}H_7ClO_5$. *Bildung.* Durch Behandeln von Naphtalin mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure (HERMANN, *A.* 151, 63). $C_{10}H_8 + 3ClHO_2 =$

$C_{10}H_7ClO_5 + 2HCl + H_2O$. — *Darstellung.* Eine bei 80° bereitete Lösung von 128 g Naphtalin in 600 g reiner Schwefelsäure wird mit 600 g Wasser verdünnt, 128 g Naphtalin hinzugefügt und innerhalb 5 Tagen, in sehr kleinen Portionen, 368 g gepulvertes Kaliumchlorat zugesetzt, so dass das Gemisch nie über 40° warm wird. Ist alles Gas verschwunden, so wird die abgeschiedene butterartige Masse wiederholt mit warmem Wasser ausgezogen, die wässerigen Auszüge mit Aether geschüttelt, der Aether verdunstet und der Rückstand in Benzol aufgenommen. In dem Benzol lösen sich Chloroxynaphtalinsäure und etwas Phtalsäure. — Syrup, ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Geht beim Kochen mit Wasser, und rascher beim Behandeln mit Baryt, in Dioxynaphtalinsäure $C_{10}H_8O_6$ über.

3. **Furilsäure** $(C_4H_3O)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von 1 Thl. fein zerriebenem Furil $C_4H_3O_2.CO.CO.C_4H_3O$ (Bd. I, S. 790) in 25 Thln. 15procentiger Kalilauge bei 80° (E. FISCHER, *A.* 211, 222). Die stark abgekühlte Lösung wird mit verdünnter H_2SO_4 übersättigt und die filtrirte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Man koncentrirt, durch Eindampfen, die ätherische Lösung, fällt durch Ligroïn gelöste Harze und verdunstet weiter. — Feine Nadeln. Sehr unbeständig, namentlich im feuchten Zustande. Zersetzt sich bei 100° vollständig. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung scheidet schon bei 0°, nach einigen Stunden, ein dunkles Harz ab; viel beständiger in alkalischer Lösung. Löst sich in Vitriolöl mit dunkelbrauner Farbe.

Dibromfurilsäure $C_{10}H_6Br_2O_5$. *Bildung.* Beim Kochen von 1 Thl. Dibromfuril mit 4 Thln. Barythydrat und 25 Thln. Wasser (FISCHER). — Gleicht der Furilsäure. Die alkoholische Lösung färbt sich, beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure, tief fuchsinroth, und auf Zusatz von Wasser, fallen rothe Flocken aus, die sich in Aether mit rother, in Alkalien mit gelber Farbe lösen. — $Ba(C_{10}H_5Br_2O_5)_2$ (im Vakuum getrocknet). Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol.

4. m *α*-**Dioxymethylcumarilsäure** $C_{10}H_8O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ =



Bildung. Man versetzt Natriumäthylat (mit 1 Atom Natrium) mit (1 Mol.) Phloroglucin und dann mit (1 Mol.) Chloracetessigsäureäthylester (LANG, *B.* 19, 2934). $(OH)_2.C_6H_3.ONa + C_4H_4ClO_3.C_2H_5 = C_{10}H_7O_5.C_2H_5 + NaCl + H_2O$. Es entsteht Dioxymethylcumarilsäureäthylester, den man durch Kalilauge verseift. — Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 281° unter Abgabe von CO_2. Löst sich in warmem Vitriolöl mit indigoblauer Farbe. — Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

Aethylester $C_{12}H_{12}O_5 = C_{10}H_7O_5.C_2H_5$. Kleine Nadeln. Schmelzp.: 242° (LANG). Löst sich in kalten Alkalien.

5. **Benzoylmalonsäure** $C_6H_5.CO.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus C_7H_5OCl und Natriummalonsäureester (C. A. BISCHOFF, *B.* 16, 1044). — Sehr unbeständig. Giebt beim Verseifen Benzoësäure.

o-Nitrobenzoylmalonsäure $C_{10}H_7NO_7 = C_6H_4(NO_2).CO.CH(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{14}H_{15}NO_7 = C_{10}H_5NO_7(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Dinatriummalonsäurediäthylester und 1 Mol. o-Nitrobenzoylchlorid (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2796). Beim Behandeln von Dinitrodibenzoylmalonsäurediäthylester $[C_6H_4(NO_2).CO]_2.C(CO_2.C_2H_5)_2$ mit Natriumäthylat (BISCHOFF, RACH). — Grofse, dünne, sechsseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 54°. Unlöslich in Wasser, löslich in Soda. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Giebt mit Natriumäthylat eine Natriumverbindung $C_{14}H_{14}NO_7.Na$.

Brom o-Nitrobenzoylmalonsäurediäthylester $C_{14}H_{14}BrNO_7 = C_6H_4(NO_2).CO.CBr(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus der Natriumverbindung des o-Nitrobenzoylmalonsäureesters und Brom (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2793). — Lange, dicke Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 72°.

6. **o-Cumarincarboxylsäure** $OH.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$. **Anhydrid** $C_{10}H_6O_4$ = $C_6H_4\langle{O-CO \atop CH:C.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemenges aus Salicylaldehyd, Malonsäure und Eisessig (STUART, *Soc.* 49, 366). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 187°. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Cumarin.

Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. — $Ba(C_{10}H_5O_4)_2$. Niederschlag. — $Ag.C_{10}H_5O_4$. Niederschlag.

o-**Methoxybenzalmalonsäure** $C_{11}H_{10}O_5 = CH_3O.C_6H_4.CH:C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Aus Salicylaldehydmethyläther, Malonsäure und Eisessig bei 100° (STUART, *Soc.* 53, 142). — Schmilzt unter Aufschäumen bei 178°. Bei einstüngem Kochen der Säure mit Wasser, zerfallen 76—78% der Säure in Salicylaldehydmethyläther und Malonsäure und 8—9% in o-Methoxylzimmtsäure $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ und CO_2.

7. *α*-**Oxybromcarmin** $C_{10}H_6Br_2O_5$ s. Carminsäure $C_{17}H_{18}O_{10}$.

4. Säuren $C_{11}H_{10}O_5$.

1. **Benzoxyl-o-Propioncarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CO.C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Auflösen von Phtalylpropionsäure $C_{11}H_8O_4$ in überschüssiger Natronlauge (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1680). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig, sondern zerfällt sofort in Wasser und Phtalylpropionsäure.

2. *β*-**Benzoxylpropion-o-Carbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ (identisch mit Benzoxyl-o-Propioncarbonsäure ?). *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Aethindiphtalyl und Isoäthindiphtalyl $C_{18}H_{10}O_4$, bei einstündigem Erhitzen von 3 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Bernsteinsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat auf 240—250° (ROSER, *B.* 17, 2770). $C_8H_4O_3 + C_4H_6O_4 = C_{11}H_8O_4 + CO_2 + H_2O$. Beim Auskochen der Masse mit Wasser löst sich das Anhydrid $C_{10}H_8O_4$, das durch Kochen mit Wasser allmählich in die langsam krystallisirende Säure $C_{11}H_{10}O_5$ übergeht. — Aus der Lösung in Aether scheidet sich die Säure, auf Zusatz von Ligroïn, in kleinen, glänzenden Prismen ab. Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wandelt sich bei längerem Erhitzen auf 100° in das Anhydrid um. Durch Behandeln des Anhydrids mit Natriumamalgam entsteht das Anhydrid der *γ*-Phenylbutter-o-Carbonsäure $C_{11}H_{12}O_5$. — $Ca.C_{11}H_8O_5$. Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als ein Pulver gefällt. — $Ba.\bar{A}$. Kleine, glänzende Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. In Wasser unlösliches Pulver.

Anhydrid $C_{11}H_8O_4 = \begin{matrix} CO{-}O\,O{-}CO \\ C_6H_4.C.CH_2.CH_2 \end{matrix}$ (?). Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 120° (R., *B.* 17, 2770). Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem Alkohol. Geht durch Kochen mit Wasser, Alkalien oder Carbonaten in die Säure über. Zerfällt beim Kochen, für sich, in CO_2 und das Anhydrid der o-Propiophenoncarbonsäure $C_{10}H_{10}O_3$. Mit HJ (und Phosphor) entsteht *γ*-Phenylbutter-o-Carbonsäure $CO_2H.C_6H_4.C_3H_6.CO_2H$. Beim Erwärmen mit verdünntem Ammoniak entsteht *β*-Phtalimidylpropionsäure (s. u.) und beim Verdampfen mit starkem, alkoholischem Ammoniak Phtalimidylpropiolakton (s. u.).

β-**Phtalimidylpropionsäure** $C_{11}H_9NO_3 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C:CH.CH_2.CO_2H \\ CO{>}NH \end{matrix}\right.$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Anhydrides $C_{11}H_{18}O_4$ (s. o.) mit verdünntem Ammoniak (ROSER, *B.* 18, 3119). Sobald die Lösung dunkelviolett geworden ist, lässt man erkalten, säuert mit HCl an und erwärmt. — Haarfeine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 225°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Die Salze zersetzen sich beim Erwärmen ihrer Lösungen. — $Ca(C_{11}H_8NO_3)_2 + H_2O$. $Ba.\bar{A}_2$. Kleine, glänzende Krystalle. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Phtalimidylpropiolakton $C_{11}H_9NO_3 = \begin{matrix} C_6H_4.C.CH_2.CH_2 \\ CO.NH.O\;\;CO \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Verdampfen des Anhydrids $C_{11}H_8O_4$ (s. o.) mit starkem, alkoholischem Ammoniak (ROSER, *B.* 18, 3120). — Kleine, rautenförmige Tafeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 205° unter Rothfärbung und Zersetzung. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in Alkohol. Löst sich nicht in kalter Sodalösung, aber leicht in Alkalien, dabei Salze der Säure $C_{11}H_{11}NO_4$ liefernd. Erwärmt man die Lösung in NH_3 mit Salzsäure, so entsteht *β*-Phtalimidylpropionsäure. Beim Abdampfen mit HCl wird das Anhydrid $C_{11}H_8O_4$ zurück gebildet. — $Ca.C_{11}H_9NO_4$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, krystallinisch gefällt. — $Ba.\bar{A}$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, flockig gefällt. — $Ag_2.\bar{A}$. Schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

3. **Benzoylbernsteinsäure** $C_6H_5.CO.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$. **Diäthylester** $C_{15}H_{18}O_5 = C_{11}H_8O_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen in eine Lösung von 2,5 g Natrium in 30 g absolutem Alkohol erst von 20 g Benzoylessigsäureäthylester und dann von 12 g Chloressigsäureäthylester (PERKIN, *Soc.* 47, 273). Man erwärmt das Gemisch 2 Stunden lang auf dem Wasserbade, destillirt dann den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Dickflüssig. Lässt sich, bei raschem Erhitzen

kleiner Mengen, im Vakuum destilliren. Siedep.: 260—265° bei 160 mm. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirtem Barytwasser, in Bernsteinsäure, Benzoësäure und Alkohol. Wird beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Benzoylpropionsäure, CO_2 und Alkohol gespalten. — $C_{15}H_{17}O_5.Na$. Amorph. Mäfsig löslich in Alkohol.

4. *β*-**Benzoylisobernsteinsäure** $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Bromacetophenon $C_6H_5.CO.CH_2Br$ (BISCHOFF, *B.* 16, 1044; KUES, PAAL, *B.* 18, 3324). — Feine Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt unter Aufschäumen bei 178—179°, dabei in CO_2 und Benzoylpropionsäure zerfallend (K., P.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser oder Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Ligroïn. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

5. Säuren $C_{12}H_{12}O_5$.

1. **Phenylacetbernsteinsäure** $\begin{matrix} C_6H_5 & CH.CO_2H \\ CH_3.CO.CH.CO_2H \end{matrix}$. Der Diäthylester dieser Säure entsteht aus Natriumacetessigester und Phenylbromessigester (RÜGHEIMER, *B.* 14, 430; WELTNER, *B.* 17, 71). $C_4H_5O_3.C_2H_5 + C_6H_5.CHBr.CO_2.C_2H_5 = C_{12}H_{10}O_5(C_2H_5)_2 + HBr$. — Grofse Blätter. Schmelzp.: 120—121° (W.). Der Diäthylester zerfällt, beim Kochen mit koncentrirtem Kali, in Essigsäure und Phenylbernsteinsäure und beim Kochen mit verdünntem HCl oder Barytwasser in (Alkohol), CO_2 und Phenylacetpropionsäure $C_{11}H_{12}O_3$. Wird von Natriumamalgam in die Säure $C_{12}H_{14}O_4$ umgewandelt. Durch alkoholisches Ammoniak entstehen bei 130° die Verbindungen $C_{12}H_{12}N_2O_2$ und $C_{12}H_{15}NO_3$ (?). — $K_2.C_{12}H_{10}O_5$. Glänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser.

Monoäthylester $C_{14}H_{16}O_5$. a. Derivat $\begin{matrix} C_6H_5 . CH.CO_2.C_2H_5 \\ C_2H_3O.CH.CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Diäthylester, bei der Darstellung von diesem (aus Natriumacetessigester) (W., *B.* 17, 71). — Feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmelzp.: 132,5°. Zerfällt in der Hitze in CO_2 und Phenyllävulinsäureester $C_{11}H_{11}O_3.C_2H_5$.

b. Derivat $\begin{matrix} C_6H_5-CH.CO_2H \\ C_2H_3O.CH.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. *Bildung.* Beim Versetzen von Phenylbromessigsäure $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ mit (1 Mol.) Natriumäthylat und dann mit (1 Mol.) Natriumacetessigsäureäthylester (WELTNER, *B.* 18, 790). Man destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und zerlegt dann die wässerige Lösung durch HCl. — Perlmutterglänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.: 128°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich nicht bei 200°, liefert aber beim Kochen mit Barytwasser Phenyllävulinsäure $C_{11}H_{12}O_3$. — $Ag.\bar{A}$. Krystallkörner aus Wasser.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_5 = C_{12}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 75—76° (W., *B.* 17, 71).

Ammoniakderivate der Phenylacetbernsteinsäure. a. **Verbindung** $C_{12}H_{12}N_2O_2$. *Bildung.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{13}H_{15}NO_3$, beim Erhitzen von Phenylacetbernsteinsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak auf 130—140° (WELTNER, *B.* 18, 794). Man verdunstet das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade und filtrirt die ausgefällte Verbindung $C_{12}H_{12}N_2O_2$ ab; gelöst bleibt die Verbindung $C_{13}H_{15}NO_3$. — Stark glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 264°. Schwer löslich in Alkohol. Löst sich langsam in verdünnter Natronlauge, dabei in NH_3 und die Verbindung $C_{12}H_{11}NO_3$ zerfallend.

b. **Verbindung** $C_{13}H_{15}NO_3$ (?). *Bildung.* Siehe die Verbindung $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (WELTNER, *B.* 18, 795). Man verdunstet das alkoholische Filtrat von der Darstellung der Verbindung $C_{12}H_{12}N_2O_2$, löst den Rückstand in kalter Natronlauge, zerlegt das sich bald ausscheidende Natriumsalz durch HCl, löst den Niederschlag in Baryt und fällt die Lösung mit HCl. — Lange, feine, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 128—129°. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in CO_2, NH_3 und Phenyllävulinsäure $C_{11}H_{12}O_3$.

c. **Verbindung** $C_{12}H_{11}NO_3$. *Bildung.* Beim Lösen der Verbindung $C_{12}H_{12}N_2O_2$ in kalter, verdünnter Natronlauge oder beim Kochen derselben mit Salzsäure (WELTNER, *B.* 18, 794). $C_{12}H_{12}N_2O_2 + H_2O = C_{12}H_{11}NO_3 + NH_3$. — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 148—149°. Verhält sich wie eine Säure.

2. **Benzylacetessigsäure-o-Carbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2H$. **Aethylester** $C_{14}H_{16}O_5 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei $^1/_3$ stündigem Erwärmen von 1 Thl. Phtalylacetessigester $C_6H_4\langle{C \atop CO}\rangle O$ $C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$, gelöst in 15 Thln. Eisessig, mit Zinkstaub (BÜLOW, *A.* 236, 191). Man verdünnt die Lösung

mit dem doppelten Volumen Wasser und stellt in die Kälte. — Nadeln. Schmelzp.: 92°. Leicht löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Alkohol, CO_2 und Benzylaceton-o-Carbonsäure $C_{11}H_{12}O_3$.

3. **Säure** $(CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H).CH:CH.CHO$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Eugetinmethylätbersäure $(CH_3O)_2.C_6H_2(C_3H_5).CO_2H$ mit $KMnO_4$ (WASSERMANN, *Bl.* 32, 3). — Schmelzp.: 162—163°.

6. Benzylacetsuccinsäure $C_{13}H_{14}O_5 = CH_3.CO.C(C_7H_7)(CO_2H).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Der Diäthylester dieser Säure $(C_2H_5)_2.C_{13}H_{12}O_5$ entsteht aus Acetsuccinsäureester $C_2H_3O.CH\langle{}^{CH_2.CO_2.C_2H_5}_{CO_2.C_2H_5}$, Natriumäthylat und Benzylchlorid (CONRAD, *B.* 11, 1058). — Siedep.: 310°; spec. Gew. = 1,088 bei 15°/16,5°.

D. Säuren $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. α-Salylsäure $C_{14}H_{14}O_5$ s. Salicylaldehyd.

2. Resacetsäure $C_{18}H_{22}O_5$. *Bildung.* Das Natriumsalz dieser Säure entsteht bei dreistündigem Kochen von Acetylessigsäureäthylester mit Natriumäthylat (oder anderen Natriumalkoholaten) (ISBERT, *A.* 234, 168). $3C_6H_{10}O_3 = C_{18}H_{22}O_5 + 4H_2O$. Man destillirt die flüchtigen Produkte ab, zerlegt den Rückstand durch verdünnte H_2SO_4 und reinigt die gefällte Säure durch Waschen mit Wasser und Lösen in Aether. — Braunes Harz. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Natronlauge. Wird bei 100° dickflüssig. — Starke Säure. — $NH_4.C_{18}H_{21}O_5$. Verliert bei 100° alles NH_3. — Na.Ā. Dunkelbraune, amorphe Masse. — K.Ā. Gleicht dem Natriumsalz. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 11 Thle. Salz.

3. Dehydrocholsäure $C_{25}H_{36}O_5$ oder $C_{24}H_{34}O_5 = (CHO)_2.C_{20}H_{31}(CO).CO_2H$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ mit CrO_3 und Eisessig (HAMMARSTEN, *B.* 14, 71). — *Darstellung.* Man versetzt allmählich eine 10—15procentige Lösung krystallisirter Cholsäure in Eisessig mit einer 10procentigen Lösung von CrO_3 in Eisessig [0,9 Thle. CrO_3 auf 1 Thl. Cholsäure (LATSCHINOW, *B.* 18, 3048)], so dass das Gemisch nicht über 40—50° warm wird, dann fällt man mit Wasser, löst den Niederschlag in Soda, fällt die Lösung mit Essigsäure und krystallisirt die freie Säure aus siedendem Wasser um (H.). — Feine, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.: 228° (L.); 231—232° (MYLIUS, *B.* 19, 2005). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und noch schwerer in Aether. Rechtsdrehend. Schmeckt intensiv bitter. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure keine Gallenreaktion. Natriumamalgam erzeugt eine krystallisirte Säure. Verbindet sich mit drei Molekülen Hydroxylamin. Verbindet sich, in Gegenwart von HCl, mit 2 Mol. Thiophenol. — Einbasisch. — $Na.C_{25}H_{35}O_5$. Krystallinisch; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ca.\bar{A}_2$ (bei 110°). Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in Wasser, in warmem weniger als in kaltem. — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 110°). Gleicht dem Calciumsalz, ist aber leichter in Wasser löslich. — $Pb.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 110°). Kleine, äufserst dünne Schuppen; in Wasser fast unlöslich. — $Cu.\bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 115°). Kleine Säulen; in Wasser sehr schwer löslich. — Das Silbersalz schwärzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Methylester $C_{26}H_{38}O_5 = C_{25}H_{35}O_5.CH_3$. *Darstellung.* Aus dem Bleisalz mit CH_3J (bei 115°) (HAMMARSTEN). — Feine Nadeln und vierseitige Prismen. Löslich in Alkohol (H.).

Aethylester $C_{27}H_{40}O_5 = C_{25}H_{35}O_5.C_2H_5$. Gleicht dem Methylester (H.).

Hydroxylaminderivat $C_{24}H_{37}N_3O_5$. *Bildung.* Beim Erwärmen von dehydrocholsaurem Natrium mit salzsaurem Hydroxylamin und der theoretischen Menge Natronlauge auf 50—60° (MYLIUS, *B.* 19, 2007). — Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünntem HCl, in NH_3O und Dehydrocholsäure. — Schwache Säure.

Thiophenolderivat $C_{36}H_{44}O_4S_2 = C_{24}H_{34}O_4(S.C_6H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Dehydrocholsäure in Thiophenol (MYLIUS, *B.* 20, 1980). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 220°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Basen und mit (2 Mol.) Phenylhydrazin.

E. Säuren $C_nH_{2n-16}O_5$.

1. Säuren $C_{12}H_8O_5$.

1. **Phtalylacetessigsäure** $C_{12}H_8O_5 = C_6H_4\langle{C=C(CO.CH_3).CO_2H \atop CO>O}$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht beim Uebergiefsen von, in Aether suspendirtem, Natriumacetessigester mit Phtalylchlorid (E. FISCHER, KOCH, *B.* 16, 651). $2C_6H_9O_3.Na + C_8H_4O_2.Cl_2 = C_{12}H_7O_5.C_2H_5 + 2NaCl + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$. Man lässt die Reaktion in der Kälte vor sich gehen, schüttelt nach 1—2 Tagen mit Wasser, kocht den abgeschiedenen Ester mit Eisessig und krystallisirt aus Alkohol um (BÜLOW, *A.* 236, 185).

Aethylester $C_{14}H_{12}O_5 = C_{12}H_7O_5.C_2H_5$. Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Kaum löslich in Aether. Zerfällt, bei ½stündigem Erwärmen mit Vitriolöl auf 65°, in Alkohol, Phtalylessigsäure und Essigsäure. Beim Kochen mit Alkalien, mit verdünnter H_2SO_4 oder auch bei längerem Kochen mit Wasser wird Phtalsäure abgeschieden. Ammoniak erzeugt, in der Kälte, Phtalyldiamid und bei Siedehitze Phtalimid. Mit kaltem alkoholischen Kali entsteht ein Additionsprodukt $C_{16}H_{18}O_7.K_2 = C_{14}H_8O_5 + K_2O + C_2H_5.OH$, das gut krystallisirt und sich in Wasser sehr leicht löst (BÜLOW). Von Zinkstaub und Eisessig wird der Phtalylacetessigester zu Benzylacetessigester-o-Carbonsäure $C_{12}H_{11}O_5.C_2H_5$ reducirt.

2. **Morin** oder **Morinsäure** s. Gerbstoffe.

2. Säuren $C_{13}H_{10}O_5$.

1. **Euxanthonsäure** s. Euxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{10}$.

2. **Dioxydiphenylcarbolaktonsäure.** *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Destilliren von 1 Thl. wasserfreier β-Resorcylsäure $C_7H_6O_4$ mit 1½ Thln. Essigsäureanhydrid (BISTRZYCKI, KOSTANECKI, *B.* 18, 1986).

Anhydrid (Isoeuxanthon) $C_{13}H_8O_4$. Kleine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 243°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Aether, leicht in Alkohol und Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid graugrün gefärbt.

3. Dehydrobenzylidendiacetessigsäure $C_{15}H_{14}O_5$.

Diäthylester $C_{19}H_{22}O_5 = C_{15}H_{12}O_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzylidendiacetessigester $C_{15}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$, beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd und Acetessigester mit Aethylamin (HANTZSCH, *B.* 18, 2584). $C_7H_6O + 2C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_{19}H_{22}O_5 + 2H_2O$. Die Mutterlauge von der Darstellung des Benzylidenacetessigesters wird mit Aether verdünnt und mit starker Salzsäure ausgeschüttelt. Die saure Lösung lässt man an der Luft verdunsten und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Ligroïn um. — Grofse, glänzende Prismen. Schmelzp.: 87—88°. Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln.

4. Anisilsäure $C_{16}H_{16}O_5 = (CH_3O.C_6H_4)_2.C(OH).CO_2H$.

Bildung. Entsteht, neben Anissäure, beim Kochen von Anisil $CH_3O.C_6H_4.CO.CO.C_6H_4.OCH_3$ mit alkoholischem Kali (BOESLER, *B.* 14, 327). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 164°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Löst sich in Vitriolöl mit rothvioletter Farbe. Liefert, bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig, CO_2 und Dioxybenzophenondimethyläther. — $Ba(C_{16}H_{15}O_5)_2$ (bei 100°). Nadeln.

F. Säuren $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. Säure $C_{11}H_4O_5$ s. Graphitsäure $C_{11}H_4O_6$.

2. Säuren $C_{14}H_{10}O_5$.

1. **Säure aus Amidobenzoësäure.** *Bildung.* Entsteht, neben Amidobenzoësäure, beim Kochen von Diazoamidobenzoësäure mit Ammoniak (GRIESS, *A.* 117, 37). $2C_{14}H_{11}N_3O_4 + H_2O = N_4 + C_{14}H_{10}O_5 + 2C_7H_7NO_2$. — Krapprothes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Alkalien. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen braune, amorphe Niederschläge.

2. **Dioxybenzoylbenzoësäure** (Resorcinphtaleïn) $(OH)_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.CO_2H+H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von (1 Thl.) Fluoresceïn mit (3 Thln.) Natron, bis die Masse bräunlich gelb wird (BAEYER, *A.* 183, 23). $O\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO + 2H_2O =$

$C_{14}H_{10}O_5 + C_6H_4(OH)_2$ (Resorcin). — Grofse, stark gestreifte, gelbliche Krystalle (aus wässerigem Alkohol). Verliert das Krystallwasser im Vakuum. Schmelzp.: 200°. Schwer löslich in heifsem Wasser, äufserst leicht in Alkohol. Geht beim Erhitzen, für sich oder mit Resorcin, in Fluoresceïn über.

Dibromresorcinphtaleïn $C_{14}H_8Br_2O_5 = (OH)_2.C_6HBr_2.CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Dibromresorcin, beim Erhitzen von (1 Thl.) Tetrabromfluoresceïnkalium mit (20 Thln.) Natronlauge (von 50 %) auf 140° (BAEYER, *A.* 183, 56). — Kleine, rhombische Tafeln. Schmelzp.: 218—220°. In Wasser fast unlöslich, in siedendem Alkohol mit gelber Farbe leicht löslich. Natriumamalgam entzieht alles Brom.

3. Säuren $C_{15}H_{12}O_5$.

1. **Benzhydrylisophtalsäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein, sondern sofort in Wasser und das Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4$ zu zerfallen. Dieses erhält man bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine wässerig-alkoholische Lösung der Benzoylisophtalsäure $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$ (ZINCKE, *B.* 9, 1763).

Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4 = \begin{matrix} C_6H_5.CH.C_6H_3.CO_2H \\ O-CO \end{matrix}$. Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 206—207°. Löslich in Aether und $CHCl_3$, leicht in heifsem, absolutem Alkohol. Einbasische Säure. Beim Behandeln mit überschüssigem Alkali entstehen Salze $C_{15}H_{10}O_5.Me_2$, welche aber nur in alkoholischer Lösung bestehen. Durch Wasser werden sie sofort in freies Alkali und Salze des Anhydrides $C_{15}H_9O_4.Me$ zerlegt. — Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser und wird daraus, durch Alkohol, in Form einer Gallerte gefällt, die bei längerem Stehen körnig wird. — $Ba(C_{15}H_9O_4)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln, schwer löslich in verdünntem Alkohol. — $Ag.C_{15}H_9O_4$. Pulveriger Niederschlag.

Aethylester $C_{17}H_{14}O_4 = C_{15}H_9O_4.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J. — Glänzende Täfelchen oder Prismen. Schmelzp.: 114—115° (ZINCKE).

2. **Benzhydrylterephtalsäure** $C_6H_5.CH(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Benzoylterephtalsäure mit Zink und Salzsäure entsteht eine Säure $C_{15}H_{10}O_4$, offenbar das Anhydrid der Benzhydrylterephtalsäure (WEBER, *J.* 1878, 403). — $Ca(C_{15}H_9O_4)_2 + 3H_2O$. Körniges Pulver.

3. **Benzhydroldicarbonsäure** $OH.CH(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 2—5 Minuten langem Erhitzen von 1 Thl. Diphtalylsäure mit 10 Thln. Kalilauge (von 50 %) auf 125 bis 130° (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 238). $C_{16}H_{10}O_6 + H_2O = C_{15}H_{12}O_5 + CO_2$. Das Anhydrid entsteht durch Erhitzen des Anhydrids der Benzhydroltricarbonsäure (GRAEBE, JUILLARD). $C_{16}H_{10}O_6 = C_{15}H_{10}O_4 + CO_2$. Beim Erhitzen des Anhydrides der o-Benzophenondicarbonsäure $CO(C_6H_4.CO_2H)_2$ mit Zinkstaub und Eisessig (GRAEBE, JUILLARD). — Die freie Säure existirt nicht; sie zerfällt, im Moment des Freiwerdens, in H_2O und das Anhydrid. Eine alkalische Lösung der Säure wird von $KMnO_4$ zu Benzophenondicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$ oxydirt. Mit HJ (und Phosphor) entstehen: Diphenylmethandicarbonsäure $C_{15}H_{12}O_4$, Anthranolcarbonsäure $C_{15}H_{10}O_3$ und schliefslich α-Hydroanthracencarbonsäure $C_{15}H_{12}O_2$. — $Ba.C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$. Niederschlag.

Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4 = CO_2H.C_6H_4.\overbrace{CH.C_6H_4.CO}^{O}$. Rhomboëderartige, monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 203° (kor.) (GRAEBE, JUILLARD). 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 0,022 Thle. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, leicht in Aether und $CHCl_3$. Wird durch Natron in die Säure $C_{15}H_{12}O_5$ übergeführt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin, aber nicht mit Hydroxylamin. Bei starkem Erhitzen liefert das Anhydrid ein pulveriges Sublimat $C_{15}H_{10}O_4$, das bei 171—172° schmilzt, sich nur langsam in NH_3 oder Na_6CO_3 löst, aber leicht in Natron. Säuren fällen aus dieser Lösung wieder das bei 203° schmelzende Anhydrid. — Einbasische Säure. — $Ba(C_{15}H_9O_4)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Pulveriger Niederschlag, unlöslich in Wasser. — $Cu.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Grünblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Natronlauge mit blauer Farbe. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag.

Methylester $C_{16}H_{12}O_4 = C_{15}H_9O_4.CH_3$. *Bildung.* Aus dem Anhydrid mit Holzgeist und HCl (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 241). — Blättchen. Schmelzp.: 154—155°.

Aethylester $C_{17}H_{14}O_4 = C_{15}H_9O_4.C_2H_5$. Nadeln. Schmelzp.: 99,5° (GR., J.).

Amid $C_{15}H_{11}NO_3 = C_{15}H_9O_3.NH_2$. *Bildung.* Aus den Estern und alkoholischem NH_3 bei 140° (GR., J.). — Nadeln. Schmelzp.: 158—160°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich reichlich in heifsem Wasser.

Dinitrobenzhydroldicarbonsäure. *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen des Anhydrides $C_{15}H_{10}O_4$ mit einem Gemisch von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) und Vitriolöl, auf dem Wasserbade, entsteht das **Anhydrid** $C_{15}H_8(NO_2)_2O_4$, das aus Eisessig in kleinen Krystallen anschiefst, welche bei 270—280° schmelzen. Mit Alkohol und HCl

liefert dieses Anhydrid einen **Ester** $C_{15}H_7(NO_2)_2O_4.C_2H_5$, der aus Alkohol krystallisirt und bei 146—148° schmilzt (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 242).

4. **Hydroxydiphtalylsäure** $C_{16}H_{14}O_5 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben anderen Produkten, beim Erwärmen von Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Eisessig (WISLICENUS, *B.* 17, 2180). — *Darstellung.* Siehe Hydrodiphtalyl (S. 1159). Aus der vom Hydrodiphtalyl abfiltrirten Sodalösung fällt man durch HCl das Anhydrid der Hydroxydiphtalylsäure. Durch Kochen mit Alkali geht dasselbe in die Säure über. — Prismen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 170°, dabei in das Anhydrid übergehend. Geht schon beim Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in das Anhydrid $C_{16}H_{12}O_4$ über; ebenso bei 1½ stündigem Erhitzen, für sich, auf 120° (HASSELBACH, *A.* 243, 255). — $Ag_2.C_{16}H_{12}O_5$. Gelatinöser Niederschlag, der bei 1—2tägigem Stehen dichter wird (HASSELBACH). Beim Erhitzen des Silbersalzes entweicht Phtalsäureanhydrid.

Diäthylester $C_{20}H_{20}O_5 = C_{16}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (HASSELBACH). — Bräunlichgelber Syrup.

Anhydrid (Hydrodiphtallaktonsäure) $C_{16}H_{12}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.\overbrace{CH.C_6H_4.CO}^{O}$. *Darstellung.* Man behandelt Phtalsäureanhydrid oder besser Diphtalyl 5 Stunden lang mit Zinkstaub und Eisessig (HASSELBACH, *A.* 243, 253). — Kurze, dicke, vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198,5° (WISLICENUS, *B.* 17, 2181). Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heifsem, starkem Alkohol, wenig in kaltem. Sehr beständig. Mit höchst konc. HJ entsteht bei 200°: Dibenzyldi-o-Carbonsäure $C_{16}H_{14}O_4$. Wandelt sich, beim Erhitzen mit KCN auf 215°, in die isomere Stilbendi-o-Carbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.CO_2H$ um. — Einbasische Säure; wird durch überschüssiges Alkali in Hydroxydiphtalsäure übergeführt. — $Ag.C_{16}H_{11}O_4$. Niederschlag.

5. **Lobarsäure** $C_{17}H_{16}O_5$. *Vorkommen.* In Lobaria adusta *Hoffm.* (vom Fichtelgebirge), einer dunkeln Flechtenvarietät Parmelia saxatilis, β-phaeotropa *Wallr.* (KNOP, *J.* 1872, 806). — *Darstellung.* Die Flechte wird mit Aether ausgezogen, der Aether verdunstet, der Rückstand in absolutem Alkohol kochend gelöst und mit etwas Benzol versetzt. — Warzenförmige Konglomerate. Unlöslich in Wasser und Barytwasser, löslich in Kalilauge. Verbindet sich nicht mit Ammoniak.

6. **Guajakonsäure** $C_{19}H_{20}O_5$ (?). *Vorkommen.* Im Guajakharze (HADELICH, *J.* 1862, 466). — *Darstellung.* Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung der Alkalisalze der Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$. Die Lösung wird abgedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt und das in Lösung Gegangene durch CO_2 zerlegt. Die freie Guajakonsäure wird durch Auflösen in Aether von einem mitgefällten Harze befreit. — Amorph. Schmelzp.: 95—100°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Essigsäure. Linksdrehend. Zerlegt Carbonate. Liefert, beim Erhitzen mit (bei 0° gesättigter) Salzsäure auf 186°, Methylchlorid und Brenzkatechin (HERZIG, *M.* 3, 125, 823). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Guajakonsäurelösung entsteht Dinitroguajakol $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.OH$. — Die Alkalisalze sind in Wasser und Alkohol löslich. Das Calcium- und Bleisalz sind unlöslich. — $C_{19}H_{20}O_5.PbO$ (?).

7. **Dialantsäure** $C_{30}H_{42}O_5$ s. S. 1025.

G. Säuren $C_nH_{2n-20}O_5$.

1. **Säuren** $C_{15}H_{10}O_5$.

1. **Benzoylisophtalsäure** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzylisoxylol $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch (ZINCKE, *B.* 9, 1762). Die rohe Säure wird durch Umkrystallisiren aus wenig Toluol oder $CHCl_3$ gereinigt. — Dicke Krusten (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 278—280°. Schmilzt fast unzersetzt. Schwer löslich in heifsem Wasser, in $CHCl_3$ und Toluol, leicht in Alkohol und Aether. Geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in das Anhydrid $C_{15}H_{10}O_4$ der Benzhydrylisophtalsäure und durch Natriumamalgam in Benzylisophtalsäure $C_{15}H_{12}O_4$ über. — $Ca.C_{15}H_8O_5 + H_2O$. Kleine Nadeln oder Blättchen. — $Ba.\bar{A} + H_2O$. Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem. — $Ag_2.\bar{A}$. Unlösliches Pulver.

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8O_5.(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid. — Schmelzp.: 117—118° (Z.). Schwer löslich in Alkohol.

Diäthylester $C_{19}H_{18}O_5 = C_{15}H_8O_5.(C_2H_5)_2$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 95° (Z.). Leicht löslich in Aether und $CHCl_3$, etwas schwieriger in Alkohol.

2. **Benzoylterephtalsäure** $C_6H_5.CO.C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Benzylcymol $C_6H_5.CH_2.C_{10}H_{13}$ mit Chromäuregemisch (WEBER, *J.* 1878, 402). Beim Erhitzen von Phenyl-p-Xylylketon $C_6H_5.CO.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf 170—180° (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 479). — Fast unlöslich in Wasser und Toluol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt oberhalb 290°. Wird durch Zink und Salzsäure zu Benzhydrylterephtalsäure und durch Natriumamalgam zu einer Säure $C_{15}H_{12}O_4$ reducirt. — $Ca.C_{15}H_8O_5 + H_2O$. — $Ba.\bar{A} + 5H_2O$. Körnige Krystalle, in Wasser schwer löslich.

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8O_5.(CH_3)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 100—101° (W.).

Diäthylester $C_{19}H_{18}O_5 = C_{15}H_8O_5.(C_2H_5)_2$. Quadratische Prismen. Schmelzp.: 100 bis 101° (W.).

3. **o-Benzophenondicarbonsäure** $CO(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade einer Lösung von 10 g des Anhydrides der Benzhydroldicarbonsäure $OH.CH(C_6H_4.CO_2H)_2$ und von 5 g wasserfreier Soda in 200 g Wasser mit der heifsgesättigten Lösung von 6,5 g $KMnO_4$ (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 243). Bei der Oxydation von o-Diphenylmethandicarbonsäure $CH_2(C_6H_4.CO_2H)_2$ durch alkalische Chamäleonlösung (GRAEBE, JUILLARD). — Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in Alkohol, Aether und Essigsäure. Schmilzt unter Zersetzung bei 150—155°; geht bei 200° völlig in das Anhydrid über. Dieses Anhydrid entsteht auch bei längerem Kochen der wässerigen Lösung der Säure und beim Vermischen einer gesättigten, alkoholischen Lösung der Säure mit dem gleichen Volumen konc. HCl. Wird von alkalischer Chamäleonlösung langsam zu Phtalsäure oxydirt. Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin. Beim Glühen des Baryumsalzes entweicht Anthrachinon. Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes auf 110° entsteht das Imid $C_{15}H_9NO_3$. — $Ba.C_{15}H_8O_5 + 5H_2O$. Glänzende Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0,236 Thle. des wasserhaltigen Salzes.

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8O_5(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (GRAEBE, JUILLARD). — Blättchen. Schmelzp.: 85—86°. Leicht löslich in Alkohol.

Diäthylester $C_{19}H_{18}O_5 = C_{15}H_8O_5(C_2H_5)_2$. Lange, monokline Prismen. Schmelzp.: 73—74° (GR., J.).

Anhydrid $C_{15}H_8O_4 = CO_2.C_6H_4.C.C_6H_4.CO_2$. *Bildung.* Siehe die Säure (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 246). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 212°. Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich reichlich in Benzol und $CHCl_3$. Löst sich langsam beim Kochen mit Soda. Löst sich leicht in Natron, dabei in Benzophenondicarbonsäure übergehend. Liefert mit NH_3 das Imid $C_{15}H_9NO_3$. Wird von Zinkstaub (und Eisessig) in Benzhydroldicarbonsäureanhydrid umgewandelt. Durch Erhitzen mit HJ (und etwas Phosphor) auf 170° erfolgt Reduktion zu Diphenylmethandicarbonsäure $C_{15}H_{12}O_4$ und wenig Hydroanthracencarbonsäure $C_{15}H_{12}O_2$. Nimmt man viel Phosphor und erhitzt auf 190°, so resultirt Hexahydromethylanthracen $C_{15}H_{18}$. Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 190° entsteht eine Anthrachinonsulfonsäure, die, beim Schmelzen mit KOH, Alizarin liefert.

Imid $C_{15}H_9NO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von o-benzophenondicarbonsaurem Ammoniak; beim Abdampfen einer alkoholischen Lösung von Benzophenondicarbonsäureanhydrid mit wässerigem NH_3 (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 248). — Blättchen. Schmelzp.: 251—252°. Unlöslich in Wasser, gut löslich in Alkohol, leicht in Alkalien und Soda. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Natronlauge. Wird durch längeres Kochen mit konc. HCl in NH_3 und das Anhydrid der Benzophenondicarbonsäure gespalten. Alkalische Chamäleonlösung oxydirt zu Phtalsäure. Verbindet sich mit NH_3 bei 130° zu dem Diimid.

Diimid $C_{15}H_{10}N_2O_2$. *Bildung.* Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 130—140° des Imids $C_{15}H_9NO_3$ oder des Anhydrides $C_{15}H_8O_4$ mit alkoholischem NH_3 (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 249). — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 284—286°. Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Essigsäure. Zerfällt, bei längerem Kochen mit HCl, in NH_3 und das Anhydrid $C_{15}H_8O_4$.

Verbindung $C_{15}H_9NO_4 = CO_2H.C_6H_4.C(=N—).C_6H_4.CO_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen von o-Benzophenondicarbonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin und verdünntem Alkohol (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 250). Man fällt mit Wasser, löst den Niederschlag in Soda und fällt die Lösung durch HCl. — Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:

213—214°. Leicht löslich in NH_3 und Soda. — $Ca.(C_{15}H_9NO_4)_2$ (bei 140°). Sehr löslich in Wasser.

Aethylester $C_{17}H_{13}NO_4 = C_{15}H_8NO_4.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben einem anderen Körper, beim Erwärmen des Anhydrides der o-Benzophenondicarbonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin und verdünntem Alkohol (GRAEBE, JUILLARD). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 146—149°. Wird von Alkalien in Alkohol und die Verbindung $C_{15}H_9NO_4$ zerlegt.

4. **Benzophenon-p-Dicarbonsäure** $CO(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von p-Dicyanbenzophenon $CO(C_6H_4.CN)_2$ mit alkoholischem Kali (BRÖMME, *B.* 20, 522). — Krystallinisch. Sublimirt, ohne zu schmelzen. Löslich in 50000 Thln. heifsen Wassers. — $Ag_2.C_{15}H_8O_5 + Ag_2O$. Niederschlag.

Dimethylester $C_{17}H_{14}O_5 = C_{15}H_8O_5(CH_3)_2$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 138° (BRÖMME).

5. **Benzophenondicarbonsäure** $CO.(C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht bei der Oxydation von Dimethylphenylmethan $CH_2(C_6H_4.CH_3)_2$ oder von Dimethylbenzophenon $CO(C_6H_4.CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch, neben Toluylbenzoësäure $C_{15}H_{12}O_3$ (WEILER, *B.* 7, 1185). Man trennt diese beiden Säuren durch Darstellung ihrer Kaliumsalze (ADOR, CRAFTS, *B.* 10, 2175). — Gallertartiger Niederschlag. Schmilzt und sublimirt oberhalb 200°. — $Ag_2.C_{15}H_8O_5$ (A., C.).

6. **Säuren** $C_{15}H_{10}O_5$ aus $C_{21}H_{20}$. *Bildung.* Bei der Oxydation der Kohlenwasserstoffe $C_{21}H_{20}$ (Siedep.: 392—396°), welche als Nebenprodukt von der Darstellung des Benzyltoluols (aus Benzylchlorid, Toluol und Zink) erhalten werden, entstehen, neben anderen Körpern, α- und β-Dibenzoylbenzoësäure und eine Säure $C_{15}H_{10}O_5$, die nicht schmilzt und ein leicht lösliches Baryumsalz giebt. — Beim Schmelzen der α-Dibenzoylbenzoësäure $C_{21}H_{14}O_4$ mit Kali wird, neben viel Benzoësäure, eine kleine Menge einer isomeren Säure $C_{15}H_{10}O_5$ gebildet, die auch unschmelzbar ist (WEBER, ZINCKE, *B.* 7, 1155).

2. Säuren $C_{16}H_{12}O_5$.

1. **Phtalyldiphenylessigsäure** $CO_2H.C_6H_4.C(OH):C(C_6H_5).CO_2H$. **Nitril** (Cyanbenzylidenphtalid) $C_{16}H_9NO_2 = C_6H_4\langle{C \atop CO}{C(C_6H_5).CN \atop >O}\rangle$. *Bildung.* Bei 2stündigem Kochen von 9 Thln. Benzylcyanid mit 13 Thln. Phtalsäureanhydrid und 2½ Thln. Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 18, 1264). Man kocht das Produkt mit dem dreifachen Vol. Alkohol auf, lässt erkalten und krystallisirt den abfiltrirten Niederschlag aus Alkohol um. — Feine, gelbliche Nadeln. Schmelzp.: 164—165,5°. Schwer löslich in Alkohol. Löst sich in Natronlauge erst beim Kochen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° entsteht Phtalaminsäure.

2. **Benzoyluvitinsäuren** $C_6H_5.CO.C_6H_2(CH_3)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Benzoylmesitylen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) auf 200° entstehen zwei isomere Benzoyluvitinsäuren (ELBS, *J. pr.* [2] 35, 489). — Die eine krystallisirt (aus Wasser) in feinen Nadeln, die bei 245° schmelzen. — $Ag_2.\bar{A}$.

3. Säuren $C_{17}H_{14}O_5$.

1. **Benzoylcumidinsäure** $C_6H_5.CO.C_6H(CH_3)_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben zwei anderen (in Wasser löslichen) Säuren, bei der Oxydation von Durylbenzoyl $C_6H(CH_3)_4.CO.C_6H_5$ (FR. MEYER, ADOR, *J.* 1879, 562). — Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 85°; wird in höherer Temperatur fest und schmilzt dann bei 173°. Wird durch NH_3 in eine in Wasser unlösliche Säure übergeführt, die ein Krystallpulver bildet, und deren Baryumsalz in Schuppen krystallisirt. — $Ba.C_{17}H_{12}O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Lange, seideglänzende Nadeln.

2. **o-Nitrobenzoylbenzylmalonsäure** $C_6H_4(NO_2).CO.C(CH_2.C_6H_5)(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{21}H_{21}NO_7 = C_{14}H_{11}NO_7(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben Benzylessigsäureester und Dibenzylmalonsäurediäthylester, aus Natriumbenzylmalonsäurediäthylester und o-Nitrobenzoylchlorid (BISCHOFF, SIEBERT, *A.* 239, 105). Aus o-Nitrobenzoylmalonsäurediäthylester, Natrium und Benzylchlorid bei 170° (BISCHOFF, SIEBERT). — Grofse, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 94°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Aceton, Eisessig und in heifsem Alkohol. Verliert, bei starkem Erhitzen, CO_2. Wird von Aetzkali in Benzylmalonsäure, o-Nitrobenzoësäure und Alkohol zerlegt. Alkoholisches NH_3 bewirkt bei 100° Spaltung in Benzylmalonsäurediäthylester und o-Nitrobenzamid.

4. Hydrabietinsäure $C_{44}H_{68}O_5$.

Bildung. Beim Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung von Abietinsäure mit Natriumamalgam (MALY, *Z.* 1866, 34). — Glänzende Blättchen.

Beginnt bei 140—145° zu schmelzen, ist aber erst bei 160° flüssig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — $Na_2.C_{44}H_{66}O_5 + 3H_2O$. Glänzende Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Calciumsalz ist ein flockiger Niederschlag, der sich in Alkohol löst. — Das Blei- und Silbersalz sind amorphe Niederschläge.

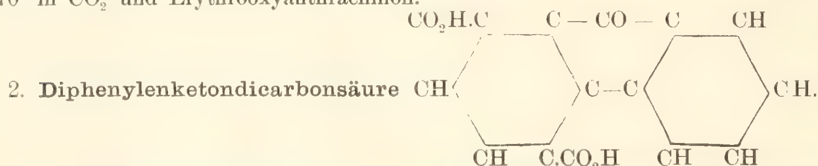
H. Säuren $C_nH_{2n-22}O_5$.

1. Säuren $C_{15}H_8O_5$.

1. **Oxyanthrachinoncarbonsäure** $C_6H_4\langle{CO \atop CO}\rangle C_6H_2(OH).CO_2H(OH : CO_2H = 1:2?)$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von 1 Thl. anthrachinoncarbonsaurem Natrium $Na.C_{15}H_7O_4$ mit 6 Thln. Natron auf 200° (HAMMERSCHLAG, *B.* 11, 83). — Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in orangegelben Nadeln. Schmelzp.: 260°. Sehr schwer löslich in Wasser. Löst sich in Vitriolöl mit gelbrother Farbe und in Alkalien mit derselben Farbe wie Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. Löst sich in Natriumacetat und Ammoniumoxalat (Unterschied von Anthrachinon) und wird aus diesen Lösungen durch Essigsäure nicht gefällt. Erhitzt man die Säure einige Stunden lang auf 300°, so zersetzt sie sich zum Theil in CO_2 und einen dem Alizarin ähnlichen Körper, der in federfahnenähnlichen Formen sublimirt, bei 265° schmilzt und gebeizte Zeuge nicht färbt. Sublimirt man aber die Säure über erhitztem Asbest, so wird Alizarin gebildet. — Das Baryumsalz ist ein blauer Niederschlag.

Erythrooxyanthrachinoncarbonsäure $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(OH).CO_2H$ ($CO_2H : OH = 1:4$). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Methylerythrooxyanthrachinon mit 2—3 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 120° (BIRUKOW, *B.* 20, 2438). $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CH_3).OH + 3SO_3 = C_{15}H_8O_5 + H_2O + 3SO_2$. — Lange, citronengelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Gasentwickelung bei 236—238°. Leicht löslich in kochendem Wasser. Zerfällt bei 270° in CO_2 und Erythrooxyanthrachinon.

2. **Diphenylenketondicarbonsäure**



Bildung. Bei der Oxydation von Retenchinon $\begin{matrix}CO.C_6H_4\\ \vdots\\ CO.C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\end{matrix}$ mit alkalischer Chamäleonlösung oder von Oxyisopropylphenylenketoncarbonsäure $CO\langle{C_6H_4 \atop C_6H_2(C_3H_7O).CO_2H}$ mit Chromsäuregemisch (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 151). — *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Oxyisopropyldiphenylenketoncarbonsäure (S. 1206) und verwendet nur 40 g $KMnO_4$ (statt 25 g) auf 10 g Retenchinon. Die erhaltene rohe Säure erhitzt man sehr allmählich mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4, 3 Thle. H_2O) und der 5—6fachen Menge $K_2Cr_2O_7$ und kocht schliefslich 6—7 Stunden lang. Die auskrystallisirte Säure wird mit Wasser gewaschen und wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt. — Schwefelgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Verändert sich nicht bei 270°. Sehr schwer löslich in Alkohol, noch schwerer in Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol, leichter in Eisessig, am leichtesten in Nitrobenzol. Liefert beim Schmelzen mit Kali Diphenyltricarbonsäure $C_{15}H_{10}O_6$. Wird durch Zink und Salzsäure oder durch Natriumamalgam in Fluorendicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_4$ umgewandelt. Bei der trockenen Destillation von diphenylenketondicarbonsaurem Silber entstehen Diphenylenketonmonocarbonsäure $C_{14}H_8O_3$ und Diphenylenketon $C_{13}H_8O$. Zerfällt beim Glühen mit Kalk in CO_2 und Diphenyl $C_{15}H_8O_5 + H_2O = C_{12}H_{10} + 3CO_2$. Verbindet sich mit Hydroxylamin. — $Ag_2.C_{15}H_6O_5$. Schwefelgelber Niederschlag.

Dimethylester $C_{17}H_{12}O_5 = C_{15}H_6O_5(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 154). — Gleicht dem Diäthylester. Schmelzp.: 184°.

Diäthylester $C_{19}H_{16}O_5 = C_{15}H_6O_5(C_2H_5)_2$. Goldgelbe, flache, glasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 114,5° (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 154).

Diphenylenketoximdicarbonsäure $C_{15}H_9NO_5 = OH.N : C\begin{matrix}C_6H_4\\ \vdots\\ C_6H_2(CO_2H)_2\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von diphenylketondicarbonsaurem Ammoniak mit salzsaurem Hydroxylamin (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 155). — Strohgelbe Flocken. Verändert sich nicht bei 280°.

3. **Pyrensäure** $CO\langle{CH \atop CH}\rangle C_{10}H_4(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CH : CO_2H : CH = 1 : 4 : 1' : 4'$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Pyren $C_{16}H_{10}$ oder Pyrenchinon durch Chromsäure (BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 168). — *Darstellung.* Man mengt 50g fein zerriebenes Pyren mit 200 g $K_2Cr_2O_7$, 250 g H_2SO_4 und 1250 g H_2O, erwärmt bis zum Eintritt der Reaktion, nach deren Beendigung man noch (8 Stunden lang) kocht, bis die Lösung grün wird. Dann gieſst man Wasser hinzu und dekantirt den gebildeten Niederschlag; derselbe wird (wiederholt) mit verdünnter Sodalösung von 50 % 5—6 Stunden lang digerirt, unter häufigem Umschütteln. Hierbei bleibt Pyrenchinon ungelöst, das man in gleicher Weise oxydirt. Die Sodalösungen fällt man durch HCl, kocht den erhaltenen Niederschlag mehrere Stunden lang mit Eisessig und Thierkohle und dampft die filtrirte Lösung ein. Die ausgeschiedenen Krystalle (von Pyrensäureanhydrid) löst man in NaOH und fällt die Lösung durch HCl. — Hellgelbe, flimmernde Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 250° unter Schwärzung; bei stärkerem Erhitzen sublimirt Pyrensäureanhydrid. Aeuſserst schwer löslich in Alkohol, leichter in siedendem Eisessig und Aceton. Vollständige Lösung erfolgt erst bei längerem Kochen, und beim Erkalten krystallisirt dann nichts aus. Unzersetzt löslich in Vitriolöl mit orangerother Farbe. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Wird von $KMnO_4$ zu Naphtalintetracarbonsäure $C_{14}H_8O_8$ oxydirt. Geht durch Erhitzen auf 120° oder durch Kochen mit Eisessig in das Anhydrid über. Löst sich in NH_3 unter Bildung des Imids $C_{15}H_7NO_3$. Beim Glühen mit Kalkhydrat entsteht Pyrenketon $C_{13}H_8O$. Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin. — $Ba.C_{15}H_6O_5 + H_2O$ (im Vakuum, über H_2SO_4, getrocknet). Ockergelber Niederschlag, aus dem Natriumsalze mit $BaCl_2$. — $Ag_2.\bar{A}$. Bernsteingelber, schleimiger Niederschlag.

Anhydrid $C_{15}H_6O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Pyrensäure mit Eisessig (BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 174). — Goldgelbe, glänzende, kurze Prismen. Löst sich in Alkalien, dabei in Pyrensäure übergehend.

Imid $C_{15}H_7NO_3 = C_{13}H_6O\langle{CO \atop CO}\rangle NH$. *Bildung.* Scheidet sich beim Stehen einer ammoniakalischen Lösung von Pyrensäure aus (B., PH., *A.* 240, 175). — Glänzende, gelbe Blättchen. Unlöslich in kalter Natronlauge.

2. Säuren $C_{16}H_{10}O_5$.

1. **Säure** $C_{16}H_{10}O_5$ s. Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$.

2. m-**Oxyanthracumarsäure** $C_6H_4\langle{C(CH.CO_2H \atop CO}\rangle C_6H_2(OH)_2$ ($CH : CO : OH : OH = 1' : 4' : 1'' : 3''$). **Anhydrid** (*m-Oxyanthracumarin*) $C_{16}H_8O_4$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 1 Mol. s-Dioxybenzoësäure und 1 Mol. Zimmtsäure mit Vitriolöl (KOSTANECKI, *B.* 20, 3142). Man fällt mit Wasser und reinigt den Niederschlag durch Sublimiren. — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 325°. Löslich in Eisessig. Unlöslich oder schwer löslich in anderen Lösungsmitteln. Löslich in Kalilauge und in Barytwasser.

Acetylderivat $C_{18}H_{10}O_5 = C_{16}H_7O_4.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus dem Anhydrid $C_{16}H_8O_4$ mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KOSTANECKI, *B.* 20, 3142). — Blassgelbe, verfilzte Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 255°.

3. Säuren $C_{18}H_{14}O_5$.

1. **Carboxylcornicularsäure** ${CO_2H \atop C_6H_5}\rangle C : CH.CO.CH\langle{CO_2H \atop C_6H_5}$. *Bildung.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine kochende Lösung von Pulvinsäure in überschüssigem Ammoniak (SPIEGEL, *A.* 219, 19). Man setzt so lange Zinkstaub hinzu, als eine Probe der Lösung durch Säuren noch gelb und nicht gelblichweiſs gefällt wird. Durch vorsichtigen Zusatz von Säure wird nun, aus der Lösung, zunächst krystallinische Hydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$ gefällt, später ein fadenziehendes Gemenge. Dieses Gemenge trocknet man bei 130°, kocht es dann 1 Stunde lang mit Essigsäureanhydrid, verjagt hierauf das überschüssige Anhydrid und löst den Rückstand in Alkohol. Aus dem Alkohol krystallisirt zuerst das Anhydrid der Cornicularsäure, dann jenes der Isohydrocornicularsäure und zuletzt jenes der Carboxylcornicularsäure. Dieses wird wiederholt aus Benzol umkrystallisirt.

Anhydrid $C_{18}H_{12}O_4$. Kurze, dicke Prismen von der Farbe und Fluorescenz des Uranglases (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. Einbasische Säure; löst sich unzersetzt und mit gelber Farbe in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien oder Alkalicarbonaten, in CO_2 und Cornicularsäure $C_{17}H_{14}O_3$. — $Ag.C_{18}H_{11}O_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $Ag.NO_3$.

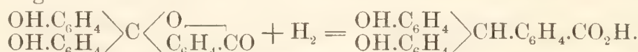
2. **Diacetophenoncarbonsäure** s. S. 1061.

I. Säuren $C_nH_{2n-24}O_5$.

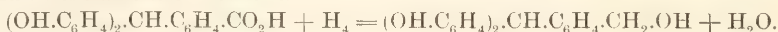
Hierher gehören eine Reihe einbasisch-vieratomiger Phenolalkoholsäuren, die aber nicht im freien Zustande bekannt sind, da sie bei ihrer Bildung oder Abscheidung sofort ein Mol. H_2O verlieren und in Anhydride übergehen. Sie entstehen durch Erhitzen eines Gemenges von Phtalsäureanhydrid und Phenolen $C_nH_{2n-6}O$ mit Vitriolöl.



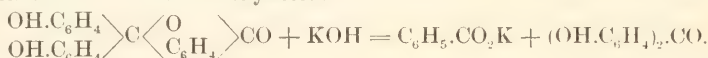
Durch Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge gehen diese Anhydride in einbasisch-dreiatomige Phenolsäuren über.



Durch Behandeln mit Natriumamalgam, in saurer Lösung, werden diese Phenolsäuren weiter zu Phenolalkoholen reducirt.

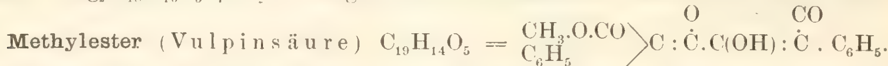


Die Anhydride der einbasisch-vieratomigen Säuren zerfallen, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und ein Dioxyketon.



1. Säuren $C_{18}H_{12}O_5$.

1. **Pulvinsäure** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CO_2H}{C_6H_5}>C:\overset{O\text{——}}{C}.C(OH):\overset{CO}{C}.C_6H_5$. *Bildung.* Durch Behandeln des Anhydrids $C_{18}H_{10}O_4$ (s. S. 1255) mit Kalilauge oder durch Kochen von Vulpinsäure (s. u.) mit Kalkmilch (SPIEGEL, *A.* 219, 6). — Orangefarbenes Pulver (aus Aether oder $CHCl_3$); glänzende, braune, kurzkeilförmige Krystalle (aus Benzol). Krystallisirt aus Alkohol, mit 1 Mol. C_2H_6O, in hellgelben, durchsichtigen, monoklinen Tafeln, die an der Luft zu einem orangefarbenen Pulver verwittern. Schmelzp.: 214—215°. Zerfällt, in höherer Temperatur, in Wasser und Anhydrid. Ziemlich löslich in Wasser und daraus durch Säuren fällbar. Wenig löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig; sehr leicht in Alkohol. Wird von alkalischer Kaliumpermanganatlösung zu Oxalsäure und Phenylglyoxylsäure oxydirt. Liefert, beim Behandeln mit Zinkstaub und NH_3, Carboxylcornicularsäure $C_{18}H_{14}O_5$, Cornicularsäure $C_{17}H_{14}O_3$, Hydrocornicularsäure $C_{17}H_{16}O_3$ und Isodihydrocornicularsäure. Lässt sich nicht, durch Behandeln mit Alkohol und HCl, ätherificiren. Das neutrale Calciumsalz bildet blassgelbe, schwer lösliche Nadeln. — Die goldglänzenden, hellgelben Blättchen des neutralen Baryumsalzes, dargestellt durch Vermischen der Säure mit NH_3 und $BaCl_2$, sind sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.C_{18}H_{11}O_5$. Die wässerige Lösung der freien Säure giebt mit $AgNO_3$ einen Niederschlag von saurem Salz und freier Säure, dem durch Aether die freie Säure entzogen wird. Das saure Salz bildet gelbe, kleine Prismen, die an der Luft beständig sind, sich aber beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zersetzen. — $Ag_2.C_{18}H_{10}O_5 + H_2O$. Lange Nadeln, nicht unzersetzt löslich in heifsem Wasser.



Methylester (Vulpinsäure) $C_{19}H_{14}O_5 = \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.O.CO}{C_6H_5}>C:\overset{O}{C}.C(OH):\overset{CO}{C}.C_6H_5$. *Vorkommen.* In der Flechte Cetraria vulpina (Lichen vulpinus *L.*) (MÖLLER, STRECKER, *A.* 113, 56; BOLLEY, *J.* 1864, 554). In der an Sandsteinfelsen wachsenden Flechte Parmelia parietina (STEIN, *J.* 1864, 553). — *Bildung.* Beim Auflösen von Pulvinsäureanhydrid in einer Lösung von KOH in Holzgeist (SPIEGEL, *A.* 219, 13). — *Darstellung.* 1 Thl. Cetrariaflechte wird mit 20 Thln. lauwarmem Wasser und etwas Kalkmilch (aus 2 Thln. CaO bereitet) digerirt, die Lösung nach 6stündigem Stehen abgegossen; der Rückstand nochmals mit der halben Menge Kalkmilch ausgezogen und die erkalteten Lösungen mit HCl gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird abgepresst, dann in kalter Kalkmilch gelöst, die Lösung durch HCl gefällt und der Niederschlag in heifsem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt Vulpinsäure; in der Mutterlauge bleibt etwas Pulvinsäure gelöst (SPIEGEL, *A.* 219, 5). Oder man versetzt den Kalkauszug mit NaCl und krystallisirt das niederfallende Calciumsalz aus Wasser um (SPIEGEL). — Aus der Parmeliaflechte kann die Säure direkt durch CS_2 ausgezogen werden. — Gelbe, monokline, dünne Blätter (aus Alkohol); durchsichtige, dicke Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 148° (SPIEGEL). Zerfällt oberhalb 200° in Holzgeist und Pulvinsäureanhydrid. Löslich in 376 Thln. siedendem und in 200 Thln. kaltem Alkohol (von 80 %) (ST.); löslich in 588 Thln. Alkohol (von

90 %) bei 17° und in 88,3 Thln. siedendem Alkohol (BOLLEY). Leicht löslich in Aether und noch leichter in $CHCl_3$. Wird von kochendem Ammoniak nicht angegriffen. Zerfällt beim Kochen mit Kalkmilch in Holzgeist und Pulvinsäure, und beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in CO_2, Holzgeist und Oxatolylsäure $C_{16}H_{16}O_3$. Beim Kochen mit Barytwasser tritt Spaltung in Holzgeist, Oxalsäure und α-Toluylsäure ein. $C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = CH_3(OH) + C_2H_2O_4 + 2C_8H_8O_2$. [BOLLEY und STEIN erhielten bei der Zerlegung ihrer Vulpinsäure mit Baryt keinen Holzgeist.]

Salze: MÖLLER, STRECKER. — $NH_4.C_{19}H_{13}O_5 + H_2O$. Gelbe Krystalle. — $K.\bar{A} + H_2O$. Hellgelbe Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 7H_2O$. Hellgelbe Nadeln.

Isovulpinsäure $C_{18}H_{11}O_5.CH_3$. *Bildung.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Pulvinsäureanhydrid, beim Erhitzen von Vulpinsäure auf 200° (SPIEGEL, *A.* 219, 15). Man behandelt das Produkt mit Alkohol, verdunstet die alkoholische Lösung und behandelt den Rückstand mit Soda. Die Sodalösung wird durch HCl gefällt, und der Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Grofse, goldglänzende, dünne Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 124°. Die Lösungen der Alkalisalze haben einen orangefarbenen Stich.

Dimethylester $C_{20}H_{16}O_5 = C_{18}H_{10}O_5(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem neutralen Silbersalz und Methyljodid (SP.). — Kleine Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 138—139°.

Monoäthylester $C_{20}H_{16}O_5 = C_{18}H_{11}O_5.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Pulvinsäureanhydrid in alkoholische Kalilauge und Fällen der Lösung mit HCl (SPIEGEL, *A.* 219, 14). — Gelbe, durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127—128°. Zerfällt beim Erhitzen in Weingeist und Pulvinsäureanhydrid.

Acetpulvinsäuremethylester $C_{21}H_{16}O_6 = {}^{CO_2.CH_3}_{C_6H_5}\rangle C:\dot{C}.C(C_2H_3O_2):\dot{C}.C_6H_5$ (O———CO verbindet die punktierten C). *Darstellung.* Durch Kochen von Vulpinsäure mit Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Atlasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 156°. Unlöslich in Soda.

Pulvinsäureanhydrid $C_{18}H_{10}O_4 = C_6H_5.\dot{C}:C.\dot{C}:C.C_6H_5$ (CO—O oben, O—CO unten). *Bildung.* Beim Erhitzen von Vulpinsäure oberhalb 200°; beim Erwärmen von Pulvinsäure mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (SPIEGEL). — Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 220—221°. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, in langen Nadeln. Kaum löslich in Alkohol, leichter in heifsem Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton. Unlöslich in Wasser, kohlensauren Alkalien und in kalter Kali- und Natronlauge. Bleibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf 200° unverändert. Beim Versetzen der Lösung von Pulvinsäureanhydrid in Aceton mit Kalilauge entstehen pulvinsaure Salze, mit Ammoniak und Aceton erhält man aber Pulvinaminsäure. Mit Natriumalkoholaten verbindet sich das Anhydrid zu Pulvinestersäuresalzen.

Pulvinaminsäure $C_{18}H_{13}NO_4$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Pulvinsäureanhydrid mit einem Gemisch von wässerigem Ammoniak und Aceton (SPIEGEL, *A.* 219, 14). — Gelbe, benzolhaltige (?), monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 220°. Unlöslich in Wasser und Mineralsäuren, löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, Eisessig. Wird von salpetriger Säure nicht verändert.

2. **Dicumarsäure.** Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei 40stündigem Erhitzen auf 140° von 15 g Salicylaldehyd mit 10 g Natriumsuccinat und 13 g Essigsäureanhydrid (DYSON, *Soc.* 51, 63). $2C_7H_6O_2 + C_4H_4O_4.Na_2 = Na_2.C_{18}H_{10}O_5 + 3H_2O$. Man wäscht das Produkt mit warmem Wasser, entfernt, durch Wasserdampf, Salicylsäure und Essigsäure und wäscht den unlöslichen Rückstand mit Aether.

Das **Anhydrid** (Dicumarin) $C_{18}H_{10}O_4$ ist ein Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, wenig löslich in $CHCl_3$ und Eisessig. Wird durch kalte Alkalien nicht verändert; löst sich langsam, beim Kochen mit Kalilauge, dabei offenbar in eine Säure $C_{18}H_{14}O_6$ übergehend, doch fällen Säuren, aus der alkalischen Lösung, wieder Dicumarin. Wird von Natriumamalgam in Hydrodicumarsäure $C_{18}H_{14}O_5$ umgewandelt.

3. **Diphenylfurfurandicarbonsäure** s. Dibenzoylbernsteinsäure $C_{18}H_{14}O_6$.

2. Säuren $C_{20}H_{16}O_5$.

1. **Phtaleïnsäure** $(C_6H_4.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande, nur das Anhydrid $C_{20}H_{14}O_4$ dieser Säure — Phenolphtaleïn $(OH.C_6H_4)_2.C\langle{}^{C_6H_4.CO}_{O\text{———}}$ ist bekannt (BAEYER, *A.* 202, 68).

Phenolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_4$. *Bildung.* Beim Behandeln eines Gemisches von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit wasserentziehenden Mitteln. $2C_6H_6O + C_8H_4O_3 = C_{20}H_{14}O_4$

+ H_2O. Durch Behandeln von α-Diamidodiphenylphtalid (S. 1105) mit salpetriger Säure (BAEYER). — *Darstellung.* Zu einer heiſs bereiteten und auf 115° abgekühlten Lösung von 250 g Phtalsäureanhydrid in 200 g koncentrirter, destillirter Schwefelsäure setzt man 500 g geschmolzenes Phenol hinzu und erhitzt 10—12 Stunden lang auf 115—120°. Die heiſse Schmelze wird in kochendes Wasser gegossen und so lange mit Wasser ausgekocht, als noch Phenolgeruch bemerkbar ist. (In den Waschwässern ist alle unverbundene Phtalsäure enthalten.) Der in Wasser unlösliche Rückstand wird mit warmer, sehr verdünnter Natronlauge ausgezogen, die Lösung mit Essigsäure gefällt und nach dem Zusatz einiger Tropfen Salzsäure 24 Stunden stehen gelassen. Das gefällte Phenolphtaleïn (1 Thl.) wird mit (6 Thln.) absolutem Alkohol und (1/2 Thl.) Thierkohle 1 1/2 Stunden gekocht, die Thierkohle mit (2 Thln.) siedendem Alkohol ausgewaschen, die alkoholischen Lösungen auf 2/3 abdestillirt und durch Zusatz von wenig Wasser erst harzige Beimengungen und dann Phenolphtaleïn gefällt. Ausbeute: 75% vom Phtalsäureanhydrid. — Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren in harzigen Tropfen gefällt, die nach einiger Zeit in ein körniges Krystallpulver übergehen. Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung, auf Wasserzusatz, milchig aus, wird aber beim Erwärmen sofort krystallinisch. Wird aus Holzgeist oder Essigsäure in kleinen Krystallen erhalten. Gröſsere, trikline Spieſse, bilden sich beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure auf 150—200°. Das amorphe Phtaleïn schmilzt unter Wasser bei 100° zu einem Harz; das krystallinische Phtaleïn schmilzt erst bei 250—253°. Wenig löslich in heiſsem Wasser, leicht in heiſsem Alkohol. Das amorphe Phtaleïn löst sich leicht in Aether, das krystallisirte schwer. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° entsteht eine Sulfonsäure, während bei 200° Oxyanthrachinon gebildet wird. Geht beim Behandeln mit Natronlauge und Zinkstaub in Phenolphtalin $C_{20}H_{16}O_4$ über. Verbindet sich mit Ammoniak bei 170° zu Diimidophtaleïn $C_{20}H_{16}N_2O_2$. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzoësäure und Dioxybenzophenon $CO(C_6H_4.OH)_2$. — Die Lösung des Phtaleïns in freien oder kohlensauren Alkalien ist in dicken Schichten roth, in dünnen violett. Durch überschüssige Kali- oder Natronlauge wird die Lösung entfärbt, offenbar durch Bildung von Salzen der Säure $C_{20}H_{16}O_5$. Starke Säuren zersetzen die alkalische Lösung sofort, unter Entfärbung (Phtaleïn als Indikator beim Titriren). Anilin und Toluidin bewirken keine Röthung der Phtaleïnlösung. Ammoniak und Triäthylamin röthen nur eine wässerige, nicht aber eine alkoholische Phtaleïnlösung (MENSCHUTKIN, *B.* 16, 319). Die Lösung des Phtaleïns in NH_3 verliert beim Kochen alles Ammoniak. Aus einer alkalischen Lösung wird durch Alaun oder $CuSO_4$ freies Phtaleïn gefällt; mit Bleizucker entsteht ein röthlicher Niederschlag, der durch Aether entfärbt wird. Nur das Silbersalz ist ein beständiger violetter Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch wird.

Im Phenolphtaleïn sind die beiden Hydroxylgruppen wahrscheinlich in der p-Stellung.

Phenolphtaleïndiacetat $C_{24}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}O_4(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phtaleïn mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid auf 150—160° (BAEYER). — Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 143°. Wird durch Lösen in koncentrirter Schwefelsäure sofort in Phenolphtaleïn und Essigsäure gespalten.

Chlorid $C_{20}H_{12}O_2.Cl_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Phtaleïn mit (1,8 Thln.) PCl_5 auf 120—125° (BAEYER). — Seideglänzende Blättchen. Schmelzp.: 155—156°. Sublimirt unzersetzt. Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl, wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich nicht in wässeriger Kalilauge, beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt aber Lösung ein, wahrscheinlich durch Bildung der Säure $C_{20}H_{14}Cl_2O_3$. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren wieder das Chlorid $C_{20}H_{12}O_2.Cl_2$. Beim Schmelzen des Chlorids mit Kali werden Phenol und Benzoësäure gebildet.

Anhydrid $C_{20}H_{12}O_3 = O\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Phenolphtaleïn (mit H_2SO_4) und bleibt beim Ausziehen des Körpers mit verdünnter Natronlauge ungelöst zurück. Man krystallisirt den Körper aus Alkohol um und kocht ihn mit Alkalien (BAEYER, *A.* 212, 349). — Groſse, flache, stark gestreifte Nadeln. Schmelzp.: 173—175°. Unzersetzt löslich mit stark grüngelber Fluorescenz in Vitriolöl und in koncentrirter Salpetersäure. Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen; mit alkoholischem Kali und Zinkstaub entsteht das Phtalin $C_{20}H_{14}O_3$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_4$).

Dibromanhydrid $C_{20}H_{10}Br_2O_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Anhydrids $C_{20}H_{12}O_3$ mit Eisessig und Brom (BAEYER). — Schmelzp.: 255—258°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

Tetrabromphenolphtaleïn $C_{20}H_{10}Br_4O_4 = \begin{matrix}(C_6H_2Br_2.OH)_2.C-C_6H_4\\ \quad\quad\quad\quad\quad\; O-CO\end{matrix}$. *Darstellung.* Man mischt 10 Thle. Brom mit 10 Thln. Eisessig und trägt das Gemisch in eine siedende

Lösung von 5 Thln. Phtaleïn in 20 Thln. Alkohol ein (BAEYER). — Dicke Nadeln (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 220—230°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe, die durch überschüssiges Alkali sofort verschwindet (Bildung der Säure $C_{20}H_{12}Br_4O_5$(. Giebt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Dibromoxyanthrachinon. Nach BAEYER (*A.* 202, 168) besitzt die Gruppe — $C.C_6H_2Br_2(OH)$ die Konstitution C : Br : Br : OH = 1 : 3 : 4 : 5.

Tetrabromphtaleïndiacetat $C_{24}H_{14}Br_4O_6 = C_{20}H_8(C_2H_3O)_2Br_4O_4$. *Darstellung.* Durch Kochen von Tetrabromphenolphtaleïn mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Kugelige Aggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 134°. Wird durch Kali und Vitriolöl leicht verseift.

Bromrosochinon $C_{12}H_4Br_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_2Br_2.O \\ \vdots \\ C_6H_2Br_2.O \end{matrix}$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Tetrabromphenolphtaleïn (BAEYER). — *Darstellung.* Eine Lösung von 5 g amorphem Tetrabromphenolphtaleïn in 250 g Vitriolöl wird mit der Lösung von 5 g KNO_3 in 50 g Vitriolöl auf einmal versetzt und unter Abkühlung geschüttelt. Nach 5—15 Minuten giefst man die Masse in Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser, dann mit Alkohol aus und kocht ihn mit einem Gemisch von Alkohol und $CHCl_3$. — Stahlblaue Krystalle, die im durchfallenden Lichte roth erscheinen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, Alkalien. Löst sich in Vitriolöl mit intensiv violetter Farbe. Wandelt sich beim Kochen mit koncentrirtem, alkoholischem Kali oder mit $KHSO_3$ um in

Bromhydrorosochinon $C_{12}H_6Br_4O_2 = \begin{matrix} C_6H_2Br_2.OH \\ \vdots \\ C_6H_2Br_2.OH \end{matrix}$ (?). Blättchen; sublimirt fast unzersetzt in farblosen, mikroskopischen Nadeln. Schmelzp.: 264° (BAEYER). Löslich in Alkohol und Aether; löst sich nicht in warmem Vitriolöl. Geht durch Oxydation wieder in Bromrosochinon über.

Diimidophenolphtaleïn $C_{20}H_{16}N_2O_2 = (C_6H_4.OH)_2.C\left\langle\begin{matrix} C_6H_4.C{:}NH \\ NH \end{matrix}\right\rangle$ (?). *Darstellung.* Man erhitzt 1 Thl. Phenolphtaleïn mit 10 Thln. wässerigem Ammoniak 3 Stunden lang auf 160—170° (BAEYER, *A.* 202, 112). — Farblose Krystalle. Schmelzp.: 265—266°. Etwas löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und Ligroïn. Leicht löslich in Alkalien, aber sehr schwer in verdünnten Mineralsäuren. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° entsteht ein Acetylderivat. Zerfällt, beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure, in NH_3 und Phenolphtaleïn (?).

Tetrabromdiimidophtaleïn $C_{20}H_{12}Br_4N_2O_2$. *Bildung.* Aus Tetrabromphenolphtaleïn und wässerigem Ammoniak bei 160—180° (BAEYER). — Farblose, kurze Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt über 280°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Aether (der frisch gefällte Körper löst sich leicht in Aether). Fast unlöslich in Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Wird von alkoholischem Kali in der Hitze zersetzt. Sehr beständig gegen Säuren. Löst sich in Vitriolöl farblos auf.

Tetracetyltetrabromdiimidophtaleïn $C_{28}H_{20}Br_4N_2O_6 = C_{20}H_8Br_4(C_2H_3O)_4N_2O_2$. *Darstellung.* Durch Kochen der Tetrabromverbindung mit Essigsäureanhydrid (BAEYER). — Nadeln. Schmelzp.: 241°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Aceton, Aether, Eisesssig, schwerer in Alkohol, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Aetzkali erst beim Schmelzen angegriffen. Löst sich in Vitriolöl mit rother Farbe.

Dibromdinitrodiimidophtaleïn $C_{20}H_{12}Br_2N_4O_6 = C_{20}H_{12}Br_2(NO_2)_2N_2O_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Tetrabromdiimidophtaleïn (B.). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich. Giebt ein rothes Kalisalz und ein Acetylderivat.

2. **Corallinphtaleïn** $C_{20}H_{14}O_4$ s. S. 718.

3. **Säure** $(OH)_2.C_6H_3.C(C_6H_5)(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von o-Benzoylbenzoësäure mit Resorcin, neben dem Anhydride $C_{40}H_{26}O_7$ und einem fluorescirenden Körper (PECHMANN, *B.* 14, 1860). $C_6H_5.CO.C_6H_4.CO_2H + C_6H_4(OH)_2 = C_{20}H_{14}O_4 + H_2O$. — *Darstellung.* Man erhitzt 1 Stunde lang 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. Benzoylbenzoësäure auf 200°, kocht die Schmelze mit Wasser aus und behandelt das Ungelöste mit wenig heifsem Alkohol und soviel verdünntem Ammoniak, dass die Lösung eben braun wird. Man erwärmt, unter zeitweiligem Wasserzusatz, bis der Ammoniakgeruch verschwunden, und die Lösung farblos geworden ist. Der erhaltene Niederschlag wird mit Aceton behandelt, wobei das Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$ ungelöst bleibt. Man verdunstet die Acetonlösung und krystallisirt den Rückstand aus $CHCl_3$ um. Die Behandlung mit $CHCl_3$ und Aceton wird wiederholt. Der fluorescirende Körper bleibt in der Chloroformmutterlauge. Er bildet ein amorphes, chokoladebraunes Pulver, das sich in Alkalien mit rother Farbe und starker, grüner Fluores-

cenz löst. Derselbe Körper entsteht auch beim Kochen von Resorcin mit Eisessig und H_2SO_4 (?).

Anhydrid (Benzolresorcinphtaleïn) $C_{20}H_{14}O_4 = (OH)_2.C_6H_3.C(C_6H_5)\langle{}^{C_6H_4.CO}_{O}$. Krystallisirt aus Chloroform mit 1 Mol. Chloroform ($C_{20}H_{14}O_4.CHCl_3$) in röthlichen, glasglänzenden Prismen, die sich schwer in $CHCl_3$ lösen. Sie schmelzen bei 113—114° und verlieren dabei das Chloroform, ebenso beim Kochen mit Wasser. Das freie Anhydrid schmilzt bei 175—176°; es löst sich leicht in Alkohol u. s. w., etwas in Wasser, nicht in Ligroïn. Bei längerem Erhitzen auf 200° liefert es einen in Alkalien mit grüner Fluorescenz löslichen Körper. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Anthrachinon. In der alkoholischen oder eisessigsauren Lösung des Anhydrids bewirkt koncentrirte Salzsäure eine grüne und blaue Färbung (Bildung von salzsaurem Salz); Wasser fällt aus dieser Lösung unverändertes Anhydrid. Löslich in Alkalien mit rothbrauner Farbe ohne Fluorescenz; die ammoniakalische Lösung bleibt beim Kochen unverändert; mäſsig koncentrirte Kalilauge bewirkt aber, beim Kochen, Spaltung in Resorcin und Benzoylbenzoësäure. Von Ammoniak und Zinkstaub wird das Anhydrid zu Dioxytriphenylmethancarbonsäure $C_{20}H_{16}O_4$ reducirt. Mit Brom entsteht zunächst ein Dibromderivat; durch mehr Brom tritt Spaltung in Benzoylbenzoësäure und Tribromresorcin ein.

Diacetat $C_{24}H_8O_6 = (C_2H_3O_2)_2.C_6H_3.C(C_6H_5)\langle{}^{C_6H_4.CO}_{O}$. *Darstellung.* Durch Kochen des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid (PECHMANN). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°.

Dibromderivat $C_{20}H_{12}Br_2O_4 = (OH)_2.C_6HBr_2.C(C_6H_5)\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung des Anhydrids mit (2 Mol.) Brom (P.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 219°.

Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$. *Bildung.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung des Anhydrids $C_{20}H_{14}O_4$ mit H_2SO_4 oder auch beim Kochen eines Gemenges von o-Benzoylbenzoësäure, Resorcin, Eisessig und H_2SO_4 (PECHMANN). — Nadeln. Schmelzp.: 285°. Unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heiſsem Nitrobenzol. Langsam löslich in Alkalien mit der Farbe des Broms, dabei in Benzolresorcinphtaleïn übergehend. Verhält sich wie dieses gegen H_2SO_4 und Brom.

Diacetat $C_{44}H_{30}O_9 = C_{40}H_{24}(C_2H_3O)_2O_7$. *Darstellung.* Aus dem Anhydrid $C_{40}H_{26}O_7$ und Essigsäureanhydrid (P.). — Farblose Schuppen. Schmelzp.: 245°.

3. **Säure** $(OH)_3.C_6H_2.CH(C_6H_5).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Benzolpyrogallolphtaleïn $C_{20}H_{14}O_5$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{16}O_6$) mit Zinkstaub und Ammoniak (PECHMANN, *B.* 14, 1865). — Wird in alkalischer Lösung sehr leicht verändert.

3. Kresolphtaleïnsäuren $C_{22}H_{20}O_5 = (CH_3.C_6H_3.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$.

1. **o-Kresolphtaleïnsäure.** Nicht im freien Zustande bekannt, weil sie, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Anhydrid zerfällt.

Anhydrid (o-Kresolphtaleïn) $C_{22}H_{18}O_4 = (CH_3.C_6H_3.OH)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man erhitzt 8—10 Stunden lang 2 Thle. o-Kresol mit 3 Thln. Phtalsäureanhydrid und 2 Thln. $SnCl_4$ auf 120—125°, verjagt aus der Masse das unveränderte o-Kresol, durch Wasserdampf, löst hierauf in ziemlich koncentrirter Natronlauge und fällt mit HCl. Der Niederschlag wird in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung in verdünnte Salzsäure gegossen, das gefällte Phtaleïn in Alkohol gelöst und die mit Thierkohle behandelte Lösung in sehr viel Wasser getropft. Der Niederschlag wird endlich wiederholt aus schwachem Alkohol umkrystallisirt (FRAUDE, *A.* 202, 154). — Schwach fleischroth gefärbte Krystallkrusten. Schmelzp.: 213—214°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol; etwas löslich in heiſsem Wasser. Löst sich in ätzenden Alkalien mit violetter Farbe, die durch viel Alkali verschwindet (Bildung von o-Kresolphtaleïnsäure $C_{22}H_{20}O_5$). Die verdünnte alkalische Lösung zeigt ein breites Absorptionsband, im Roth beginnend bis Violett; die Lösung in Vitriolöl zeigt ein eben solches besonders in Grün. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 160° entsteht ein Anthrachinonderivat; beim Erhitzen mit koncentrirtem, wässerigem Ammoniak auf 160° ein stickstoffhaltiger Körper. Brom erzeugt zunächst ein Substitutionsprodukt und dann die Säure $C_{15}H_{11}BrO_4$.

Diacetat $C_{26}H_{22}O_6 = C_{22}H_{16}(C_2H_3O)_2O_4$. Scheidet sich aus der Acetonlösung als Syrup ab, der nach langem Stehen unter Wasser zur körnigen Masse erstarrt. Schmelzp.: 73—75° (FRAUDE). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton.

Dibenzoat $C_{36}H_{26}O_6 = C_{22}H_{16}(C_7H_5O)_2O_4$. Scheidet sich aus der Benzollösung in

benzolhaltigen, prismatischen Krystallen ab, die bei 120° alles Benzol verlieren. Schmelzp.: 195—196° (FRAUDE).

Dibrom-o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{16}Br_2O_4 = (\overset{5}{CH_3}.\overset{1}{C_6}H_2\overset{3}{Br}.\overset{4}{OH})_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man tröpfelt 1 Thl. Brom in die Lösung von 1 Thl. Kresolphtaleïn in 10 Thln. Alkohol, fällt nach einigen Tagen mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um (FRAUDE). — Schmelzp.: 255°. Löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe, welche durch überschüssiges Alkali verschwindet. Liefert beim Erhitzen mit viel Vitriolöl auf 150° Brommethyloxyanthrachinon $C_{15}H_9BrO_3$.

Dinitro-o-Kresolphtaleïn $C_{22}H_{16}(NO_2)_2O_4$. *Darstellung.* Man giebt tropfenweise koncentrirte Salpetersäure in eine Lösung von o-Kresolphtaleïn in 80—100 Thln. Vitriolöl (FRAUDE). — Kleine, gelbe Krystalle. Schmelzp.: 240°. Löslich in Natron mit rothbrauner Farbe.

2. **p-Kresolphtaleïnsäureanhydrid** $C_{22}H_{16}O_3 = {}^{CH_3.C_6H_3}_{CH_3.C_6H_3}\rangle O.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 20 Thln. p-Kresol, 14 Thln. Phtalsäureanhydrid und 8 Thln. Vitriolöl 6—8 Stunden lang auf 160—165°, destillirt die Masse mit Wasserdampf (um Kresol zu entfernen) und kocht den Rückstand so oft mit verdünnter Kalilauge, als diese sich noch bräunlich oder röthlich färbt. Das Ungelöste wird wiederholt aus Eisessig umkrystallisirt (DREWSEN, *A.* 212, 340). — Gelbliche, trimetrische, rektanguläre Tafeln oder dicke Prismen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 246°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Etwas löslich in Alkohol, Aether und Benzol, löslicher in Eisessig, sehr leicht in $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn, Kalilauge und verdünnten Säuren. Wandelt sich, beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure, in das Anhydrid $C_{22}H_{18}O_3$ der Säure $C_{22}H_{20}O_4$ um. Geht beim Schmelzen mit Kali zunächst in das Anhydrid $[(CH_3.C_6H_3)_2O].C(OH).C_6H_4.CO_2H$ der Kresolphtaleïnsäure über und zerfällt später in Benzoësäure und Dioxydimethylbenzophenon $CO[C_6H_3(CH_3).OH]_2$. Liefert, beim Erhitzen mit viel Vitriolöl auf 200°, Methylerythrooxyanthrachinon $C_{14}H_6(CH_3)(OH).O_2$.

4. Aethylphenolphtaleïnsäure $C_{24}H_{24}O_5$ (?) $(C_2H_5.C_6H_3.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$.

Anhydrid (Phtaleïn) $C_{24}H_{22}O_4 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches von Phtalsäure und Aethylphenol (aus Phenol, Alkohol und $ZnCl_2$ bereitet) mit überschüssigem Zinkchlorid auf 120° (AUER, *B.* 17, 671). — Das Anhydrid ist ein röthlichgraues Krystallpulver, das bei 110° das Krystallwasser verliert. Verkohlt bei 130°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung in Alkali ist violettroth.

5. Abietinsäure $C_{44}H_{64}O_5$. *Vorkommen.* Im Harze von Pinus Abies und überhaupt von „Abietineen“ (MALY, *A.* 129, 102). Bei der Destillation von Terpentin, für sich oder mit Wasser, geht Terpentinöl über, während Colophonium zurück bleibt. Dies besteht wesentlich aus Abietinsäureanhydrid (MALY, *J.* 1861, 389). — *Darstellung.* Man lässt Colophonium 2 Tage lang mit Alkohol (von 70%) in Berührung, krystallisirt das Ungelöste aus möglichst wenig heifsem Eisessig um, löst die Krystalle hierauf in heifsem Alkohol und setzt wenig Wasser zu (EMMERLING, *B.* 12, 1441). — Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung von Colophonium scheidet sich Abietinsäure aus (FLÜCKIGER, *J.* 1867, 727). — Das durch Destillation von Fichtenharz gewonnene Harzöl enthält viel Abietinsäure, welche man dem Oele durch Natronlauge entziehen kann. Durch NaCl wird aus der Lauge abietinsaures Natrium gefällt, dasselbe bei 70—80° getrocknet, mit Aether gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und dann mit HCl zerlegt (KELBE, *B.* 13, 888). — Blättchen oder monokline Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 990) (aus Eisessig). Schmelzp.: 139° (E.); 165° (MALY, *A.* 129, 96; KELBE). Löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig, $CHCl_3$, CS_2. Abietinsäure scheint sich beim Schmelzen zu verändern. Natriumamalgam erzeugt Hydrabietinsäure $C_{44}H_{68}O_5$. Liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einen bei 320—333° siedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{32}$ (?) (LIEBERMANN, *B.* 17, 1885; 18, 2167). Beim Glühen mit Zinkstaub liefert sie Toluol, m-Aethyltoluol, Naphtalin, Methylnaphtalin und Methylanthracen (CIAMICIAN, *B.* 11, 269). Bei der Destillation mit $ZnCl_2$ wird ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen erhalten (Siedep.: 70—250°), in welchen Heptylen nachgewiesen wurde (E.). Wird beim Schmelzen mit Kali kaum angegriffen. $KMnO_4$ oxydirt zu CO_2, Ameisensäure und Essigsäure; Chromsäure liefert, neben etwas Trimellithsäure, wesentlich Essigsäure (E.). Bleibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert (K.), beim Erhitzen damit auf 160° entsteht aber ein öliges Acetylderivat (E.).

Zweibasische Säure. Die Salze sind meist amorph. Sie sind unlöslich in Aether;

ist denselben aber Harzöl oder Petroleum beigemengt, so lösen sie sich in Aether (LIVACHE; KELBE).

Identisch mit **Pimarsäure** $C_{20}H_{20}O_2$ (?) (s. S. 919).

Salze: MALY, *A.* 129, 96. — Die Lösung der Abietinsäure in überschüssigem, koncentrirtem Ammoniak gesteht, beim Erkalten, zur Gallerte. — $Na_2.C_{44}H_{62}O_5$. Sehr kleine Nadeln (aus Alkohol) (KELBE). — $Mg(C_{44}H_{63}O_5)_2$. Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $MgCO_3$ und Fällen der Lösung mit Wasser. — $Mg.C_{44}H_{62}O_5$. *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und $MgCl_2$. — Flockiger Niederschlag, leicht löslich in Alkohol. — $Ca.C_{44}H_{62}O_5$. Pulver. Löst sich nach MALY leicht in Alkohol, nach KELBE sehr schwer. — $Ba.C_{44}H_{62}O_5$. Flockiger Niederschlag. — $Zn.C_{44}H_{62}O_5$. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether (?) (MALY). — $Cu.C_{44}H_{62}O_5$. Blaugrüner Niederschlag, leicht löslich in CS_2 und Aether. — $Ag_2.C_{44}H_{62}O_5$. Pulver, leicht löslich in Aether (MALY, *J.* 1861, 390).

Diäthylester $C_{48}H_{72}O_5 + \frac{1}{2}H_2O = C_{44}H_{62}O_5(C_2H_5)_2 + \frac{1}{2}H_2O$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (MALY, *Z.* 1866, 33). — Zähe Masse, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Glycerinester $C_{53}H_{76}O_8$. *Bildung.* Bei längerem Stehen einer mit Glycerin versetzten alkoholischen Abietinsäurelösung (MALY). $C_{44}H_{64}O_5 + 3C_3H_8O_3 = C_{53}H_{76}O_8 + 6H_2O$. — Krystallinisch. Schmelzp.: 125°. Löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid $C_{44}H_{62}O_4$. Das aus Fichten- und Lärchenbäumen u. s. w. freiwillig ausfliefsende Harz ist, nach dem Trocknen bei 100°, reines Abietinsäureanhydrid (MALY, *A.* 132, 252). — Gelbes, sprödes Harz. Ist bei 100° dickflüssig. Leicht löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$.

Tetrachlorabietinsäure $C_{44}H_{60}Cl_4O_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Abietinsäure mit trockenem Chlor (MALY, *J.* 1861, 391). — Schmelzp.: 124°.

Dibromabietinsäure $C_{44}H_{62}Br_2O_5$. *Darstellung.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung der Säure in CS_2 (EMMERLING, *B.* 12, 1443). — Rothes Pulver. Schmelzp.: 134°. Löslich in CS_2 und in Alkohol.

Abietinsäure und PCl_5. Phosphorchlorid erzeugt kein Säurechlorid, sondern wirkt blos wasserentziehend. Es entsteht ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, das von 295° bis über 350° siedet (MALY, *Z.* 1866, 34). Das Produkt ähnelt dem hochsiedenden Harzöl (KELBE, *B.* 13, 888). Der Hauptbestandtheil des Gemenges ist α-Abieten $C_{44}H_{60}$ (?), Siedep.: 295—303°. Stark fluorescirende Flüssigkeit. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. Schwerer als Wasser. Liefert mit Brom die öligen Verbindungen $C_{44}H_{58}Br_2$ und $C_{44}H_{57}Br_3$. — Die höher siedenden Antheile des Einwirkungsproduktes von PCl_5 auf Abietinsäure enthalten β-Abieten $C_{44}H_{58}$ und $C_{44}H_{56}$, $C_{44}H_{54}$, $C_{44}H_{52}$, $C_{44}H_{50}$ (?).

Abietinsäure und Mineralsäuren (MALY, *J.* 1861, 390). Fällt man eine Lösung von Abietinsäure in heifsem Alkohol mit verdünnter Schwefelsäure (statt mit Wasser), so erhält man eine Säure $C_{40}H_{60}O_4$ (vgl. SIEWERT, *J.* 1859, 508).

Sättigt man die Lösung der Abietinsäure in starkem Alkohol mit Salzsäuregas, so scheidet sich Sylvinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ ab, während die amorphe Sylvinolsäure $C_{25}H_{36}O_4$ gelöst bleibt. Giebt man letzterer Säure die Formel $C_{24}H_{36}O_4$, so könnte die Zersetzung ausgedrückt werden durch: $C_{44}H_{64}O_5 + H_2O = C_{20}H_{30}O_2 + C_{24}H_{36}O_4$. (Vgl. dagegen die Darstellung der Abietinsäure aus Colophonium mit Alkohol und HCl.)

Die **Sylvinolsäure** ist ein amorphes Pulver, das bei 130° unter Zersetzung schmilzt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. — $Ca.C_{24}H_{34}O_4$ (?). Flockiger Niederschlag. — $Ag_2.C_{24}H_{34}O_4$ (?). Pulver, schwer löslich in Alkohol.

K. Säuren $C_nH_{2n-26}O_5$.

1. Säuren $C_{20}H_{14}O_5 = O\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\rangle CH.C_6H_4.CO_2H$.

1. **Fluorescin.** *Bildung.* Beim Erwärmen von Fluoresceïn $O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ mit Natronlauge und Zinkstaub (BAEYER, *A.* 183, 26). — Farbloser Firniss, löslich in Aether. Geht durch Oxydationsmittel sehr leicht in Fluoresceïn über.

2. **Hydrochinonphtalin.** *Bildung.* Beim Erhitzen von Hydrochinonphtaleïn $O(C_6H_3.OH)_2.C\langle{C_6H_4 \atop O}\rangle CO$ mit Natronlauge und Zinkstaub (EKSTRAND, *B.* 11, 716). — Krystallisirt aus Benzol in grofsen Tafeln von der Formel $C_{20}H_{14}O_5.C_6H_6$. Bei 100—110°

verlieren die Krystalle das Benzol. Schmelzp.: 202—203°. Wird von Oxydationsmitteln sehr leicht in Hydrochinonphtaleïn übergeführt.

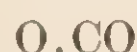
Diacetat $C_{24}H_{18}O_7 = C_{20}H_{12}(C_2H_3O)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Kochen von Hydrochinonphtalin mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND). — Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 190—191°.

2. Säuren $C_{21}H_{16}O_5$.

1. 1,2,4-**Triphenylcarbinoldicarbonsäure** $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$ ($CO_2H:CO_2H:OH = 1:2:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Diphenyl-o-Xylylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3)_2$ (HEMILIAN, *B.* 19, 3071). Man oxydirt Diphenyl-o-Xylylmethan anhaltend mit Chromsäuregemisch, zieht die gebildeten Säuren durch Soda aus und erwärmt sie, in Gegenwart von überschüssiger Natronlauge, mit $KMnO_4$. — Seideglänzende, feine, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 178° und schmilzt bei 180°, dabei in Wasser und das Anhydrid $C_{21}H_{14}O_4$ zerfallend. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser; die Lösung trübt sich milchig beim Erkalten. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub nicht verändert. Zerfällt, beim Schmelzen mit Barythydrat, in CO_2 und Triphenylcarbinol. — $Ca.C_{21}H_{14}O_5$ (bei 110°). Amorpher Niederschlag. — Ba.Ā. Amorpher Niederschlag. — Ag_2.Ā. Amorpher Niederschlag.

Anhydrid $C_{21}H_{14}O_4$. *Bildung.* Beim Schmelzen der Säure (HEMILIAN). — Amorphe, durchsichtige Masse. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Löst sich nicht in kochendem Wasser, geht aber beim Kochen mit Alkalien in die Säure über.

2. 1,3,4-**Triphenylcarbinoldicarbonsäure** $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$ ($CO_2H:CO_2H:OH = 1:3:4$). Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid entsteht, neben dem Anhydride $C_{21}H_{16}O_2$ der Methyltriphenyloxymethan-o-Carbonsäure $C_{21}H_{18}O_3$ (s. d.), beim Kochen von Diphenyl-m-Xylylmethan mit Chromsäuregemisch (HEMILIAN, *B.* 19, 3067). Die vom Anhydride $C_{21}H_{16}O_2$ abfiltrirte Sodalösung wird durch HCl gefällt, der Niederschlag in überschüssiger Natronlauge gelöst, mit $KMnO_4$ erwärmt, so lange noch Entfärbung eintritt. Man fällt schliefslich durch HCl. Entsteht auch beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Triphenylmethandicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_4$ ($CO_2H:CO_2H:OH = 1:3:4$) mit $KMnO_4$ (HEMILIAN).



Anhydrid (*Diphenylphtalidcarbonsäure*) $C_{21}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2.C.C_6H_3.CO_2H$ (O.CO). Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O in grofsen Tafeln, die an der Luft schnell verwittern. Das bei 110° getrocknete Anhydrid schmilzt bei 228° und destillirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Wird von Zinkstaub und Natronlauge zu Triphenylmethandicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_4$ reducirt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzophenon, Benzoësäure und Isophtalsäure. — $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$. Feine, glänzende Nadeln (aus Alkohol von 70%). — Ag.Ā. Haarfeine Nädelchen (aus Alkohol von 70%). Unlöslich in Wasser.

3. **Oxytriphenylmethandicarbonsäure** $C_{21}H_{16}O_5 = (C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CO_2H)_2$. *Bildung.* Nicht im freien Zustande bekannt. Das Anhydrid entsteht neben anderen Körpern, bei der Oxydation von Diphenyl-p-Xylylmethan $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3)_2$ mit Chromsäuregemisch (HEMILIAN, *B.* 16, 2373). Bei der Oxydation von Methyltriphenylmethancarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CH_3).CO_2H$, Methyltriphenylcarbinol-o- oder m-Carbonsäure $(C_6H_5)_2.C(OH).C_6H_3(CH_3).CO_2H$ und von Triphenylmethandicarbonsäure $(C_6H_5)_2.CH.C_6H_3(CO_2H)_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (HEMILIAN). — *Darstellung.* Man oxydirt das Säuregemisch, das sich in den Mutterlaugen von der Darstellung der Methyltriphenylcarbinol-o-Carbonsäure findet, mit Natronlauge und $KMnO_4$, in der Wärme, fällt die alkalische Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Eisessig um.

Anhydrid (*Triphenylmethananhydrocarbonsäure*) $C_{21}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2.C\langle^{O.CO}_{C_6H_3.CO_2H}$. Krystallisirt aus heifsgesättigter, eisessigsaurer Lösung, bei raschem Erkalten, in feinen seideglänzenden Nadeln; bei langsamem Abkühlen verdünnterer Lösungen entstehen derbe, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 244—246°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Benzophenon und Terephtalsäure. Wird von Zinkstaub und Natronlauge zu Triphenylmethandicarbonsäure $C_{21}H_{16}O_4$ reducirt. Einbasische Säure. — $Ag.C_{21}H_{13}O_4$ (bei 110°). Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Alkohol (von 50%) in feinen Nadeln.

L. Säure $C_nH_{2n-30}O_5$.

α-Naphtolmaleïnfluoresceïnsäure $C_{24}H_{18}O_5 = (OH.C_{10}H_6)_2.C(OH).C_2H_2.CO_2H$.

Anhydrid $C_{24}H_{16}O_4$. *Bildung.* Bei 4stündigem Erhitzen von (1 Thl.) 1 Mol. Maleïnsäureanhydrid mit 2 Mol. α-Naphtol und (1 Thl.) $ZnCl_2$ auf 160° (BURCKHARDT, *B.* 18, 2867). Man zieht das Produkt mit wenig heifsem Alkohol aus und fällt mit Wasser. — Violette mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 118—120°. Unlöslich in CS_2 und Benzol, löslich in Aether, $CHCl_3$ und Alkohol. Die alkoholische Lösung ist roth; auf Zusatz von NH_3 nimmt sie eine intensiv grünrothe Fluorescenz an.

XXVI. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-8}O_6$ (s. Bd. I, S. 692).

1. Oxykomensäure $C_6H_4O_6 + 3H_2O = (OH)_2.C_5HO_2.CO_2H + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen von Bromkomensäure mit Baryt oder besser mit verdünnter Salzsäure (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 286; vgl. OST, *J. pr.* [2] 23, 440). Bei der Oxydation von Komenaminsäure $C_6H_5NO_4$ mit $KMnO_4$ und verdünnter H_2SO_4 (OST, *J. pr.* [2] 27, 266). — *Darstellung.* Man suspendirt fein pulverisirte Komensäure in Wasser, trägt unter Kühlung allmählich (1 Mol.) Brom ein, kocht die Lösung 1 Stunde lang und verdampft zur Trockene. — Krystallisirt (aus Wasser) mit $3H_2O$ in feinen, langen Nadeln oder mit $1H_2O$ in kleinen Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Giebt mit wenig Eisenchlorid eine blaue, mit mehr eine rothe Färbung. Giebt beim Behandeln mit (2 Mol.) Brom und Wasser eine Verbindung $C_5H_3BrO_5 + H_2O$ ($= C_4H_2BrO_3.CO_2H + H_2O$?), die in kleinen rhomboïdischen Tafeln krystallisirt und sich bei 120° zersetzt, die sich sehr leicht in Wasser löst und mit Eisenchlorid eine intensive kirschrothe Färbung liefert. Oxykomensäure verbindet sich mit Ammoniak bei 150° zu Oxykomenaminsäure; daneben entstehen CO_2 und Pyromekazonsäure $C_5H_5NO_3$. — Die basischen Salze der Oxykomensäure sind gelb.

Salze: REIBSTEIN. $NH_4.C_6H_3O_6$. Kleine Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Ammoniak. — $K_3.C_6HO_6$ (über Schwefelsäure getrocknet). Wird aus alkoholischen Lösungen der Säure und Kali als gelber Niederschlag erhalten, der sich leicht in kaltem Wasser löst, in Alkohol aber unlöslich ist. — $Ba(C_6H_3O_6)_2 + 2H_2O$. Scheidet sich beim Stehen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$ in kurzen, dicken Prismen ab, die in Wasser ganz unlöslich sind. — $Ba_3(C_6HO_6)_2$. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Säure mit $BaCl_2$ als gelber, amorpher Niederschlag erhalten.

Aethylester $C_8H_8O_6 = C_6H_3O_6.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit absolutem Alkohol und Salzsäure (REIBSTEIN). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 204°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

Diacetyloxykomensäureäthylester $C_{12}H_{12}O_8 = (C_2H_3O_2)_2.C_5HO_2.CO_2.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus Oxykomensäureester und Essigsäureanhydrid bei 150° (REIBSTEIN). — Kleine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 75°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heifsem. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

2. Chlordihydromekonsäure $C_7H_5ClO_6 = OH.C_5H_2ClO(CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Chlormekonsäure $C_7H_3ClO_6$ mit (2 Atomen) Natriumamalgam (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] 32, 146). Man säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 145°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid hellgrün gefärbt.

3. Säuren $C_{11}H_{14}O_6$.

1. *βγ*-**Säure** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *βγ*-**Dioxypiperhydronsäure** $C_{12}H_{14}O_6 = CH_2{<}O_2{>}C_6H_3.C_4H_8O_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Piperonal u. s. w., beim Eintröpfeln einer Lösung von 1 Thl. $KMnO_4$ (in 50 Thln. H_2O) in eine eiskalte Lösung von 1 Thl. α-Hydropiperinsäure $CH_2.O_2.C_{10}H_9.CO_2H$ und 0,7 Thln. NaOH in 85 Thle. Wasser (REGEL, *B.* 20, 415). Man destillirt das Produkt, um Piperonal zu

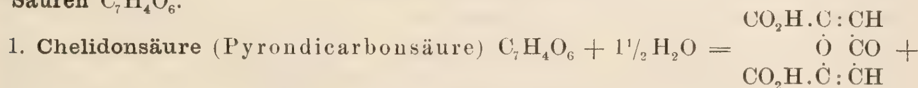
entfernen, filtrirt dann, verdampft das Filtrat und säuert hierauf mit HCl an. Es scheidet sich hierbei das Anhydrid der Dioxypiperhydronsäure aus, das man in $CHCl_3$ löst. Die Chloroformlösung wird verdunstet, der Rückstand mit Ligroïn gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Die freie Säure erhält man durch Lösen des Anhydrids in koncentrirter Kalilauge, Abkühlen der Lösung im Kältegemisch und Zusatz von Schwefelsäure. — Aeufserst feine Krystalle. Schmilzt bei 123° dabei in Wasser und das Anhydrid zerfallend. Auch beim Kochen mit Wasser erfolgt Anhydridbildung, am schnellsten aber, schon in der Kälte, durch verdünnte Mineralsäuren. — $Ba.\bar{A}_2$. Kugelförmige Körner. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag.\bar{A}$. Glänzende, feine Nadeln. Wird von heifsem Wasser theilweise zersetzt.

Anhydrid (Oxypiperhydrolakton) $C_{11}H_{12}O_5$. Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 104,5° (REGEL). Ziemlich schwer löslich in Aether, unlöslich in CS_2 und Ligroïn, leicht löslich in $CHCl_3$, Alkohol und Benzol.

2. **αβ-Säure** $(OH)_2.C_6H_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH(OH).CO_2H$. **αβ-Dioxypiperhydronsäure** $C_{12}H_{14}O_6 = CH_2{<}O_2{>}C_6H_3.C_4H_8O_2.CO_2H$. *Bildung.* Entsteht, neben Hydrokaffeemethylenäthersäure, beim Eintröpfeln einer Lösung von 1½ Thln. $KMnO_4$ (in 75 Thln. Wasser), in eine eiskalte Lösung von 1 Thl. β-Hydropiperinsäure in 50 Thln. Wasser und Soda (bis zur alkalischen Reaktion) (REGEL, *B.* 20, 419). Man verdampft die filtrirte Lösung stark, säuert mit HCl an und behandelt den erhaltenen Niederschlag mit $CHCl_3$, der Hydrokaffeemethylenäthersäure auszieht. Das vom $CHCl_3$ Ungelöste wird aus viel heifsem Aether umkrystallisirt. — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 165°. Kaum löslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn; leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser. — $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$. Kleine Körner. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag; krystallisirt unzersetzt, aus siedendem Wasser, in glänzenden, feinen Schuppen.

B. Säuren $C_nH_{2n-10}O_6$.

1. Säuren $C_7H_4O_6$.



1. **Chelidonsäure** (Pyrondicarbonsäure) $C_7H_4O_6 + 1½H_2O$ = $CO_2H.C:CH$ / O CO / $CO_2H.C:CH$ +



$1½H_2O$(?) (HAITINGER, LIEBEN) = $CO_2H.CH:C:CH.C(CO_2H){<}^{O}_{CO}$ + $1½H_2O$(?) (LERCH).

Vorkommen. Findet sich in kleiner Menge, neben viel Aepfelsäure und einer anderen Säure, in allen Theilen von Chelidonium majus (PROBST, *A.* 29, 116), namentlich zur Zeit der Blüthe (LERCH, *A.* 57, 274). — *Darstellung.* Der aus dem Kraute ausgepresste Saft wird durch Erhitzen coagulirt, filtrirt, das Filtrat mit HNO_3 (6—8 g Säure vom spec. Gew. = 1,3 auf 1 kg Saft) angesäuert und durch Bleinitrat gefällt. (Aepfelsäure wird aus der sauren Lösung nicht gefällt). Bei zu viel freier Salpetersäure wird die Chelidonsäure unvollständig gefällt. Man zerlegt den mit 10 Thln. Wasser angerührten Bleiniederschlag durch $Ca(HS)_2$, säuert die filtrirte Lösung an und dampft ein. Das ausgeschiedene Kalksalz wird aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, dann in siedendem, salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit der theoretischen Menge $AgNO_3$ versetzt. Das ausgeschiedene Silbersalz zerlegt man durch HCl (LIETZENMAYER, *M.* 5, 341). LERCH (*M.* 5, 370) zerlegt das Bleisalz durch H_2S, bindet die freie Säure an Kalk und zerlegt das Kalksalz durch Salzsäure. — Ziemlich lange, seideglänzende Nadeln; krystallisirt aus siedenden Lösungen in feinen, kleinen Nadeln mit $1H_2O$. Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. 1 Thl. (wasserfreie) Säure löst sich in 166 Thln. Wasser von 8°; in 26 Thln. siedenden Wassers; in 709 Thln. Alkohol (von 75%) bei 22° (P.). Entwickelt beim Erhitzen (über 240°) $2CO_2$ und hinterlässt Pyrokoman (Pyron) $C_5H_4O_2$, das bei 230° schmilzt und sich leicht in Wasser, aber nicht in absolutem Alkohol löst (WILDE, *A.* 127, 165). $C_7H_4O_6 = 2CO_2 + C_5H_4O_2$. Daneben entsteht Komansäure $C_6H_4O_2$ (siehe Chelidonsäuremonoäthylester). Verbindet sich mit NH_3 zu Ammonchelidonsäure $C_7H_5NO_5$. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (V. MEYER, *B.* 17, 1061). Wird von Zn + Essigsäure zu Hydrochelidonsäure $C_7H_{10}O_5$ reducirt, während mit HJ Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ entsteht. Mit Methylamin entsteht Methylammonchelidonsäure $C_8H_7NO_5$ und mit Anilin die analoge Phenylammonchelidonsäure, während Dimethylamin, wie Alkali wirkt und eine Zerlegung in Oxalsäure, Aceton und Ameisensäure erzeugt. Nimmt nicht direkt Brom auf. Beim Erwärmen von Chelidonsäure mit Wasser und Brom entstehen Pentabromaceton, Bromoform und Oxalsäure (W.). Zweibasische Säure. Geht, mit überschüssigem Alkali in Berührung, in die Xanthochelidonsäure $C_7H_6O_7$ über, deren Salze gelb sind. Zerfällt, beim Kochen mit Kalkmilch, in Aceton und Oxalsäure. $C_7H_4O_6 + 3H_2O = C_3H_6O + 2C_2H_2O_4$.

Salze: LERCH. — $(NH_4)_2.C_7H_2O_6 + 2H_2O$. Glänzende, prismatische Nadeln. — $Na.C_7H_3O_6 + 2H_2O$ (bei 100°). Feine Nadeln. — $Na.C_7H_3O_6 + C_7H_4O_6 + 2^1/_2 H_2O$. — $Na_2.C_7H_2O_6 + 3^1/_2 H_2O$. Feine Nadeln. — $Ca_3(C_7HO_6)_2 + 6H_2O$ (bei 100°). Amorphes, gelbes Pulver; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_7H_2O_6 + 3H_2O$. Findet sich im Kraute von Chelidonium majus. — Glänzende Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca(C_7H_3O_6)_2 + 2C_7H_4O_6 + 4H_2O$. — $Ba.C_7H_2O_6 + H_2O$. Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser. — $Ba(C_7H_3O_6)_2 + 2C_7H_4O_6 + 5H_2O$. — $Ba_3(C_7HO_6)_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen des mit NH_3 versetzten zweibasischen Calciumsalzes mit $BaCl_2$. — Citronengelbes Pulver, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; zieht keine Kohlensäure an. — $Pb.C_7H_2O_6.2PbO$. — $Pb_3(C_7HO_6)_2 + 3H_2O$. Wird aus dem zweibasischen Calciumsalz mit Bleiessig, in der Kälte, als gelblichweifser, flockiger Niederschlag erhalten. Beim Fällen in der Siedehitze ist der Niederschlag gelb, amorph und wasserfrei. — $Pb.C_7H_2O_6 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen des zweibasischen Calciumsalzes mit Bleinitrat. — Glänzende Schuppen oder Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in stark verdünnter Salpetersäure, leicht in Bleisalzen. — $\overset{III}{Fe}.C_7HO_6$. Schmutziggelber Niederschlag; unlöslich in Wasser, löslich in Eisenchlorid. — $Ag.C_7H_3O_6 + H_2O$. Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure) (WILDE). — $Ag_2.C_7H_2O_6$. Lange Nadeln. Löslich in Wasser, nicht in Alkohol. — $Ag_3.C_7HO_6$. Durch Fällen von $Ca.C_7H_2O_6$ mit NH_3 und $AgNO_3$. — Citronengelber Niederschlag; färbt sich schon in der Kälte. — $Ag_4.Ca(C_7HO_6)_2 + H_2O$. Durch Vermischen der koncentrirten Lösungen von $AgNO_3$, $Ca.C_7H_2O_6$ und NH_3. — Hellgelber beständiger Niederschlag.

Monoäthylester $C_9H_8O_6 = C_7H_3O_6.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Diäthylester, beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (LIEBEN, HAITINGER, *M.* 5, 343), oder mit Alkohol und H_2SO_4 (LERCH, *M.* 5, 371). Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst der Monoäthylester aus. Entsteht auch bei längerem Kochen des Diäthylesters mit Wasser. — Krystallkörner. Schmelzp.: 223—224° (L., H.); 182—184° (LERCH). Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, etwas leichter in Alkohol. Reagirt sauer. Zerfällt bei 225° in CO_2 und Komansäureester $C_6H_3O_4.C_2H_5$. — $Ag.C_9H_7O_6$. Schiefrhombische Prismen, erhalten aus dem Monoäthylester und $AgNO_3$. Löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{11}H_{12}O_6 = C_7H_2O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Siehe den Monoäthylester (LIEBEN, HAITINGER; LERCH). Die Mutterlaugen von der Darstellung des Monoäthylesters werden verdunstet, der Rückstand mit Wasser geschüttelt und das ausgeschiedene Oel aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Grofse, trikline (ZEPHAROVICH, *M.* 6, 284) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62,7° (kor.). Leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser (L., H.); leicht löslich in Wasser (LERCH).

Xanthochelidonsäure (*Chelihydronsäure*) $C_7H_6O_7 = [CO_2H.C(OH):CH]_2.CO$ (?) oder $= CO_2H.CH:C:CH.C(CO_2H)\langle^{OH}_{CO_2H}$ (?). *Bildung.* Chelidonsäure geht, mit überschüssigem Alkali in Berührung, in Xanthochelidonsäure über, deren Salze gelb sind (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 5, 348). Dieselbe Umwandlung erfolgt auch durch Soda, durch alkalische Erden und durch Kochen mit Bleioxydhydrat (LERCH, *M.* 5, 376). Die freie Xanthochelidonsäure gewinnt man durch Versetzen des Kalikalksalzes mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit alkoholhaltigem Aether. In den ersten Ausschüttelungen findet sich etwas Chelidonsäure, die späteren hinterlassen, beim Verdampfen, Xanthochelidonsäure (LERCH). — Amorphe, spröde Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Aeufserst unbeständig; geht schon beim Stehen der sauren Auflösung in Chelidonsäure über. Natriumamalgam erzeugt aus Xanthochelidonsäure eine Säure $C_7H_{12}O_7$ (?), welche von HJ zu Pimelinsäure $C_7H_{12}O_4$ reducirt wird. Eine neutralisirte Lösung von Xanthochelidonsäure giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag und mit Eisenchlorid eine braune, flockige Fällung, die aber bei Gegenwart von etwas Alkali oder sehr wenig Säure in eine braune bis braunrothe Färbung übergeht. Die Salze zersetzen sich theilweise, beim Aufbewahren, unter Bildung von Oxalsäure. — $K.C_7H_5O_7$ (über H_2SO_4 getrocknet). *Darstellung.* Man säuert eine mit Kalilauge versetzte Chelidonsäurelösung, nach 2—3stündigem Stehen, mit HNO_3 an. — Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem und in verdünnten Mineralsäuren (H., L.). — $(Ca.OH)_2.C_7H_2O_6 + 8H_2O$ (LIETZENMAYER). — $Ca_2.C_7H_2O_7$. Scheidet sich aus chelidonsaurem Kalk auf Zusatz von Kalkwasser ab, wird aber leichter rein erhalten durch Neutralisiren einer Lösung des Kalikalksalzes mit Essigsäure (LERCH). Citronengelbes, amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser. — $Ca_3.K_2(C_7H_2O_7)_2 + 4H_2O$ (bei 120°). *Darstellung.* Man löst chelidonsauren Kalk in Kalilauge, neutralisirt mit Essigsäure und fällt mit Alkohol (LERCH). Blassgelbes Pulver. — $Ca.Ba.C_7H_2O_6$ (bei 140°). Wird durch Fällen des Kalikalksalzes mit $BaCl_2$ als citronengelber Niederschlag erhalten. Hält $5^1/_2 H_2O$ (?) (LIETZENMAYER). — $Pb_2.C_7H_2O_7 + H_2O$. Gelber Niederschlag,

erhalten durch Fällen einer Lösung des mit Essigsäure angesäuerten Kaliumsalzes mit Bleizucker (HAITINGER, LIEBEN). Sehr wenig löslich in Wasser. — $Ca_3.Pb_5(C_7H_2O_7)_4 + 12H_2O$ (bei 120°). Citronengelber Niederschlag, aus dem Kalikalksalz und Bleizucker (LERCH). — $Ag_3.C_7H_3O_7 + 4H_2O$ (bei 100°). Beim Versetzen der mit NH_3 neutralisirten Lösung der Xanthochelidonsäure mit $AgNO_3$ fällt ein gelber Niederschlag aus. Kocht man die Lösung, so wird der Niederschlag chokoladebraun und besteht nun aus $Ag_4.C_7H_2O_7$, während aus der filtrirten Lösung das Salz $Ag_3.C_7H_3O_7$ sich krystallinisch und gelblich gefärbt ausscheidet. Aus der Lösung des Kalikalksalzes wird durch $AgNO_3$ das gelbe Salz $Ca.Ag_4(C_7H_3O_7)_2 + 4H_2O$ (bei 100°) gefällt, das beim Kochen in das chokoladebraune Salz $Ca.Ag_6(C_7H_2O_7)_2$ (bei 100°) übergeht (LERCH).

Chelidamsäure (Ammonchelidonsäure) $C_7H_5NO_5 + H_2O = CO_2H.CH:C:CH.C(CO_2H)\langle^{N}_{\ddot{C}.OH} + H_2O$ (?). *Bildung.* Bei 4—5stündigem Kochen von Chelidonsäure oder chelidonsauren Salzen mit Ammoniak (LERCH, *M.* 5, 383; vgl. HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 285). Man zerlegt das gebildete chelidamsaure Salz — am besten das Kalksalz — mit überschüssiger HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. — Gerade, rhombische Prismen. Hält, bei 100° getrocknet, 1 Mol. H_2O, das bei 130—140° entweicht. Löslich in 637 Thln. Wasser. Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenvitriol oder Eisenchlorid morgenroth gefärbt. Zerfällt, in der Hitze, in 2 Mol. CO_2 und Oxypyridin C_5H_5NO. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Pyridin. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Kalilauge oder mit konc. HCl, auch nicht beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 200°. Bei der Einwirkung von alkalischer Chamäleonlösung entstehen NH_3 und Oxalsäure. Mit Chlor oder Brom entstehen Dichlor- oder Dibromchelidamsäure.

Salze: LERCH. — $Ca.C_7H_3NO_5 + 2H_2O$. Wird durch Kochen des Ammoniumcalciumsalzes mit Wasser bereitet. Seideglänzende Nadeln. — $Ca_3(C_7H_2NO_5)_2 + 8H_2O$. Gelbliche Prismen, erhalten durch Stehenlassen des Salzes $Ca.C_7H_3NO_5$ mit Kalkwasser. Kaum löslich in Wasser. — $NH_4.Ca.C_7H_2NO_5 + 2H_2O$ (bei 100°). *Darstellung.* Aus dem Ammoniaksalz mit $CaCl_2$. — Krystalle. — $(NH_4)_2.Ca_5(C_7H_2NO_5)_4 + 8H_2O$. Krystallmehl, erhalten durch Uebergiefsen von chelidonsaurem Kalk mit Ammoniak. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Pb.C_7H_3NO_5$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Fällen des Ammoniakbleisalzes mit verdünnter Essigsäure. — Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser und Essigsäure. — $Pb_3(C_7H_2NO_5)_2$ (bei 100°). Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniakbleisalzes mit Bleizucker. Krystallisirt aus heifsem Wasser in langen Nadeln. — $NH_4.Pb.C_7H_2NO_5$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Stehenlassen von chelidonsaurem Blei mit Ammoniak. — Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $K.Pb.C_7H_2NO_5 + 3H_2O$. *Bildung.* Aus chelidonsaurem Blei und K_2CO_3. — Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.Pb_2(C_7H_2NO_5)_4 + 6H_2O$. Lange, rhombische Säulen oder feine, kurze Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ag_2.C_7H_3NO_5$ (bei 100°). Gallertartiger Niederschlag. — $Ag.Pb.C_7H_2NO_5$ (bei 250°). Pulveriger Niederschlag. — $C_7H_5NO_5.HCl + H_2O$. Kleine, glänzende Krystalle. Giebt an Wasser alle Salzsäure ab (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 286).

Diäthylester $C_{11}H_{13}NO_5 + H_2O = C_7H_3NO_5(C_2H_5)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man erwärmt Chelidamsäure mit Alkohol und Schwefelsäure, fällt mit Wasser, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus (LERCH, *M.* 5, 388). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 80—81°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit Wasser, einen krystallisirten Monoäthylester.

Dichlorchelidamsäure $C_7H_3Cl_2NO_5 + H_2O$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung der Chelidamsäure in Kalilauge (LERCH, *M.* 5, 399). — Schiefrhombische Säulen (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung. — $Ag_3.C_7Cl_2NO_5$ (bei 100°). Niederschlag; krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln.

Dibromchelidamsäure $C_7H_3Br_2NO_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Man trägt Brom in ein Gemisch von Chelidamsäure und wenig Wasser ein (LERCH, *M.* 5, 397; HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 291). — Lange Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem. Zerfällt beim Erhitzen in CO_2 und Dibromoxypyridin. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung. — $Ag_2.C_7HBr_2NO_5$. Niederschlag, aus Nadeln bestehend, erhalten durch Fällen der Säure mit $AgNO_3$. Fast unlöslich in Wasser.

Dijodchelidamsäure $C_7H_3J_2NO_5$. *Darstellung.* Man sättigt eine Lösung von Chelidamsäure in Kalilauge mit Jod und fällt dann mit HCl (LERCH, *M.* 5, 401). — Lange, feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung.

Methylammonchelidonsäure $C_8H_7NO_5$. *Bildung.* Bei 5—6stündigem Erhitzen von Chelidonsäure mit überschüssiger, wässeriger Methylaminlösung (von 5%), im Rohr, auf 100° (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 293). — Glänzende Körner. In Wasser weit löslicher als Chelidamsäure. Zerfällt, oberhalb 180°, in CO_2 und Methyloxypyridin. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv gelb gefärbt. Wird von koncentrirter Salzsäure bei 113° nicht verändert. Liefert mit Bromwasser **Dibrommethylammonchelidonsäure** $C_8H_5Br_2NO_5$, die bei 170° in $2CO_2$ und $C_6H_5Br_2NO$ zerfällt. — $C_8H_7NO_5$. HCl. Kleine, glänzende Krystalle, Wird durch Wasser zerlegt.

Phenylammonchelidonsäure $C_{13}H_9NO_5 + H_2O$. *Bildung.* Durch Kochen von Chelidonsäure mit Anilin und Wasser (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 296). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Wird über H_2SO_4 wasserfrei. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung eine gelbe Farbe.

2. **Mekensäure** $OH.C_5HO(CO_2H)_2$.

Chlormekensäure $C_7H_3ClO_6 + H_2O = OH.C_5ClO(CO_2H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Beim Zerlegen des Chlorids $C_7HCl_7O_2$ (aus Mekonsäure und PCl_5) mit Eiswasser (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] 32, 134). $C_7HCl_7O_2 + 4H_2O = C_7H_3ClO_6 + 6HCl$. — *Darstellung.* Man erwärmt 80 g Mekonsäure mit 417 g PCl_5 und 250 g $POCl_3$, bis die Entwickelung von HCl nachlässt, und die Flüssigkeit weinroth geworden ist. Dann destillirt man (bei 140°) das Phosphoroxychlorid ab und trägt den Rückstand allmählich in Eiswasser ein. Man lässt 1 Tag stehen, filtrirt dann und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand über H_2SO_4 gestellt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. — Schiefwinklige Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 146° unter Schwärzung. Nicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in CO_2 und Pyrochlormekensäure $C_5H_3ClO_2$. Die Lösung der Chlormekensäure in kaltem, koncentrirtem, wässerigem Ammoniak färbt sich bald roth und zuletzt dunkelblau und hält nun Mekenroth und Mekenblau (HILSEBEIN). Zinkstaub und Eisessig wirken auf Chlormekensäure nicht ein, mit Natriumamalgam entsteht aber Chlordihydromekensäure $C_7H_5ClO_6$. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° wird Oxyamylendicarbonsäure $C_7H_{12}O_5$ gebildet. — $Ba(C_7H_2ClO_6)_2$. Glänzende Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba_3(C_7ClO_6)_2$. Krystallpulver, erhalten durch Kochen der Säure mit überschüssigem Barytwasser. Unlöslich in Wasser.

Monoäthylester $C_9H_7ClO_6 = C_7H_2ClO_6.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] 32, 138). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schmutzig grün gefärbt.

Acetchlormekensäureäthylester $C_{11}H_9ClO_7 = C_2H_3O_2.C_5ClO(CO_2H).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Aus Chlormekensäureester und Essigsäureanhydrid (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] 32, 139). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 70°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$ und Benzol.

2. Säuren $C_8H_6O_6$.

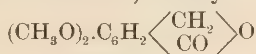
1. **Resorcindicarbonsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$ ($CO_2H:OH:OH:CO_2H = 1:2:4:5$) (?). *Bildung.* Beim Schmelzen des korrespondirenden Aldehyds $C_8H_6O_4$ mit Kali (TIEMANN, LEWY, *B.* 10, 2212). — Feine Nadeln. Schmilzt bei 192°, dabei in CO_2 und Resorcin zerfallend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

2. *α*-**Resodicarbonsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben (a-)m-Dioxybenzoësäure, bei 12—14stündigem Erhitzen von 1 Thl. Resorcin mit 4 Thln. Ammoniumcarbonat und 5 Thln. Wasser, im Rohr, im Salzbade (SENHOFER, BRUNNER, *wiener Akademieber.* [1879] 80). Man löst das Produkt in genügend kochendem Wasser und schüttelt mit Aether aus. Dann wird mit H_2SO_4 angesäuert und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet diese ätherische Lösung, kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus, löst dann in NH_3 und fällt durch HCl. — Mikroskopische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 276°. Sehr schwer löslich (auch in kochendem) Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Reducirt nicht alkalische Kupfer oder Silberlösung. Löst sich unzersetzt in heifsem Vitriolöl. — $K.C_8H_5O_6 + H_2O$. Nadeln. — $K_2.C_8H_4O_6 + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_8H_4O_6 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Flache Nadeln oder Prismen. Verliert bei 100° $3H_2O$. — $Cu.\bar{A} + 5\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Verliert bei 100° $4\frac{1}{2}H_2O$. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

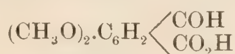
3. *β*-**Resodicarbonsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2 + H_2O$ ($CO_2H:CO_2H:OH:OH = 1:2:4:6$) (?). *Bildung.* Bei 12stündigem Erhitzen auf 135° von 1 Thl. (s-)m-Dioxybenzoë-

säure mit 4 Thln. Ammoniumcarbonat und 5 Thln. Wasser (SENHOFER, BRUNNER, *wiener Akademieber.* [1879] 80). Man säuert das Produkt mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung schüttelt man mit soviel wässeriger Sodalösung, als zur Neutralisation von $^1/_5$ der angewandten Dioxybenzoësäure erforderlich ist. Hierdurch geht die Resodicarbonsäure in die wässerige Sodalösung über. Diese wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die in den Aether übergegangene Säure kocht man mit einem grofsen Ueberschuss an Aetzbaryt und zerlegt das gefällte Baryumsalz durch HCl und Aether. — Vierseitige Prismen (aus Wasser). Wird von 100° an wasserfrei und schmilzt dann bei 250° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Reducirt nicht alkalische Cu- oder Ag-Lösungen. Liefert, beim Erhitzen mit Vitriolöl, Anthrachryson $C_{14}H_8O_6$. — $K_2.\bar{A}$. Sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der koncentrirten, wässerigen Lösung, durch absoluten Alkohol, gefällt. — $Ba(C_8H_5O_6)_2 + 7H_2O$. Lange, haarfeine Krystalle, erhalten aus der Säure und $BaCl_2$. — $Ba.C_8H_4O_6 + 4H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert bei 100° $1^1/_2 H_2O$. — $Ba_2.C_8H_2O_6 + 2H_2O$ (bei 160°). Mikrokrystallinischer Niederschlag, erhalten beim Kochen der Säure mit Baryt. — $Pb.C_8H_4O_6 + 1^1/_2 H_2O$. Niederschlag. — $Cu.C_8H_4O_6 + 3^1/_2 H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Verliert bei 100° $1^1/_2 H_2O$.

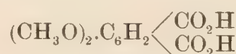
4. **Norhemipinsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. Aus dem Narkotin entstehen durch Oxydation Mekonin, Opiansäure und Hemipinsäure, drei Körper, welche im Verhältniss von Alkohol, Aldehyd und Säure zu einander stehen.



Mekonin.



Opiansäure.



Hemipinsäure.

Der Umstand, dass der hierher gehörige Alkohol, das Mekonin, im freien Zustande nur als Anhydrid bekannt ist, deutet darauf hin, dass die kohlenstoffhaltigen Seitenketten benachbart gelagert sind. Da nun Hemipinsäure leicht in Protokatechusäure übergeht, so müssen auch die Hydroxyle benachbart gruppirt sein. Es bleibt daher für das ganze Molekül der Stammsäure $C_8H_6O_6$ nur eine symmetrische Lagerung ($CO_2H : CO_2H : OH : OH = 1:2:4:5$) übrig, oder eine benachbarte ($CO_2H : CO_2H : OH : OH = 1:2:3:4$).

Norhemipinmethyläthersäure $C_9H_8O_6 + 2H_2O = CH_3O.C_6H_2(OH)(CO_2H)_2 + 2H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben ihrem Anhydrid, bei kurzem Erwärmen von Hemipinsäure mit koncentrirter Jodwasserstoffsäure (LIECHTI, *A. Spl.* 7, 151; BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 809). Aus der vom Jodwasserstoff befreiten Lösung schiefst zuerst das Anhydrid und dann die Norhemipinmethyläthersäure an. — Warzen. Schmilzt bei 150—155° unter Zersetzung. Die wasserfreie Säure schmilzt unter Zersetzung bei 223—225° (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 378). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in reinem Aether. Wird von Eisenchlorid tief blau gefärbt. Reducirt sofort ammoniakalische Silberlösung und beim Erwärmen auch FEHLING'sche Lösung. Sehr unbeständig, namentlich in Gegenwart von Basen. Zerfällt bei der Destillation in CO_2 und Isovanillinsäure. Geht beim Schmelzen mit Kali in Protokatechusäure über (B., W.). — $K.C_9H_7O_6 + H_2O$. Feine Nadeln, die bei 230° schwefelgelb werden (WEGSCHEIDER).

Anhydrid $C_9H_6O_5 + 2H_2O$. *Bildung.* Siehe Norhemipinmethyläthersäure (LIECHTI). — Lange, glänzende Prismen oder dünne Tafeln. Schmelzp.: 148°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Aether. Wird von Eisenchlorid bläulich violett gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und nur sehr langsam ammoniakalische Silberlösung.

Dimethyläthersäure (Hemipinsäure) $C_{10}H_{10}O_6 + ^1/_2 - 2^1/_2 H_2O = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Narkotin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (WÖHLER, *A.* 50, 17), mit Platinchlorid (BLYTH, *A.* 50, 43), mit Salpetersäure (ANDERSON, *A.* 86, 194). Bei der Oxydation von Opiansäure mit PbO_2 und Schwefelsäure (WÖHLER). Bei der Oxydation von Narceïn; Opiansäure zerfällt beim Schmelzen mit 3 Thln. Kali in Mekonin und Hemipinsäure (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 806). Bei der Oxydation von Berberin durch alkalische Chamäleonlösung(?) (E. SCHMIDT, *B.* 16, 2589). Bei der Oxydation von Papaverin durch $KMnO_4$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 380). — *Darstellung.* Man erhitzt Opiansäure mit Bleisuperoxyd und Wasser zum Kochen und setzt tropfenweise verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis die Entwickelung von CO_2 aufhört, und alles Blei ausgefällt ist (WÖHLER; vgl. LIECHTI, *A. Spl.* 7, 150). — Krystallisirt mit $^1/_2 H_2O$ in monoklinen Krystallen, mit $1 H_2O$ in monoklinen Prismen und aufserdem mit $2^1/_2 H_2O$ (MATTHIESSEN, FOSTER, *J.* 1867, 520). Hält $2 H_2O$ (W.). Schmilzt unter Aufschäumen bei 180—181°. Sublimirt in Blättern. Schwer löslich in kaltem Wasser, aber doch leichter als Opiansäure. Ziemlich löslich in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit konc. HCl oder HJ zunächst in CH_3Cl (resp. CH_3J) und Norhemipin-

methyläthersäure und hierauf in Isovanillinsäure $CH_3O.C_6H_3(OH)(CO_2H)$ und CO_2. Beim Erhitzen mit verdünnter HCl auf 170° entstehen Isovanillinsäure und Protokatechusäure, $C_6H_3(OH)_2.CO_2H$ aber keine Norhemipinmethyläthersäure (WEGSCHEIDER, *M.* 4, 270). Beim Erhitzen mit Kali auf 220° wird Protokatechusäure gebildet; beim Destilliren mit Natronkalk geht Brenzkatechindimethyläther über (BECKETT, WRIGHT). Beim Erhitzen mit Vitriolöl erhält man dasselbe Rufiopin wie aus Opiansäure (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 327). — $NH_4.C_{10}H_9O_6 + H_2O$. Bei längerem Kochen von Opianoximsäureanhydrid mit Wasser (LIEBERMANN, *B.* 19, 2924). — Wasserklare Nadeln. Wandelt sich bei 110° in Hemipinimid um. — $K.C_{10}H_9O_6 + 2^1/_2 H_2O$. Sechsseitige Tafeln; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt sauer (ANDERSON). — $Ag_2.C_{10}H_8O_6$. Weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Hemipinsäuremethylester $C_{11}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2.CH_3).CO_2H$. a. α-Säure ($CO_2H : CO_2.CH_3 : OCH_3 : OCH_3 = 1:2:3:4$). *Bildung.* Bei der Oxydation von Opiansäuremethylester $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2.CH_3$ mit $KMnO_4$ (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 359). — *Darstellung.* In ein auf 90° erwärmtes Gemisch von 12 g Opiansäuremethylester und 250 ccm Wasser giefst man allmählich die Lösung von $6^1/_4$ g $KMnO_4$ in 100 ccm Wasser und hält die Flüssigkeit stets auf 90—95°. Man filtrirt heifs und erhält beim Erkalten Krystalle von Opiansäureester. (Der Rest desselben befindet sich beim MnO_2.) Man filtrirt abermals, engt stark ein, übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand in heifsem Wasser gelöst. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt zunächst Hemipinsäuremethylester, bei weiterem Eindampfen Opiansäure und zuletzt Hemipinsäure. — Krystallisirt aus Wasser, mit $1 H_2O$, in langen, flachen, glänzenden Nadeln. Scheidet sich aus Benzol mit $1^1/_2 H_2O$ in triklinen Krystallen aus. Schmilzt wasserhaltig bei 96—98° und wasserfrei bei 121—122°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem, leicht in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol, sehr schwer in CS_2, fast unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit Eisenchlorid einen hellgelbbraunen Niederschlag, wird aber durch Bleizucker oder $AgNO_3$ nicht gefällt. Wird von Alkalien leicht verseift. Zerfällt bei der trockenen Destillation unter Bildung von Hemipinsäureanhydrid. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Protokatechudimethyläthersäuremethylester, Methylnorhemipinsäure, Hemipinsäure, Isovanillinsäure und Protokatechusäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 100—130°, in CH_3Cl, CO_2, Hemipinsäure, Norhemipinmethyläthersäure, Isovanillinsäure und Protokatechusäure. — $Na.C_{11}H_{11}O_6$ (bei 100°). Krystallinische Masse (aus Alkohol).

b. β-Säure ($CO_2.CH_3 : CO_2H : OCH_3 : OCH_3 = 1:2:3:4$). *Bildung.* Beim Sättigen einer Lösung von Hemipinsäure in Holzgeist mit HCl (WEGSCHEIDER). — Platten (aus Benzol); rhombische Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 137—138°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Benzol; schwer löslich in CS_2, fast unlöslich in Ligroïn. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefällt. Liefert bei der trockenen Destillation Hemipinsäureanhydrid.

Monoäthylester $C_{12}H_{14}O_6 + 1^1/_2 H_2O = C_{10}H_9O_6.C_2H_5 + 1^1/_2 H_2O$. *Darstellung.* Durch Behandeln von Hemipinsäure mit Alkohol und HCl (ANDERSON). Aus Hemipinsäureanhydrid und Alkohol (WEGSCHEIDER, *M.* 3, 369). — Nadeln (aus Holzgeist); flache, monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 132,2° (A.); 141—142° (W.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heifsem, sehr leicht in Holzgeist, leicht in Weingeist, Aether, $CHCl_3$ und heifsem Benzol, schwer in CS_2. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid gefällt. Die Salze sind meist löslich und, wie es scheint, wenig beständig.

Hemipinsäureanhydrid $C_{10}H_8O_5$. *Bildung.* Durch einstündiges Erhitzen von Hemipinsäure auf 180° (BECKETT, WRIGHT, *J.* 1876, 807). Entsteht auch bei der Einwirkung von (2 Mol.) PCl_5 auf Hemipinsäure (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 370). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166—167° (kor.). Sehr löslich in heifsem Benzol, leicht in heifsem Alkohol, löslich in $CHCl_3$, ziemlich schwer in Aether, schwer in CS_2, unlöslich in Ligroïn. Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig zu Pseudomekonin $C_{10}H_{10}O_4$ (S. 1222) reducirt.

Opianoximsäureanhydrid $C_{10}H_9NO_4$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von 6 g Opiansäure mit 2,4 g $NH_3O.HCl$ und 48 g Alkohol (von 80%), in der Kälte (LIEBERMANN, *B.* 19, 2923). Entsteht auch aus Opiansäureäthylester und $NH_3O.HCl$, in der Kälte (LIEBERMANN). — Lange Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt, bei langsamem Erhitzen, bei 114—115°; hierbei erfolgt, unter beträchtlicher Temperaturerhöhung, Umwandlung in das isomere Hemipinimid (S. 1269). Leicht löslich in Alkohol und Aceton; die Lösungen fluoresciren nicht. Wandelt sich, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol, in Hemipinimid um. Löslich in Natronlauge, kaum löslich in NH_3. Geht durch längeres Kochen mit Wasser in saures hemipinsaures Ammoniak über.

Hemipinimid $C_{10}H_9NO_4 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CO \atop CO}\rangle NH$ (?). *Bildung.* Bei 2—3stündigem Kochen von 1 Thl. (1 Mol.) Opiansäure mit 9 Thln. Alkohol (von 80%) und (1½ Mol.) salzsaurem Hydroxylamin (LIEBERMANN, *B.* 19, 2278). Beim Erhitzen von hemipinsaurem Ammoniak (LIEBERMANN). Beim Schmelzen Opianoximsäureanhydrid oder beim Kochen dieses Körpers mit salzsäurehaltigem Alkohol (LIEBERMANN, *B.* 19, 2924). — Lange, äufserst feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 228—230°. Löslich in heifsem Wasser. Die alkoholische und die verdünnte, wässerige Lösung fluoresciren blau. Sublimirt unzersetzt. Löst sich in Natronlauge, aber nicht in Soda. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien, in NH_3 und Hemipinsäure. Zersetzt sich nicht beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100°. — $Ag.C_{10}H_8NO_4$. Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und Aether.

Hemipinäthylimid $C_{12}H_{13}NO_4 = C_{10}H_8O_4.N.C_2H_5$. *Bildung.* Aus trockenem Hemipinimidkalium (aus Hemipinimid und alkoholischem Kali dargestellt) und C_2H_5J bei 150° (LIEBERMANN, *B.* 19, 2282). Entsteht auch beim Erhitzen von hemipinsaurem Aethylamin (L.). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 96—98°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol.

Hemipinimidin $C_{10}H_{11}NO_3 = (CH_3O)_2.C_6H_2\langle{CH_2 \atop CO}\rangle NH$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von 5 Thln. Hemipinimid mit 9 Thln. Sn und koncentrirter Salzsäure, bis zu völliger Lösung (SALOMON, *B.* 20, 883). — Blättchen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 181°. Löst sich in Salzsäure. Liefert ein Nitrosoderivat.

Nitrosohemipinimidin $C_{10}H_{10}N_2O_4 = C_{10}H_{10}NO_3(NO)$. *Bildung.* Beim allmählichen Versetzen einer salzsauren Lösung von 5 Thln. Hemipinimidin mit der wässerigen Lösung von 1,8 Thln. $NaNO_2$, bei höchstens 15—20° (SALOMON, *B.* 20, 884). — Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 156° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit Natronlauge, in Stickstoff und Pseudomekonin $C_{10}H_{10}O_4$.

Hemipinisoimid $C_{10}H_9NO_4$. *Bildung.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Oxydation von Papaverin durch $KMnO_4$ (GOLDSCHMIEDT, *M.* 8, 512). — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 26 g Papaverinhydrochlorid in 1¾ l Wasser allmählich mit der Lösung von 100 g $KMnO_4$ in 5 l Wasser. Die Lösung wird durch Zutröpfeln von HCl neutral gehalten und stets auf 50° erwärmt. Die entfärbte Lösung wird filtrirt, der Braunstein durch Wasser und SO_2 in Lösung gebracht und der hierbei ungelöst bleibende Antheil mit heifser, stark verdünnter HCl behandelt, wodurch Dimethoxylcinchoninsäure und Papaveraldin gelöst werden, Hemipinisoimid aber zurück bleibt. — Kleine Nädelchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 320°. Sublimirt unzersetzt. Sehr schwer löslich in heifsem Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. Ziemlich löslich in heifsem Eisessig, leicht in Vitriolöl. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Löst sich sehr langsam in kalter Kalilauge, rasch beim Erwärmen. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in NH_3 und Hemipinsäure. Unlöslich in verdünnten Mineralsäuren.

Normethylnitrohemipinsäure $C_9H_7NO_8 = CH_3O.C_6H(NO_2)(OH)(CO_2H)_2[(CO_2H.CO_2H.OH.OCH_3.H.NO_2)]$. *Bildung.* Beim Kochen von Normethylhemipinsäure mit verdünnter Salpetersäure (ELBEL, *B.* 19, 2312). Beim Kochen von Normethylnitroopianoximsäure mit Kalilauge (ELBEL). $(CH_3O).C_6H(NO_2)(OH,CO_2H).CH:N.OH + H_2O = C_9H_7NO_8 + NH_3$. — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $K.C_9H_6NO_8$. Hellgelbe Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_9H_5NO_8$. Gelber Niederschlag.

Nitrohemipinsäure $C_{10}H_9NO_8 + H_2O = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)(CO_2H)_2 + H_2O$. *Bildung.* Man versetzt 50 g Opiansäure mit dem gleichen Gewicht höchst koncentrirter Salpetersäure und erwärmt, nach beendeter Einwirkung, so lange noch rothe Dämpfe entweichen, lässt 1 Stunde lang stehen, wäscht das Produkt mit wenig Wasser und krystallisirt es aus 3 l heifsem Wasser um. Beim Erkalten krystallisirt Nitroopiansäure aus, während Nitrohemipinsäure gelöst bleibt. Das Filtrat von der Nitroopiansäure wird auf ½ l verdampft, mit NH_3 übersättigt und mit $BaCl_2$ versetzt. Das ausgeschiedene Salz krystallisirt man aus Wasser um und zerlegt es durch H_2SO_4 (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 359). Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. Nitroopiansäure mit 4 Thln. abgeblasener, rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *B.* 19, 2285). Entsteht, neben Nitropseudomekonin, bei einstündigem Erhitzen von 1 g Mekonin oder Pseudomekonin $C_{10}H_{10}O_4$ (S. 1222) mit 10 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,14) auf 150—155° (SALOMON, *B.* 20, 888). — Gelbe, glasglänzende, monokline (?) Prismen (aus heifsem Wasser). Verliert bei 105° nur $\frac{1}{2}H_2O$ (PRINZ). Ist bei 120° wasserfrei und schmilzt dann, unter Zersetzung, bei 166° (LIEBERMANN), dabei in das Anhydrid $C_{10}H_7NO_7$ übergehend. Wird von Sn + HCl in CO_2 und eine Säure $(CH_3O)_2.C_6H_2(NH_2).CO_2H$ gespalten (GRÜNE). Wird von Eisenvitriol

und Natronlauge zu Amidohemipinsäure reducirt. Starke Säure; die Salze sind meist leicht löslich.

Salze: GRÜNE, *B.* 19, 2304. — $K_2.C_{10}H_7NO_8$ (bei 110°). Tiefgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Feine, gelbe Nadeln. Wenig löslich in Wasser (PRINZ). — $Ag_2.\bar{A}$. Gelber Niederschlag.

Anhydrid $C_{10}H_7NO_7 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)\langle{}^{CO}_{CO}\rangle O$. *Bildung.* Bei 1—2stündigem Erhitzen von Nitrohemipinsäure auf 160—165° (GRÜNE, *B.* 19, 2304). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 145°.

Amidonorhemipinsäure $C_8H_7NO_6$. **Anhydromethyläthersäure** $C_9H_7NO_5$ = $(CH_3O).C_6H(OH,CO_2H)\langle{}^{CO}_{NH}$ $(CO_2H.OH.OCH_3.H.NH.CO)$. *Bildung.* Beim Versetzen einer siedend gesättigten, wässerigen Lösung von 1 Thl. Normethylnitroopiansäure $CH_3O.C_6H(NO_2)(OH,COH).CO_2H$ mit der Lösung von 3 Thln. $SnCl_2$ in konc. HCl (ELBEL, *B.* 19, 2307). Die ausgeschiedenen Krystalle werden in Alkohol gelöst und durch Wasser gefällt. — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 174—175° unter Zersetzung. Unlöslich in Aether und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol. Geht durch Kochen mit Baryt in Amidonorhemipinsäure über. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

Monoacetylderivat $C_{11}H_9NO_6 = CH_3O.C_6H(O.C_2H_3O,CO_2H)\langle{}^{CO}_{NH}$. *Bildung.* Beim Aufbewahren des Diacetylderivates (ELBEL, *B.* 19, 2308). — Schmelzp.: 198°.

Diacetylderivat $C_{13}H_{11}NO_7 = CH_3O.C_6H(O.C_2H_3O,CO_2H)\langle{}^{CO}_{N.C_2H_3O}$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von 1 Thl. Anhydronormethylamidohemipinsäure $C_9H_7NO_5$ (s. o.) mit 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat und 10 Thln. Essigsäureanhydrid (ELBEL). Man wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es rasch aus Alkohol um. Schmelzp.: 205°. Leicht löslich in Benzol. Wird aus der Lösung in Benzol durch Ligroïn gefällt. Die alkoholische Lösung fluorescirt blau. Verliert sehr leicht eine Acetylgruppe.

Amidohemipinsäure $C_{10}H_{11}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H(NH_2)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Das Baryumsalz dieser Säure entsteht beim Kochen von azoopiansaurem Baryum $[(CH_3O)_2.C_6H(COH)(CO_2)N]_2Ba$ mit überschüssigem Barytwasser (PRINZ). Beim Behandeln von Nitrohemipinsäure mit Eisenvitriol und Natronlauge (GRÜNE, *B.* 19, 2305). — Die freie Amidohemipinsäure ist sehr unbeständig. Ihre wässerige Lösung ist gelb und fluorescirt grün; sie zersetzt sich beim Abdampfen. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung, in der Kälte und FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Liefert mit salpetriger Säure Anhydrodiazohemipinsäure $C_{10}H_8N_2O_6$.

Salze: GRÜNE, *B.* 19, 2301. — $Na_2.C_{10}H_9NO_6 + 3H_2O$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $Ba.\bar{A}$. Goldglänzende Flitter; unlöslich in Wasser (PRINZ). — $Cu.\bar{A} + 7H_2O$. Grüner, schleimiger Niederschlag, der aus einer heifsen Kupfervitriollösung in feinen, grünen Nadeln krystallisirt. Wird bei 110° wasserfrei und braun.

Anhydro-o-Amidohemipinsäure (Azoopiansäure) $C_{10}H_9NO_5 = (CH_3O)_2.C_6H(CO)(NH).CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kochenden Lösung von Nitroopiansäure mit salzsaurem Zinnchlorür (PRINZ, *J. pr.* [2] 24, 362). — Lange, feine Nadeln (aus heifsem Wasser). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung (LIEBERMANN, *B.* 19, 2275). Löslich in heifsem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (von 80%). Unzersetzt löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar. Liefert beim Auflösen in rauchender Salzsäure eine in Prismen krystallisirende Verbindung mit HCl, die aber beim Trocknen über H_2SO_4 alle Säure verliert. Brom wirkt substituirend. Von Natriumamalgam wird Azoopiansäure, in alkalischer Lösung, nicht angegriffen. Liefert, beim Kochen mit Barytwasser, Amidohemipinsäure $(CH_3O)_2.C_6H(NH_2)(CO_2H)_2$. Liefert mit Aceton (oder Brenztraubensäure) und Natron einen indigoartigen Körper $C_{22}H_{18}N_2O_{10}$ (LIEBERMANN, *B.* 19, 352). — $K.C_{10}H_8NO_5$. Krystallpulver (GRÜNE, *B.* 19, 2300). — $Ba.\bar{A}_2 + 6H_2O$. Feine Nadeln (PR.). — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag (GRÜNE).

Methylester $C_{11}H_{11}NO_5 = C_{10}H_8NO_5.CH_3$. *Bildung.* Aus Azoopiansäure mit Holzgeist und HCl (GRÜNE, *B.* 19, 2300). — Schmelzp.: 127°.

Aethylester $C_{12}H_{13}NO_5 = C_{10}H_8NO_5.C_2H_5$. Schmelzp.: 98° (GRÜNE).

Acetamidohemipinsäure $C_{12}H_{13}NO_7 + H_2O = (CH_3O)_2.C_6H(NH.C_2H_3O)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei kurzem Erwärmen von Acetylazoopiansäure mit Alkali (LIEBERMANN, *B.* 19, 2921). Man fällt die Lösung durch HCl. — Nadeln. Wird bei 150° gelb und schmilzt bei 160—170° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser. Die Lösungen fluoresciren nicht. Wird durch Erwärmen mit Vitriolöl, auf dem Wasserbade, nicht

verseift. Geht bei längerem Erhitzen auf 125° in Anhydroacetamidohemipinsäure $C_{12}H_{11}NO_6$ über.

Anhydroacetamidohemipinsäure $C_{12}H_{11}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H(\overline{N.C_2H_3O)(CO}).CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Azoopiansäure (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2289) oder o-amidohemipinsaurem Natrium (LIEBERMANN, *B.* 19, 2920) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Bei längerem Erhitzen von Acetamidohemipinsäure auf 125° (L., *B.* 19, 2922). — Gelbe, stark lichtbrechende Nadeln (aus Benzol + Ligroïn). Schmilzt bei 164—165° unter Zersetzung. In Benzol viel leichter löslich als Acetamidohemipinsäure. Die Lösung fluorescirt bläulich. Geht durch kurzes Erwärmen mit Kali in Acetamidohemipinsäure über.

Propionylazoopiansäure $C_{13}H_{13}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H(\overline{CO)(N}.C_3H_5O).CO_2H$. *Bildung.* Analog der Acetylazoopiansäure (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2289). — Schmelzp.: 139°.

5. **Isonorhemipinsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$ $(CO_2H : CO_2H : OH : OH = 1 : 3 : 4 : 5)$.

Isohemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Monomethylester entsteht bei der Oxydation von Isoopiansäuremethylester $(CH_3O)_2.C_6H_2(COH).CO_2.CH_3$ mit zweiprocentiger Chamäleonlösung (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* 10, 398). — Nadeln. Schmelzp.: 245—246°. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heifsem, leicht in Alkohol und Aether. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. — Das Calcium- und Barymsalz sind leicht löslich. — Das Bleisalz ist ein krystallinischer Niederschlag. — Das Silbersalz krystallisirt unzersetzt aus heifsem Wasser.

Monomethylester $C_{11}H_{12}O_6 = C_{10}H_9O_6.CH_3$. Nadeln. Schmelzp.: 167° (T., M.). Löslich in Alkalien.

6. p-**Dioxyterephtalsäure** (Chinondihydro-p-Dicarbonsäure, Chinondihydrürdicarbonsäure) $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$ $(CO_2H : OH : CO_2H : OH = 1 : 3 : 4 : 6)$ $= CO\langle{CH.CH.(CO_2H) \atop CH(CO_2H).CH}\rangle CO + 2H_2O$. *Bildung.* Bei 3—4stündigem Durchleiten von Luft durch eine Lösung von (1 Mol.) Succinylbernsteinsäureester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ in (2 Mol.) Kali (HERRMANN, *B.* 10, 111). Der Diäthylester entsteht beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine 40° warme Lösung von Succinylbernsteinsäureester in CS_2 (HERRMANN, *A.* 211, 327) und bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Dibromacetessigester in absolutem Aether (WEDEL, *A.* 219, 74). $2C_4H_3Br_2O_3.C_2H_5 = C_8H_4O_6(C_2H_5)_2 + 2HBr + Br_2$. Beim Behandeln von hydrothymochinondiphosphorsaurem Kalium $(CH_3, C_3H_7)C_6H_2(O.PO_3K_2)_2$ oder von p-hydroxylochinondiphosphorsaurem Kalium $(CH_3)_2.C_6H_2(O.PO_3K_2)_2$ mit Chamäleonlösung (HEYMANN, KÖNIGS, *B.* 20, 2393). — Die freie Säure wird durch Zersetzung des Aethylesters mit Alkali, in geringem Ueberschufs, gewonnen. Aus der alkalischen Lösung fällt sie, auf Zusatz von HCl, als ein grünlichweifser, voluminöser Niederschlag aus, der sich bald in ein Krystallpulver umwandelt. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 und wird gelb. Schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Schwer löslich, selbst in kochendem Alkohol oder Aether; krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in tiefgelben, glänzenden Blättchen. Die alkoholische und ätherische Lösung fluoresciren hellbau. Eisenchlorid erzeugt in den Lösungen eine intensive blaue Färbung. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, theilweise in CO_2 und Hydrochinon. Wird von Aetzkali bei 250—280° kaum angegriffen. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein und erzeugt CO_2 und Nitranilsäure. Mit salpetriger Säure liefert der Diäthylester Dioxychinondicarbonsäureester $C_8H_2O_8(C_2H_5)_2$. Mit Bromwasser entsteht Tetrabromchinon. Salpetrige Säure bildet mit der freien Säure Nitranilsäure (vgl. den Diäthylester). — Die neutralen Salze $Me_2.C_8H_4O_6$ sind unlöslich in Alkohol. Ihre wässerige Lösung ist schwach grüngelb gefärbt und zeigt eine schwache, smaragdgrüne Fluorescenz. Durch sehr wenig Eisenchlorid wird die wässerige Lösung blauviolett, durch mehr $FeCl_3$ blau gefärbt. Essigsäure schlägt daraus saure Salze nieder, die aber durch heifses Wasser gröfstentheils in freie Säure und neutrale Salze zerlegt werden. In überschüssigem Alkali lösen sich die Alkalisalze mit intensiv gelber Farbe und sehr starker grüner Fluorescenz unter Bildung von basischen Salzen, die aber an der Luft sich rasch verändern, unter Absorption von Sauerstoff. Die Alkalisalze reduciren ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte.

Salze: HERRMANN, *A.* 211, 337. — $(NH_4)_2.C_8H_4O_6 + 2H_2O$. Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (DUISBERG, *A.* 213, 162). — $Na.C_8H_5O_6 + 2H_2O$. Gelbe, glänzende Prismen. — $Na_2.C_8H_4O_6 + 2H_2O$. Hellbräunliche, platte Prismen. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator. — $Na_2.C_8H_4O_6 + 2NaOH + 10H_2O$. Wird aus der koncentrirten Lösung des Dinatriumsalzes durch sehr koncentrirte Natronlauge in grofsen, rhombischen (?) Krystallen erhalten, die im durchfallenden Lichte schwach grünlichgelb, im auffallenden

Lichte hellblau erscheinen. — $K.C_8H_5O_6$. Gelber, schimmernder, krystallinischer Niederschlag. — $K_2.C_8H_4O_6$. Strohgelbe Nadeln, in heifsem Wasser bedeutend löslicher, als in kaltem. — $Ca(C_8H_5O_6)_2 + 5H_2O$. Hellbräunliche, gekrümmte Nadeln. — $Ca.C_8H_4O_6 + 5H_2O$. Niederschlag, aus gelben, kleinen Nadeln bestehend. — $Ba.C_8H_4O_6$. Atlasglänzende, platte Nädelchen. Sehr schwer löslich auch in siedendem Wasser. — $Pb.C_8H_4O_6$. Graugelber, kaum krystallinischer Niederschlag (DUISBERG). — $Ag_2.C_8H_4O_6$. Feinpulvriger, grünlichgelber Niederschlag, fast ganz unlöslich in Wasser.

Monoäthylester $C_{10}H_{10}O_6 = (CO_2.C_2H_5).C_6H_4O_2.CO_2H$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Chinondihydrodicarbonsäure mit Alkohol und Vitriolöl; beim Behandeln des Diäthylesters mit verdünntem Alkali in der Kälte (HERRMANN, *A.* 211, 331). — *Darstellung.* Man lässt den Diäthylester kurze Zeit mit verdünntem Alkali in Berührung, fällt den unverseiften Ester durch Essigsäure und im Filtrate davon durch $BaCl_2$ den Monoäthylester. Das gefällte Baryumsalz krystallisirt man aus Wasser um und zerlegt es durch HCl. — Blassgelbe, feine Nadeln (aus Wasser); hellgelbe, durchsichtige, glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 184°; bei langsamem Erhitzen tritt vorher Bräunung ein. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösung zeigt eine schwache smaragdgrüne Fluorescenz. Löst sich leichter in Alkohol und Aether; diese Lösungen fluoresciren intensiv hellblau. Verhält sich gegen $FeCl_3$ wie die neutralen Salze der Chinondihydrodicarbonsäure. Geht, beim Behandeln mit Alkohol und H_2SO_4, in den Diäthylester über. Wird von Alkalien verseift. — Starke Säure; wird aus den Salzen durch Mineralsäuren und Oxalsäure aber nicht durch Essigsäure gefällt. — Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und werden durch leicht lösliche Salze gefällt. — $Ca(C_{10}H_9O_6)_2 + 5H_2O$. Gleicht dem Baryumsalz. Grünlichweifs. — $Ba.\bar{A}_2 + 5H_2O$. Grünlichgelbe, verfilzte, schwach glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in heifsem Wasser.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_6 = C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Siehe die Säure. Die Lösung des Esters in CS_2 wird verdunstet, der Rückstand in verdünntem Alkali gelöst und in die mit Essigsäure bis zur Trübung versetzten Lösung CO_2 eingeleitet (H.). Rationelle Formen der verschiedenen Modifikationen: HANTZSCH, HERRMANN, *B.* 20, 2810. — Grüngelbe, flache, trimetrische Tafeln (aus Benzol); kurze, dicke Prismen oder lange, platte Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 133—133,5°. Sublimirt leicht und unzersetzt in flachen, grünglänzenden, blau fluorescirenden Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol; die alkoholische Lösung fluorescirt bei auffallendem Lichte blau und bei durchgehendem Lichte schwach grüngelb. Sie wird durch sehr wenig Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Löslich in 63,5 Thln. absolutem Aether bei 20°. Wird, in alkoholischer Lösung, von salpetriger Säure zu Dioxychinonterephtalester oxydirt. In ätherischer Lösung entsteht aber vorher ein Körper $C_{24}H_{25}NO_{16}$(?) (S. 1273). Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit tiefgelber Farbe und daraus durch CO_2 fällbar; koncentrirte Alkalien geben tief orangerothe, voluminöse Fällungen und höchst koncentrirte Alkalien zinnoberrothe Fällungen von Salzen $Me_2.C_{12}H_{12}O_6$. Wird die alkalische Lösung des Esters mit Essigsäure bis zur Trübung versetzt, so können durch Metallsalze gefärbte Metallderivate gefällt werden. Beim Erwärmen mit Alkalien tritt Verseifung ein; diese erfolgt übrigens auch in der Kälte sehr rasch. Natriumäthylat schlägt aus der ätherischen Lösung des Esters ein Natriumsalz nieder (BAEYER, *B.* 19, 429). Essigsäureanhydrid wirkt auf den Ester bei 150° nicht ein, mit Acetylchlorid entsteht aber ein Diacetylderivat. Wird von Zn + HCl zu Succinylbernsteinsäurediäthylester reducirt. Mit Brom entsteht zunächst das Dibromderivat $C_8H_2Br_2O_6(C_2H_5)_2$ und dann Dibromchinondicarbonsäureester $C_8Br_2O_6(C_2H_5)_2$.

Mischkrystalle (Verbindungen?) mit Succinylbernsteinsäurediäthylester: HERRMANN, *B.* 19, 2235.

Hydrat (?) $C_{12}H_{14}O_6 + 2H_2O = (CO_2.C_2H_5).C\left\langle\begin{matrix}CH_2.C(OH)_2\\C(OH)_2.CH_2\end{matrix}\right\rangle C.CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Entsteht, neben Chinondihydrodicarbonsäureester, bei lebhaftem Einleiten von Bromdämpfen in Succinylobernsteinsäureester und findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Chinondihydrodicarbonsäureesters (HANTZSCH, ZECKENDORFF, *B.* 20, 2800). — Gelbe Nädelchen. Schmelzp.: 113°. Wandelt sich bei längerem Kochen mit Alkohol völlig in (wasserfreiem) Chinondihydrodicarbonsäureester (Schmelzp.: 133°) um. Zeigt dieselbe Fluorescenz wie dieser Ester und verhält sich auch ebenso gegen Eisenchlorid. Liefert mit koncentrirtem Natron ein intensiv rothes Natronsalz; beim Verseifen durch Alkalien entsteht Chinondihydrodicarbonsäure. Während aber der bei 133° schmelzende Ester $C_{12}H_{14}O_6$ durch Hydroxylamin nicht verändert wird, fällt salzsaures Hydroxylamin, aus der ammoniakalischen Lösung des Hydrates, gelben Hydrochinontetrahydrodicarbonsäureester $C_{12}H_{18}O_6 = (CO_2.C_2H_5).C\left\langle\begin{matrix}CH_2.CH(OH)\\CH(OH).CH_2\end{matrix}\right\rangle C.CO_2.C_2H_5$, der bei 128° schmilzt.

Diacetat $C_{16}H_{18}O_8 = (C_2H_3O)_2.C_8H_2O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Erhitzen des Diäthyl-

esters $C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$ mit Acetylchlorid, im Rohr auf 100° (WEDEL, *A.* 219, 81). Man verjagt das überschüssige Acetylchlorid, wäscht den Rückstand mit verdünnter Natronlauge und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol um. Entsteht auch leicht aus dem Natriumsalz des Diäthylesters und Acetylchlorid (BAEYER). Stark glänzende, lange Blätter. Schmelzp.: 154°. Sublimirt unzersetzt in langen Nadeln. Schwer löslich in Aether und in siedendem Alkohol, unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Die alkoholische Lösung fluorescirt nicht. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, in Alkohol, Essigsäure und Chinondihydrodicarbonsäure. Verbindet sich nicht mit NH_3, Hydroxylamin oder Phenylhydrazin.

Verbindung $C_{24}H_{25}NO_{16} = (OH)_2.C_6O_2(CO_2.C_2H_5)_2 + (OH)_2.C_6O(N.OH)(CO_2.C_2H_5)_2$ (?). *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch aus 1 Thl. Chinondihydrodicarbonsäureester und 30 Thln. Aether, bis Lösung erfolgt (LÖWY, *B.* 19, 2393). — Scheidet sich, nach einigem Stehen der Lösung, als gelbes Krystallpulver ab. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe.

Dichlorhydrochinondicarbonsäure $C_8H_4Cl_2O_6 = CO_2H.C\left\langle\begin{matrix}CCl.C(OH)\\C(OH).CCl\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$ oder $CO_2H.C\left\langle\begin{matrix}CHCl.C(OH)_2\\C(OH)_2.CHCl\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H$ (x). **Dichlorchinondihydrodicarbonsäure** $CO_2H.C\left\langle\begin{matrix}CHCl.CO\\CO.CHCl\end{matrix}\right\rangle C.CO_2H + 2H_2O$ (y). *Bildung.* Siehe den Diäthylester (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 2796). Man verdampft den Ester mit koncentrirter Natronlauge auf dem Wasserbade und versetzt den in heifsem Wasser gelösten Rückstand mit HCl. — Grüngelbe Nadeln (entspricht der Formel y). Verliert über H_2SO_4 das Krystallwasser, wird weifs und geht dann in die beständigere Modifikation x über. Diese weifse Modifikation verbindet sich nicht wieder mit Wasser zu den grünen Nadeln. Es erfolgt dies nur durch Lösen in Natron und Fällen mit HCl. Die Modifikation x verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sie löst sich kaum in Wasser, schwer in Alkohol und Aether.

Diäthylester $C_{12}H_{12}Cl_2O_6 = (OH)_2.C_6Cl_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine warme, eisessigsaure Lösung von Dichlorchinondicarbonsäurediäthylester (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 1312). Lange, sehr dünne Nadeln. Schmilzt bei 123° zu einem grünen Oele. Bringt man den geschmolzenen Ester rasch zum Erstarren, so scheidet er sich in gelbgrünen, dichroïtischen Tafeln aus, die bei gelindem Erwärmen sich sehr leicht in die farblosen Nadeln zurück verwandeln. Leicht löslich in Aether.

3. Säuren $C_9H_8O_6$.

1. **Säure** $(OH_3).C_6H_3.CH_2:CH.CO_2H$. **Daphnetildiäthyläthersäure** $C_{13}H_{14}O_5 = (C_2H_5O)_2.C_6H(OH)\left\langle\begin{matrix}O\cdot CO\\CH:CH\end{matrix}\right.$ oder $(C_2H_5O)_2.C_6H_2(OH).C:C.CO_2H$ (?) (C:OH:OH:OH = 1:2:3:4). *Bildung.* Beim Kochen von Bromdaphnetindiäthyläther (S. 1234) mit alkoholischem Kali und Fällen der Lösung mit HCl (W. WILL, JUNG, *B.* 17, 1085). — Asbestartige, feine Nadeln. Schmelzp.: 151°. Nimmt direkt 2 Atome Wasserstoff auf.

2. 2,6-**Dimethyl**-3,5-**Pyrondicarbonsäure** $O\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):C(CO_2H)\\C(CH_3):C(CO_2H)\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim Uebergiefsen eines Gemisches aus 32 g des trocknen Kupfersalzes des Acetessigsäureäthylesters und 150 g Benzol mit der Lösung (der theoretischen Menge) $COCl_2$ in Benzol (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 19, 22; 20, 152). $Cu(C_4H_4O_3.C_2H_5)_2 + COCl_2 = C_9H_6O_6(C_2H_5)_2 + CuCl_2 + H_2O$. Man läfst einige Stunden stehen, schüttelt dann mit lauwarmem Wasser und destillirt die abgehobene Benzolschicht ab. Der Rückstand wird mit wenig Aether gewaschen und aus Benzol oder Aether umkrystallisirt.

Der **Diäthylester** $C_{13}H_{16}O_6 = C_9H_6O_6(C_2H_5)_2$ schmilzt bei 79—80°. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,8 Thle. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Einwirkung von NH_3 oder primären Basen auf den Ester wird Sauerstoff durch NH, resp. NR ersetzt. Geht durch Erwärmen mit P_2S_5 in den Thioester $C_9H_6O_5S(C_2H_5)_2$ über. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in CO_2, Aceton, Essigsäure und Malonsäure.

Lutidondicarbonsäure $C_9H_9NO_5 = NH\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):C(CO_2H)\\C(CH_3):C(CO_2H)\end{matrix}\right\rangle CO$. *Bildung.* Siehe den Diäthylester; derselbe wird durch alkoholisches Kali verseift (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 155). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 267° unter Entwickelung von CO_2, zerfällt oberhalb 270° völlig in CO_2 und Lutidon. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, (v-) m-Dimethylpyridin. Beim Erhitzen mit PCl_5 auf 140° entsteht Chlorlutidindicarbonsäure

$C_9H_8ClNO_4$. $Ca.C_9H_7NO_5 + 2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. — $Cu.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°). Hellblauer Niederschlag.

Lutidondicarbonsäurediäthylester $C_{13}H_{17}NO_5 = C_9H_7NO_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Dimethylpyrondicarbonsäurediäthylester mit einem starken Ueberschuss an koncentrirtem, wässerigem Ammoniak (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 19, 24; 20, 154). — Schmelzp.: 221°. Schwer löslich in siedendem Wasser, Aether, CS_2 und Benzol, leicht in heifsem Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig. 100 Thle. Alkohol lösen bei 20° 1 Thl. $(C_{13}H_{17}NO_5.HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. Löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in grofsen Nadeln. Schmelzp.: 190°.

Acetylderivat $C_{15}H_{19}NO_6 = (C_2H_5)_2.C_9H_6O_5N.C_2H_3O$. *Bildung.* Aus Lutidondicarbonsäureester und Essigsäureanhydrid (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 155). — Schmelzp.: 65°. Leicht löslich in Aether und in kochendem Weingeist.

Lutidon (2,6-Dimethylpyridon) $C_7H_9NO + 3H_2O = CO\langle{}^{CH:C(CH_3)}_{CH:C(CH_3)}\rangle NH + 3H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Lutidondicarbonsäure auf 270—290° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 156). $C_9H_9NO_5 = C_7H_9NO + 2CO_2$. Beim Erhitzen von Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$ mit NH_3 auf 100° entstehen 2,6-Dimethylpyridon und Dimethylpyridoncarbonsäure (HAITINGER, *B.* 18, 452; CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 159). — Glänzende Nadeln oder sehr spitze, monokline (MUTHMANN, *B.* 20, 157) Pyramiden (aus Wasser). Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 225°. Siedet fast unzersetzt bei 349—351°. Sehr reichlich löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Wird von Reduktionsmitteln kaum angegriffen. Liefert mit PCl_5 Chlor-(v)-m-Lutidin. — $(C_7H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelber Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Schmelzp.: 221—225°. — $(C_7H_9NO)_2.H_2Cr_2O_7$. Gelbrothe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 125°. Leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in Alkohol.

Pikrat $C_7H_9NO.C_6H_3(NO_2)_3O$. Gelber Niederschlag, aus feinen Nädelchen bestehend. Schmelzp.: 219—220°.

Dibromlutidon $C_7H_7Br_2NO$. *Bildung.* Aus Lutidon und Bromwasser (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 158). — Niederschlag, zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; unlöslich in Aether.

Thiolutidon C_7H_9NS. *Bildung.* Bei raschem Erhitzen auf 160° gleicher Theile Lutidon und P_2S_5 (GUTHZEIT, EPSTEIN, *B.* 20, 2113). Man extrahirt die Masse mit salzsäurehaltigem Wasser und fällt die eingeengte Lösung durch Soda. — Nadeln. Erweicht bei 205° und verflüssigt sich allmählich zwischen 210—215°. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, unlöslich in Aether.

Methyllutidondicarbonsäure $C_{10}H_{11}NO_5 = N(CH_3)\langle{}^{C(CH_3):C(CO_2H)}_{C(CH_3):C(CO_2H)}\rangle CO$. *Bildung.* Siehe den Diäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 159). — Schmilzt bei 255°, dabei in CO_2 und Methyllutidon $C_8H_{11}N$ zerfallend.

Diäthylester $C_{14}H_{19}NO_5 = C_{10}H_9NO_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Vermischen der eisessigsauren Lösung von Dimethylpyrondicarbonsäurediäthylester mit Methylamin (CONRAD, GUTHZEIT). — Nadeln. Schmelzp.: 193°.

Methyllutidon $C_8H_{11}NO = N(CH_3)\langle{}^{C(CH_3):CH}_{C(CH_3):CH}\rangle CO$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Methyllutidondicarbonsäure (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 159). — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

Trimethylpyridondicarbonsäurediäthylester $C_{14}H_{19}NO_5 = N(CH_3)\langle{}^{C(CH_3):C(CO_2.C_2H_5)}_{C(CH_3):C(CO_2.C_2H_5)}\rangle CO$. *Bildung.* Bei kurzem Erhitzen der eisessigsauren Lösung von Dimethylpyrondicarbonsäureester mit Methylamin (GERICHTEN, *B.* 19, 25). Man verdünnt mit Wasser und neutralisirt. — Nadeln. Schmelzp.: 193°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem Alkohol.

Phenyllutidondicarbonsäure $C_{15}H_{13}NO_5 = N(C_6H_5)\langle{}^{C(CH_3):C(CO_2H)}_{C(CH_3):C(CO_2H)}\rangle CO$. *Bildung.* Siehe den Diäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 160). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 227°, dabei in CO_2 und Phenyllutidoncarbonsäure $C_{14}H_{13}NO_3$ zerfallend. Bei 270° erfolgt Zerlegung in CO_2 und Phenyllutidon. — $Ba(C_{15}H_{12}NO_5)_2 + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

Diäthylester $C_{19}H_{21}NO_5 = C_{15}H_{11}NO_5(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Dimethylpyrondicarbonsäurediäthylester und Anilin (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 19, 25). — Schmelzp.: 170 bis 171°. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, koncentrirten Säuren und in siedendem Benzol. — $(C_{19}H_{21}NO_5HCl)_2.PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 120°.

Phenyllutidoncarbonsäure $C_{14}H_{13}NO_3 = N(C_6H_5)\langle^{C(CH_3):CH}_{C(CH_3):C(CO_2H)}\rangle CO$. *Bildung.* Der Methylester entsteht bei 15 Sekunden langem Erwärmen auf 50° von 1 Thl. Dehydracetsäuremethylester, gelöst in wenig Holzgeist, mit 2 Thln. Anilin (PERKIN, *Soc.* 51, 498). Beim Erhitzen von Phenyllutidondicarbonsäure auf 227° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 161). Der Aethylester entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von β-Anilindocrotonsäureester auf 270° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 20, 947). $2CH_3.C(NH.C_6H_5):CH.CO_2.C_2H_5 = C_{14}H_{12}NO_3.C_2H_5 + C_2H_5.OH + C_2H_5.NH_2$. Beim Erwärmen eines innigen Gemisches äquivalenter Mengen β-Anilidocrotonsäureester und Natriumäthylat, im Rohr, auf 80—90° (KNORR, *B.* 20, 1399). Man zersetzt das Produkt mit Eisessig, hebt die abgeschiedene Oelschicht ab und versetzt die Eisessiglösung mit Wasser, wobei freie Phenyllutidoncarbonsäure ausfällt. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 257° unter Entwickelung von CO_2.

Methylester $C_{15}H_{15}NO_3 = C_{14}H_{12}NO_3.CH_3$. Lange Nadeln. Schmelzp.: 152° (PERKIN). Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Unlöslich in Soda.

Phenyllutidon $C_{13}H_{13}NO = N(C_6H_5)\langle^{C(CH_3):CH}_{C(CH_3):CH}\rangle CO$. *Bildung.* Entsteht, neben etwas Phenyllutidoncarbonsäuremethylester, beim Uebergiefsen von Dehydracetsäuremethylester mit Anilin (PERKIN, *Soc.* 51, 499). Beim Erhitzen von Phenyllutidoncarbonsäure auf 270° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 161). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 196—197°; destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol. — $(C_{13}H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — Das Pikrat bildet schwer lösliche, gelbe Plättchen, die bei 95° schmelzen.

Thiodimethylpyrondicarbonsäurediäthylester $C_{13}H_{16}O_5S = O\langle^{C(CH_3).C(CO_2.C_2H_5)}_{C(CH_3).C(CO_2.C_2H_5)}\rangle CS$. Bei halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 6 g Dimethylpyrondicarbonsäureester mit 2,7 g P_2S_5 (GUTHZEIT, EPSTEIN, *B.* 20, 2111). Man zieht das Produkt mit Benzol aus. — Orangefarbene Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 109—111°. Leicht löslich in Aether, in siedendem Alkohol und Benzol. Unlöslich in Wasser. Wird durch Barytwasser zerlegt in Aceton, CO_2, Essigsäure, BaS u. s. w. Beim Erwärmen mit Anilin und Eisessig entsteht Thiodimethylphenylpyridindicarbonsäureester (s. unten).

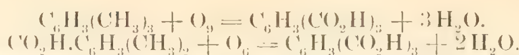
Thiophenyllutidondicarbonsäurediäthylester (Thiodimethylphenylpyridindicarbonsäureester) $C_{19}H_{21}NO_4S = N(C_6H_5)\langle^{C(CH_3).C(CO_2.C_2H_5)}_{C(CH_3).C(CO_2.C_2H_5)}\rangle CS$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Thiodimethylpyrondicarbonsäureester mit 10 Thln. Eisessig und ½ Thl. Anilin; bei kurzem Erhitzen auf 140—150° von Phenyllutidondicarbonsäureester mit überschüssigem P_2S_5 (GUTHZEIT, EPSTEIN, *B.* 20, 2112). — Schwefelgelbe, feine Nadeln (aus Weingeist). Schmelzp.: 245—246°.

4. Säure $C_{10}H_{10}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben Resorcin, beim Schmelzen des in Alkohol löslichen Antheiles eines Ammoniakgummiharzes (aus Marocco) mit (5 Thln.) Aetzkali (GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 850). — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 265°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung. — Zweibasische Säure.

5. Bilinsäure $C_{16}H_{22}O_6$. *Bildung.* Bei mäfsiger Oxydation von Cholsäure (EGGER, *B.* 12, 1068). — *Darstellung.* Man erwärmt ein Gemisch von 30 g Cholsäure, 60 g $K_2Cr_2O_7$, 32,5 ccm H_2SO_4 und 260 ccm Wasser, bis die Cholsäure fest und körnig geworden ist, dann filtrirt man siedend heifs. — Drusig gruppirte Nadeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei 190°; bei langsamem Erhitzen bräunt sich die Säure bei 140° und schmilzt dann nicht bei 210°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure nicht mehr die Gallenreaktion. Wird von Chromsäuregemisch oder Salpetersäure zu Cholesterinsäure $C_{12}H_{16}O_7$ oxydirt. Zweibasische Säure. — $K.C_{16}H_{21}O_6$. Unlöslich in Alkohol. — Das neutrale Salz ist löslich in Alkohol. — Das Blei- und Silbersalz sind amorphe Niederschläge.

C. Säuren $C_nH_{2n-12}O_6$.

Die dreibasischen Säuren $C_nH_{2n-9}(CO_2H)_3$ entstehen bei der Oxydation von Triderivaten des Benzols mit drei kohlenstoffhaltigen Seitenketten.



$$C_6H_3(CH_3)_3 + O_9 = C_6H_3(CO_2H)_3 + 3H_2O.$$
$$CO_2H.C_6H_3(CH_3)_2 + O_6 = C_6H_3(CO_2H)_3 + 2H_2O.$$

Die zweibasischen Aldehydsäuren $C_nH_{2n-10}(OH)(CHO)(CO_2H)_2$ erhält man durch Behandeln der Oxysäuren $C_nH_{2n-10}O_5 = C_nH_{2n-9}(OH)(CO_2H)_2$ mit Chloroform und Kalilauge.



$$OH.C_6H_3(CO_2H)_2 + CHCl_3 + 5KHO = OH.C_6H_2(CHO)(CO_2K)_2 + 3KCl + 4H_2O.$$

Die eintretende Aldehydgruppe CHO begiebt sich zum Hydroxyl in die o- oder p-Stellung. Durch Oxydationsmittel ($KMnO_4$) gehen die Aldehydsäuren in dreibasische Oxysäuren [z. B. $C_6H_2(OH)(CO_2H)_3$] über.

1. Chinondicarbonsäure $C_8H_4O_6$.

Dichlorchinondicarbonsäure $C_6Cl_2(CO_2H)_2O_2 = C_6(CO_2H.O.Cl.CO_2H.O.Cl)$. **Diäthylester** $C_{12}H_{10}Cl_2O_6 = C_8Cl_2O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Chinondihydrodicarbonsäureester $C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$ oder Succinylbernsteinsäureester $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ und Alkohol (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 1310). — Grüngelbe Nadeln. Schmelzp.: 195°. Schwer löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in koncentrirter Natronlauge unter Bildung von Dioxychinondicarbonsäureester $C_8H_2O_8(C_2H_5)_2$. Alkoholisches NH_3 erzeugt Diamidochinondicarbonsäureester $C_8(NH_2)_2O_6.(C_2H_5)_2$. Mit Zinkstaub und Essigsäure wird Dichlorhydrochinondicarbonsäureester $C_8H_2Cl_2O_6(C_2H_5)_2$ (S. 1273) gebildet.

Diamidochinondicarbonsäure $(NH_2)_2.C_6O_2(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{12}H_{14}N_2O_6 = C_8H_4N_2O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Bei mehrstündigem Stehen von, mit Alkohol befeuchtetem, Dichlorchinondicarbonsäureester mit alkoholischem NH_3 (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 1311). — Goldglänzende Blättchen (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 270°.

Dianilidochinondicarbonsäure $(NH.C_6H_5)_2.C_6O_2(CO_2H)_2$. **Diäthylester** $C_{24}H_{22}N_2O_6 = C_{20}H_{12}N_2O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Dichlorchinondicarbonsäureester und Anilin (HANTZSCH, ZECKENDORF). Granatrothe, diamantglänzende Krystalle. Schmelzp.: 246°.

2. Säuren $C_9H_6O_6$.

1. (v-) **Hemimellithsäure** $C_6H_3(CO_2H)_3(CO_2H : CO_2H : CO_2H = 1:2:3)$. *Bildung.* Entsteht, neben Phtalsäureanhydrid, beim Erhitzen von Hydromellophansäure $C_{10}H_{10}O_8$ (?) mit Schwefelsäure (BAEYER, *A. Spl.* 7, 31). — Nadeln. Fängt, unter Zersetzung, bei 185° zu schmelzen an. Beim Erhitzen entweichen Phtalsäureanhydrid und Benzoësäure. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aber auch langsam wieder heraus. Wird aus der koncentrirten, wässerigen Lösung durch HCl gefällt (Unterschied und Trennung der Hemimellithsäure von Phtalsäure u. s. w.). — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2 + 5H_2O$ (exsiccatortrocken). Kurze, dicke Nadeln. Verliert bei 160° nur $3H_2O$. Leicht löslich in Wasser. — $Ag_3.C_9H_3O_6$. Flockiger Niederschlag. Löst sich beim Erhitzen und fällt beim Erkalten körnig-krystallinisch aus.

2. (a-) **Trimellithsäure** $C_6H_3(CO_2H)_3(CO_2H : CO_2H : CO_2H = 1:2:4)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Xylidinsäure $CH_3.C_6H_3(CO_2H)_2$ mit alkalischer Chamäleonlösung (KRINOS, *B.* 10, 1494). Entsteht, neben Isophtalsäure und Pyromellithsäureanhydrid, beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure $C_{10}H_{10}O_8$ mit (5 Thln.) Vitriolöl (BAEYER, *A. Spl.* 7, 40). Bei der Oxydation von Colophonium mit verdünnter Salpetersäure (SCHREDER, *A.* 172, 94) und von Alizarincarbonsäure $C_{15}H_8O_6$ (HAMMERSCHLAG, *B.* 11, 88). Beim Erhitzen von Isobutyltoluylsäure $C_4H_9.C_6H_3(CH_3).CO_2H$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,12) auf 240° (EFFRONT, *B.* 17, 2338). Beim Kochen von Cyanterephtalsäure mit Kalilauge (AHRENS, *B.* 19, 1635). Beim Erhitzen von α-sulfophtalsaurem Kalium mit Natriumformiat (REE, *A.* 233, 230). — *Darstellung.* In einer geräumigen Retorte kocht man 100 g Colophonium mit 2 l verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser), bis das starke Schäumen aufhört. Dann wird abwechselnd Colophonium und rohe Salpetersäure eingetragen und gekocht, bis durch Wasser nur noch eine Trübung in der Flüssigkeit erfolgt. Hierauf destillirt man die meiste Säure ab, giefst den Rückstand in das 10fache Volumen kalten Wassers, filtrirt nach 24 Stunden und verdampft das Filtrat zum Syrup. Die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Krystalle saugt man ab, trocknet sie auf Thonplatten und löst sie in heifsem Wasser. Beim Erkalten scheidet sich Isophtalsäure aus, während Trimellithsäure gelöst bleibt. Ausbeute: 6% vom Colophonium (SCHREDER). — Warzige Krusten. Schmilzt unter Anhydridbildung bei 216° (BAEYER). Sublimirt nicht, sondern destillirt in Oeltropfen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Aether. Zerfällt, beim Schmelzen mit Natron, in CO_2, Benzol und etwas Diphenyl (BARTH, SCHREDER, *B.* 12, 1257). — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2 + 4H_2O$. Scheidet sich beim Versetzen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$ in Warzen ab. Schwer löslich in Wasser. Hält, exsiccatortrocken,

$3H_2O$ (B.) und verliert das letzte Molekül Krystallwasser erst oberhalb 160° (SCH.). — $Ag_3.C_9H_3O_6$. Niederschlag, löslich in viel Wasser.

Der **Methylester** ist eine schmierige Masse (BAEYER, *A.* 166, 340).

Anhydrid $C_9H_4O_5$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Trimellithsäure (BAEYER, *A.* 166, 340). — Krystallinisch. Schmelzp.: 157—158°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

Sulfotrimellithsäure $C_9H_6SO_9 = (CO_2H)_3.C_6H_2.SO_3H(CO_2H : CO_2H : CO_2H : SO_3H = 1 : 2 : 4 : 5)$. *Bildung.* Entsteht, neben Sulfamintrimellithsäure, bei mehrtägigem Digeriren einer mäfsig verdünnten Lösung von sulfaminxylidinsaurem Kalium ($CO_2H : CH_3 : CO_2H : SO_2.NH_2 = 1 : 2 : 4 : 5$) mit ($2^1/_2$ Thln.) $KMnO_4$ (JACOBSEN, H. MEYER, *B.* 16, 192). Die abfiltrirte Lösung neutralisirt man mit Essigsäure, fällt mit Bleizucker und dann noch mit etwas Bleiessig. Der Bleiniederschlag wird durch H_2S zerlegt; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst das Salz $C_9H_5SO_9.K$ und dann freie Sulfamintrimellithsäure. — $K.C_9H_5SO_9 + 3H_2O$. Derbe, kurze, durchsichtige Prismen. Mäfsig leicht löslich in kaltem Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxytrimellithsäure $C_9H_6O_7$.

Sulfamintrimellithsäure $C_9H_7NSO_8 = (CO_2H)_3.C_6H_2.SO_2.NH_2$. *Bildung.* Siehe Sulfotrimellithsäure (J., M.). — Syrup, der sich nach längerer Zeit in eine warzige, undeutlich krystallinische Masse umwandelt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxytrimellithsäure.

3. (s-)**Trimesinsäure** $C_6H_3(CO_2H)_3(CO_2H : CO_2H : CO_2H = 1 : 3 : 5)$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Mesitylensäure (FITTIG, *A.* 141, 153), Uvitinsäure (BAEYER, *Z.* 1868, 119; FITTIG, FURTENBACH, *A.* 147, 301), s-Triäthylbenzol (JACOBSEN, *B.* 7, 1435; FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 34, 636) mit Chromsäuregemisch. Beim Erhitzen von Hydro- oder Isohydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$ mit Vitriolöl (BAEYER, *A. Spl.* 7, 40 und 48). Beim starken Erhitzen von Mellithsäure mit Glycerin (BAEYER, *A.* 166, 340). $C_{12}H_6O_{12} = C_9H_6O_6 + 3CO_2$. Entsteht, in kleinen Mengen, beim Schmelzen von m-bromsulfobenzoësaurem Natrium mit Natriumformiat (BÖTTINGER, *B.* 7, 1781). Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von s-benzoltrisulfonsaurem Kalium mit KCN (JACKSON, WING, *B.* 19, 900). Propargylsäure $C_3H_2O_2$ wandelt sich bei mehrmonatlichem Stehen, bei Luftabschluss, am Lichte, theilweise in Trimesinsäure um (BAEYER, *B.* 19, 2185). Beim Eintragen von Natrium in ein Gemisch von Ameisensäure- und Essigsäureester entsteht Trimesinsäureester (PIUTTI, *B.* 20, 537). I. $CH_3.CO_2.C_2H_5 + CHO_2.C_2H_5 + Na = CHO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Na + H$. — II. $3CHO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_3(CO_2.C_2H_5)_3 + 3H_2O$. Verwendet man ein Gemenge von Methylformiat und Aethylacetat oder Aethylformiat und Methylacetat, so resultiren Gemische von Trimesinsäuremethylester und -äthylester. — Ziemlich dicke Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°, sublimirt aber vorher unzersetzt. Ziemlich löslich in kaltem Wasser oder Aether, leicht in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Benzol.

Salze: FITTIG, FURTENBACH. — $Na.C_9H_5O_6$. Glänzende Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Na_3.C_9H_3O_6$. Fast unlöslich in Alkohol. — $K.C_9H_5O_6$. Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ca_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$. Warzen. — $Ba_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$ (bei 150°). Glänzende Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, äufserst schwer löslich in kochendem Wasser (Unterschied und Trennung der Trimesinsäure von Mesitylensäure u. s. w.) (FITTIG, *A.* 141, 154). — $Ba(C_9H_5O_6)_2 + 4H_2O$. Haarfeine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser. — $Zn_3(C_9H_3O_6)_2 + 2H_2O$. Glänzende Prismen, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Cu_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Hellblauer Niederschlag. — $Ag_3.C_9H_3O_6$. Voluminöser Niederschlag.

Trimethylester $C_{12}H_{12}O_6 = C_9H_3O_6(CH_3)_3$. Kleine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 143° (PIUTTI).

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = C_9H_3O_6(C_2H_5)_3$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FITTIG, FURTENBAH). — Zolllange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 133° (OST, *J. pr.* [2] 15, 314).

Chlortrimesinsäure $C_9H_5ClO_6 + H_2O = C_6H_2Cl(CO_2H)_3 + H_2O$. *Bildung.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, wenn Oxytrimesinsäure mit (4 Mol.) PCl_5 erwärmt und dann destillirt wird (OST, *J. pr.* [2] 15, 308). — Nadeln oder schiefwinkelige Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 278°. Sublimirt gröfstentheils unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem, leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Trimesinsäure über. — $Ba_3(C_9H_2ClO_6)_2 + 7H_2O$. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heifsem (charakteristisch).

Sulfamintrimesinsäure $C_9H_7NSO_8 = (SO_2.NH_2).C_6H_2(CO_2H)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben Sulfaminuvitinsäure, bei der Oxydation von o- oder p-Sulfaminmesitylensäure mit $KMnO_4$ (JACOBSEN, *A.* 206, 203). — *Darstellung.* Siehe Sulfaminuvitinsäure S. 1176. —

$K.C_9H_6NSO_8 + 2H_2O$. Langfaserige, krystallinische Masse. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit koncentrirter Salzsäure auf 210°, in NH_3, H_2SO_4 und Trimesinsäure. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$.

4. **Aldehydo-(a-)Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_2(CHO)(CO_2H)_2$ ($CO_2H:CO_2H:OH:CHO = 1:3:4:5$). *Bildung.* Entsteht, neben p-Aldehydosalicylsäure $C_8H_6O_4$, beim Kochen von (1 Thl.) a-Oxyisophtalsäure mit $1^1/_2$ Thl. KOH, 3 Thln. H_2O und $1^1/_2$ Thl. Chloroform (REIMER, *B.* 11, 793). Man trennt beide Säuren durch Lösen derselben in überschüssigem Ammoniak und Zusatz von NH_4Cl und $MgSO_4$. Nach einigen Tagen scheidet sich das Aldehydooxyisophtalsäuresalz aus. — Verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 260° unter starker Gasentwickelung. Nicht sublimirbar. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. Kann der ätherischen Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen werden. Wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen a- und v-Oxyisophtalsäure. Chamäleonlösung oxydirt zu Oxytrimesinsäure $C_9H_6O_7$. Die neutralen Alkalisalze sind farblos, die basischen gelb gefärbt; beide fluoresciren grün. Die neutralen Alkalisalze werden nicht durch $BaCl_2$, $CaCl_2$ oder $MgSO_4$ gefällt, wohl aber die basischen. — $Ag_2.C_9H_4O_6 + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Unlöslicher, gelatinöser Niederschlag. — Aus einer Lösung der freien Säure wird durch $AgNO_3$ das krystallinische saure Salz gefällt, welches in heifsem Wasser leicht löslich ist.

5. **Aldehydo-(v-)Oxyisophtalsäure** $OH.C_6H_2(CHO)(CO_2H)_2$ ($CO_2H:OH:CO_2H:COH = 1:2:3:5$). *Bildung.* Durch Behandeln von v-Oxyisophtalsäure mit Chloroform und Kalilauge (REIMER, *B.* 11, 795). — Lange, feine Nadeln. Schmilzt bei 237—238° unter Zersetzung. Nicht unzersetzt sublimirbar. Zeigt in den physikalischen Eigenschaften eine grofse Uebereinstimmung mit v-Oxyisophtalsäure. Giebt dieselbe kirschrothe Färbung mit Eisenchlorid wie diese Säure; die Lösungen haben die gleiche blaue Fluorescenz. Die alkalischen Lösungen der Aldehydo-v-Oxyisophtalsäure sind farblos. Verhält sich gegen $NaHSO_3$, schmelzendes Kali und Chamäleonlösung wie Aldehydo-a-Oxyisophtalsäure. — Das neutrale Magnesium- und Calciumsalz sind leicht löslich in Wasser, das Baryumsalz sehr schwer.

3. Säuren $C_{10}H_8O_6$.

1. (s-)**Isophtalessigsäure** $(CO_2H)_2.C_6H_3.CH_2.CO_2H$ ($CO_2H:CO_2H:CH_2.CO_2H = 1:3:5$). *Bildung.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Oxydiren von s-Triäthylbenzol mit Chromsäuregemisch (FRIEDEL, BALSOHN, *Bl.* 34, 635). — Ziemlich grofse Nadeln. Sublimirt vor dem Schmelzen. — $Ag_3.C_{10}H_5O_6$. Tafeln (aus heifsem Wasser).

2. **Naphtoxalsäure.** *Bildung.* Beim Erwärmen von Naphtenalkohol $C_{10}H_6(OH)_4$ mit sehr verdünnter Salpetersäure (NEUHOFF, *A.* 136, 347). — Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sehr beständig. Sublimirt unzersetzt in monoklinen Säulen. — Das Baryumsalz krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich. — $Ag_2.C_{10}H_6O_6$. Amorpher, hellgelber Niederschlag.

3. **Dioxynaphtalinsäure.** *Bildung.* Beim Kochen von Chloroxynaphtalinsäure $C_{10}H_7ClO_5$ mit Baryt (HERMANN, *A.* 151, 67). Zur Reinigung wird die Säure in das saure Baryumsalz übergeführt. — Monokline Prismen. Schmelzp.: 126°. Ungemein löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird von Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt. — $K.C_{10}H_7O_6 + H_2O$. Nadeln. — $Ca(NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2$. Monokline Säulchen. — $Ba.C_{10}H_6O_6 + 3H_2O$. Kleine, rhombische Säulen. — $Ba(C_{10}H_7O_6)_2$. Monokline Prismen. Löslich in 80 Thln. Wasser von 28°. — $Ba(NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2 + 2H_2O$. Monokline Prismen. — $4Pb(C_{10}H_6O_6) + Pb(OH)_2$. Krystallinischer Niederschlag; entsteht beim Kochen der Säure mit überschüssigem Bleiacetat. Sehr schwer löslich in Wasser. — Aus der Lösung dieses Salzes in salpetersäurehaltigem Wasser krystallisirt das in Wasser schwer lösliche saure Salz $Pb(C_{10}H_7O_6)_2 + 5H_2O$ (?) in monoklinen Säulen. — $3Cu.C_{10}H_6O_6 + C_{10}H_8O_6 + 2H_2O$. — $Cu(NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2$. Blaue, rhombische Prismen.

Chlorid $C_{10}H_6O_4.Cl_2$ (?). *Darstellung.* Aus dem Kaliumsalz und PCl_5 (HERMANN). Flüssig. Zerfällt mit Wasser in HCl und Dioxynaphtalinsäure. Giebt mit Aether den dickflüssigen Dioxynaptalinsäurediäthylester.

4. **Oxymethylbenzoyldicarbonsäure** $CO_2H.C_7H_6O.CO.CO_2H$. **Dibromoxymethylbenzoyldicarbonsäure** $C_{10}H_6Br_2O_6 + H_2O = CO_2H.C_7H_4Br_2O.CO.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer alkalischen Lösung von (3 Thln.) β-Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$ mit einer verdünnten Lösung von (4 Thln.) $KMnO_4$ (W. WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3189). Man verdampft die filtrirte Lösung, säuert dann mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser ausgekocht.

— Glasglänzende Prismen (aus kalter, wässeriger Lösung). Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt bei 230°. Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln. Verliert beim Schmelzen CO_2.

4. Säuren $C_{11}H_{10}O_6$.

1. **Phenylcarboxylbernsteinsäure** $C_6H_5.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Aethylester entsteht bei der Einwirkung von Phenylchloressigester $C_6H_5.CHCl.CO_2.C_2H_5$ auf Natriummalonsäureester (SPIEGEL, *A.* 219, 31). — Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 191°, dabei in CO_2 und Phenylbernsteinsäure $C_{10}H_{10}O_4$ zerfallend.

2. **Benzylmalonorthocarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim allmählichen Eintragen von Zinkstaub in ein Gemisch aus 1 Thl. Phtalylmalonsäureester $\overbrace{CO.C_6H_4.C}^{O}:C(CO_2.C_2H_5)_2$, 20 Thln. Eisessig und 1 Thl. Wasser (WISLICENUS, *A.* 242, 32). Man erwärmt schliefslich noch einige Stunden lang, giefst dann 400 ccm siedendes Wasser hinzu und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt der Diäthylester aus, den man durch Kalilauge verseift. Die alkalische Lösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Kleine, glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Sintert bei 160° zusammen und schmilzt langsam bei 170° unter Abgabe von CO_2. Zerfällt bei 190° völlig in CO_2 und Hydrozimmtcarbonsäure $C_{10}H_{10}O_4$. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird. Aeufserst wenig löslich in siedendem Wasser.

Monoäthylester $C_{13}H_{14}O_4 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H).CO_2.C_2H_5$. *Bildung.* Bei einstündigem Stehen des Kaliumsalzes des Diäthylesters mit 1 Mol. KOH entsteht das Kaliumsalz (WISLICENUS. *A.* 242, 37). Man sättigt die Lösung durch CO_2 und fällt, durch das vierfache Volumen absoluten Alkohols, K_2CO_3. Aus dem Filtrat wird, durch viel Aether, das Salz $C_{13}H_{12}O_4.K_2$ gefällt. — Der freie Monoäthylester ist ölig. — $K_2.C_{13}H_{12}O_4$. Glänzende Kryställchen (aus Alkohol von 90%). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — $Ag_2.C_{13}H_{12}O_4$. Niederschlag. Löst sich etwas in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in kurzen, flachen, Prismen.

Diäthylester $C_{15}H_{18}O_6 = CO_2H.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. Sehr lange, haarfeine Nadeln. Schmelzp.: 86° (W.). 1 Thl. löst sich bei 17° in 2230 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, äufserst leicht in Aether. — $Na.\bar{A}$ (bei 100°). Zerfliefst rasch an feuchter Luft. Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, undeutlich krystallinisch gefällt. — $Ag.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag. Löst sich ziemlich reichlich in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

Triäthylester $C_{17}H_{22}O_6 = C_{11}H_7O_6(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalze des Diäthylesters und C_2H_5J (WISLICENUS). — Dickflüssig. Siedet unzersetzt bei 250° bei 45 mm.

5. Säure $C_{12}H_{12}O_6 = CO_2H.CH_2.CH(C_6H_5).CH(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{18}H_{24}O_6 = C_{12}H_9O_6(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Bei 5tägigem Stehen von Natriummalonsäurediäthylester mit Zimmtsäureäthylester (MICHAEL, *Am.* 9, 115). — Flüssig. Siedep.: 213—215° bei 15 mm; siedet nicht unzersetzt bei 305—310°. Durch mehrstündiges Kochen mit Barytwasser wird der Ester verseift. Die freie Säure zerfällt bei 110—120° in CO_2 und Phenylglutarsäure $C_{11}H_{12}O_4$.

6. Hexakrolsäure $C_{18}H_{24}O_6$ s. Bd. I, S. 781.

7. Cholansäure $C_{20}H_{28}O_6$ oder $C_{25}H_{38}O_7 + \frac{1}{4}H_2O$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5$ mit Chromsäuregemisch (TAPPEINER, *A.* 194, 231), neben Isocholansäure. Bei der Oxydation von Choleïnsäure $C_{25}H_{42}O_4$ mit angesäuerter Chamäleonlösung (LATSCHINOW, *B.* 18, 3045). — *Darstellung.* Man trägt 50 g Cholsäure in ein Gemisch von 300 g H_2SO_4, 800 g H_2O und 200 g $K_2Cr_2O_7$ ein und erwärmt, sobald die Reaktion nachlässt. Den unlöslichen Niederschlag zieht man mit Natronlauge aus, fällt die Lösung mit HCl und behandelt die freien Säuren mit überschüssigem Baryt. Hierbei geht nur Cholansäure in Lösung. Aus dem Filtrat entfernt man den überschüssigen Baryt durch CO_2, filtrirt und kocht das Filtrat, wodurch cholansaures Baryum niedergeschlagen wird. — Feine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 285° unter Zersetzung (LATSCHINOW, *B.* 15, 714). 1 Thl. Säure löst sich in 4000 Thln. kochendem Wasser und in 9174 Thln. bei 20°. 1 Thl. Säure löst sich bei 18° in 73 Thln. Alkohol (von 98,5%) (L., *B.* 19, 474). 1 Thl. Säure löst sich in 3726 Thln. kalten Aethers; in 10693 Thln. Wasser bei 20° und in 4939 Thln. bei 100° (bei 5 Minuten langem Kochen). Durch längeres Kochen steigt die Löslichkeit in Wasser, wahrscheinlich infolge der Bildung von Cholecamphersäure (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1492). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +53,0°$ (T.);

= 88° (KUTSCHEROW, *B.* 15, 714). Giebt nicht die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion. Die Lösung in Vitriolöl fluorescirt. Wird von Chromsäuregemisch nur sehr langsam angegriffen. Salzsäure wirkt sehr wenig ein. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Cholecamphersäure $C_{10}H_{16}O_4$ und Pseudocholoïdansäure $C_{16}H_{24}O_7$ (Bd. I, S. 633).

$K_3.C_{25}H_{35}O_7 + 4H_2O$ (?). Wird durch 12stündiges Kochen einer alkoholischen Lösung der Säure mit K_2CO_3 bereitet. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol (TAPPEINER). — Versetzt man eine alkoholische Lösung der Säure mit $^1/_3$ Aequivalent Baryt, so entsteht ein Niederschlag von primärem und sekundärem Salz. Ein solches Gemenge bildet sich auch beim Einleiten von CO_2 in die Lösung des neutralen (tertiären) Salzes. Wird dieser Niederschlag mit Wasser gekocht und die Lösung filtrirt, so krystallisirt, beim Erkalten, das primäre Salz aus. Das Filtrat davon giebt, beim Eindampfen, erst das sekundäre und dann das neutrale Salz (LATSCHINOW, *B.* 19, 475). — $Ba(C_{25}H_{37}O_7)_2 + 4H_2O$. Undeutliche Krystallhäute. — $Ba.C_{25}H_{36}O_7 + 2H_2O$. Prismen oder Täfelchen. — $Ba_3(C_{25}H_{35}O_7)_2 + 12H_2O$. Tafeln oder Blättchen. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 18° in 24,25 Thln. H_2O (L.). Unlöslich in Alkohol. Für die wässerige Lösung ist, bei p = 3,64, $[\alpha]_D = +49,37°$. — $Pb_3.C_{25}H_{32}O_7 + H_2O$ (CLÈVE, *Bl.* 35, 432; 38, 133). Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleizucker. — $Ag_3.C_{25}H_{35}O_7$. Käsiger Niederschlag (T.).

Monomethylester $C_{26}H_{40}O_7 + {}^1/_4H_2O = CH_3O.C_{25}H_{35}O_4(OH)_2 + {}^1/_4H_2O$. *Bildung.* Wie der Monoäthylester (LATSCHINOW, *B.* 19, 479). — Schmelzp.: 206—207°. — $Ba.C_{26}H_{38}O_7$.

Dimethylester $C_{27}H_{42}O_7 + {}^1/_4H_2O = (CH_3O)_2.C_{25}H_{35}O_4.OH + {}^1/_4H_2O$. *Bildung.* Wie der Diäthylester (LATSCHINOW). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174—176°. — $Pb(C_{27}H_{41}O_7)_2$. Krystallinischer Niederschlag.

Trimethylester $C_{28}H_{44}O_7 = C_{25}H_{35}O_7(CH_3)_3$. Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 121° (L.).

Monoäthylester $C_{27}H_{42}O_7 + {}^1/_4H_2O = C_2H_5O.C_{25}H_{35}O_4(OH)_2 + {}^1/_4H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen des Triäthylesters mit schwacher Sodalösung; entsteht auch in kleiner Menge aus dem Bleisalz mit C_2H_5J und Alkohol (LATSCHINOW, *B.* 19, 478). — Schmelzp.: 188 bis 190°. Löst sich leicht in Alkohol und wird daraus, durch Wasser, in so feinen Nädelchen gefällt, dass die Lösung gallertartig erstarrt. In Aether schwerer löslich als in Alkohol. — Die Alkalisalze, das Ca- und Ba-Salzes sind äufserst leicht löslich in Wasser (Unterschied vom Diäthylester) und in Alkohol (Unterschied von Cholansäure). Das Bleisalz ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol (Unterschied vom Diäthylester). — $Ba.C_{27}H_{40}O_7$. — $Pb.C_{27}H_{40}O_7$.

Diäthylester $C_{29}H_{46}O_7 + {}^1/_4H_2O = (C_2H_5O)_2.C_{25}H_{35}O_4.OH + {}^1/_4H_2O$. *Bildung.* Beim Erhitzen von cholansaurem Blei mit C_2H_5J und Alkohol, im Wasserbade, auf 100° (LATSCHINOW, *B.* 13, 1054; 19, 477). — Lange, platte Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 130—131°. Wird beim Kochen mit wässeriger Kalilauge leicht verseift. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Ammoniaksalz ist schwer löslich in Wasser, die anderen Alkalisalze leicht. — Das Baryum- und Bleisalz sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. — $Ba(C_{29}H_{45}O_7)_2$. — $Pb(C_{29}H_{45}O_7)_2$.

Triäthylester $C_{31}H_{50}O_7 + {}^1/_4H_2O = C_{25}H_{35}O_7(C_2H_5)_3 + {}^1/_4H_2O$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (LATSCHINOW, *B.* 19, 478). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 75—76°. Beim Kochen mit Sodalösung entstehen blos der Mono- und Diäthylester. Eine völlige Verseifung gelingt nur durch anhaltendes Erhitzen mit starker Kalilauge.

Isocholansäure $C_{25}H_{36}O_7$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Cholansäure, bei der Oxydation von Cholsäure, resp. Choleïnsäure $C_{25}H_{42}O_4$ mit Chromsäuregemisch (LATSCHINOW, *B.* 15, 713; 19, 1529). Wird von der Cholansäure durch Darstellung des sauren Kalium- oder des basischen Baryumsalzes getrennt. Man stellt aus dem sauren Kaliumsalze das Silbersalz und aus diesem, durch CH_3J, den Methylester dar und verseift den Methylester durch Baryt. — Perlmutterglänzende Schüppchen (aus schwachem Alkohol). Schmilzt unzersetzt bei 247—248°. 1 Thl. Säure löst sich bei 18—20° in 4500 Thln. Wasser, in 550 Thln. absoluten Aethers, in 11 Thln. Alkohol (von 94%). Rechtsdrehend; $[\alpha]_D = 73,3°$ (für eine Lösung von 1,933 g in 100 ccm Alkohol). Liefert bei der Einwirkung von HNO_3 (spec. Gew. = 1,2) keine Cholecamphersäure, sondern eine harzige Säure. — $K.C_{25}H_{37}O_7$. Krystallinischer Niederschlag, krystallisirt aus den Lösungen in feinen Nadeln. Löst sich bei 17° in 304 Thln. Wasser und noch schwerer löslich in Alkohol. — $K_3.C_{25}H_{35}O_7$. Kugelförmig vereinigte, haarfeine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. — $Ba(C_{25}H_{37}O_7)_2$ (bei 100°). Sechsseitige Blättchen. — $Ba.C_{25}H_{36}O_7$. — $Ba_3(C_{25}H_{35}O_7)_2 + 6H_2O$. Wird durch Versetzen der Säure mit titrirtem Barytwasser erhalten. Amorph. Löslich in 300 Thln. kalten Wassers, schwerer in heifsem; unlöslich in Alkohol. Die wässerige Lösung wird

durch CO_2 nicht gefällt (Unterschied von Cholansäure). Geht beim Abdampfen mit Wasser in das Salz $Ba.C_{25}H_{36}O_7$ über. — $Pb_3(C_{25}H_{35}O_7)_2 + 4H_2O$. Gallertartiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Cu_3(C_{25}H_{35}O_7)_2 + 2CuO + 6H_2O$. Voluminöser, blauer, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Kupferacetat. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $Ag_3.C_{25}H_{35}O_7$. Dichter, faserig-amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

Monomethylester $C_{26}H_{40}O_7 = C_{25}H_{37}O_7(CH_3)$. *Bildung.* Beim Erwärmen des Trimethylesters mit Sodalösung (LATSCHINOW, *B.* 19, 1530). — $Ba.C_{26}H_{38}O_7$.

Trimethylester $C_{28}H_{44}O_7 = C_{25}H_{35}O_7(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus dem Bleisalz der Isocholansäure und CH_3J (L.). — Blättchen. Schmelzp.: 135—136°.

Triäthylester $C_{31}H_{50}O_7 = C_{25}H_{35}O_7(C_2H_5)_3$. Flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 43—50° (LATSCHINOW).

D. Säuren $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. **Limettsäure** $C_{11}H_8O_6$. *Bildung.* Bei der Oxydation des Oeles von Citrus limetta oder von Rosmarinöl mit Chromsäuregemisch (VOHL, *J.* 1853, 516). — Krystallinisch. Unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in Wasser. — $Ag_2.C_{11}H_6O_6$. Schwer löslicher Niederschlag.

2. **Säuren** $C_{12}H_{10}O_6$.

1. **Corticinsäure.** *Vorkommen.* Im Kork (SIEWERT, *J.* 1868, 805). — *Darstellung.* Man kocht Kork mit Alkohol (95%) aus und verdunstet den alkoholischen Auszug, wobei zuerst Phellylalkohol $C_{17}H_{28}O$ und dann Dekakrylsäure $C_{10}H_{18}O_2$ auskrystallisirt. Das Filtrat verdunstet man zur Trockene und entzieht dem Rückstande, durch heifses Wasser, die Corticinsäure. — Zimmtfarbenes, amorphes Pulver, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Löst sich in Alkalien mit tiefrother Farbe.

2. **Säure** $CH_3.CO.CH(CO_2H).CO.C_6H_4.CO_2H$. **Aethylester** $C_{14}H_{14}O_6 = CH_3.CO.CH.(CO_2.C_2H_5).CO.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen von Natriumacetessigsäureäthylester mit einer heifsen Lösung von Phtalsäureanhydrid in absolutem Alkohol (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 452). Man krystallisirt die gebildeten Krystalle wiederholt aus absolutem Alkohol um, löst sie dann in Wasser, säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Zerfällt oberhalb 100° in Phtalsäureanhydrid und Acetessigäther.

3. Die **Phtalylacetessigsäure** $C_{12}H_8O_5$ (S. 1247) ist als das Anhydrid einer **Säure** $CO_2H.C_6H_4.C(OH):C(CO.CH_3).CO_2H$ aufzufassen.

3. **Säuren** $C_{14}H_{14}O_6$.

1. **Catalpinsäure.** *Vorkommen.* In den unreifen Früchten von Bignonia catalpa (SARDO, *G.* 14, 133). — Krystalle. Schmelzp.: 205—207°. Fast unlöslich in CS_2, sehr wenig löslich in Wasser, wenig in $CHCl_3$, löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. — $Ba.C_{14}H_{12}O_6 + H_2O$. Glänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $Ag_2.C_{14}H_{12}O_6$. Niederschlag.

2. **Dimethyldicumarinsäure** $(OH)_2.C_6H_2[C(CH_3):CH.CO_2H]_2$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von (1 Mol.) Resorcin und (etwas über 2 Mol.) Acetesstigester in Vitriolöl (HANTZSCH, ZÜRCHER, *B.* 20, 1329). Man fällt mit Wasser, kocht das gefällte Anhydrid mit wenig Alkohol aus und krystallisirt es aus viel siedendem Alkohol um. Man löst es hierauf in Kalilauge und säuert die alkalische Lösung an. — Pulver. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Geht schon an der Luft allmählich in das Anhydrid über; bei 140° geschieht dies sofort und vollständig. — Der grünblaue Niederschlag des Kupfersalzes löst sich in heifser Essigsäure; beim Erkalten krystallisirt freie Dimethyldicumarinsäure aus.

Anhydrid (Dimethyldicumarin) $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_2\left[\begin{matrix}-C(CH_3):CH \\ -O \quad\quad CO\end{matrix}\right]_2$. Krystallpulver. Unschmelzbar (H., Z.). Fast unlöslich in heifsem Wasser, Aether, $CHCl_3$ und Benzol. Sehr schwer löslich in kochendem Benzol. Löst sich rasch in Natron, dabei in die Säure übergehend; die alkalische Lösung ist intensiv gelb, fluorescirt aber nicht.

4. **Benzylidendiacetessigsäure** $C_{15}H_{16}O_6 = C_6H_5.CH[CH(CO_2H).CO.CH_3]_2$. **Diäthylester** $C_{19}H_{24}O_6 = C_{15}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Ester $C_{15}H_{12}O_5(C_2H_5)_2$, beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Benzaldehyd und Acetessigsäureäthylester

mit Aethylamin (HANTZSCH, *B.* 18, 2583). $C_7H_6O + 2C_4H_5O_3.C_2H_5 = C_{19}H_{24}O_6 + H_2O$. — Lange Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Entwickelt beim Erhitzen CO_2 und Aethylalkohol. Giebt mit Brom ein bei 159° schmelzendes Bromderivat $C_{19}H_{23}BrO_6$.

E. Säuren $C_nH_{2n-16}O_6$.

1. Phtalylmalonsäure $C_{11}H_6O_6 = \overline{CO.C_6H_4.C}:C(CO_2H)_2$ (Ring über O). **Diäthylester** $C_{15}H_{14}O_6 = C_{11}H_4O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Entsteht, neben etwas Phtaloxydimalonsäureester $C_{14}H_4O_9(C_2H_5)_4$ und Phtalyldimalonsäureester $C_{14}H_6O_{10}(C_2H_5)_4$, aus Natriummalonsäureester und Phtalylchlorid (oder Phtalsäureanhydrid) (WISLICENUS, *A.* 242, 26). I. $\overline{CCl_2.C_6H_4.CO} + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = NaCl + \overline{CO.C_6H_4.CCl}.CH(CO_2.C_2H_5)_2$; $\overline{CO.C_6H_4.CCl}.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = \overline{CO.C_6H_4.CCl}.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$; — $\overline{CO.C_6H_4.CCl}.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 = NaCl + \overline{CO.C_6H_4.C}:C(CO_2.C_2H_5)_2$. II. $2C_6H_4(CO)_2O + 2CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = C_{11}H_4O_6(C_2H_5)_2 + C_6H_4(CO_2Na)_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Entsteht auch beim Uebergiefsen des in Aether vertheilten Natriumsalzes des Phtalyldimalonsäureesters mit Brom (W.). $Na_2.C_{14}H_4O_{10}(C_2H_5)_4 + Br_4 = C_{15}H_{14}O_6 + CBr_2(CO_2.C_2H_5)_2 + 2NaBr$. — *Darstellung.* In die Lösung von (2 Mol.) Malonsäureester in der 5—6fachen Menge absoluten Aethers trägt man (2 Atome) Natrium, als feinen Draht, ein, lässt 10 Stunden stehen und giefst dann, in 2—3 Portionen, (1 Mol.) Phtalylchlorid ein. Man löst das gefällte NaCl in Wasser, destillirt die abgehobene, ätherische Schicht und stellt den Rückstand in die Kälte. Alle 2 Tage saugt man die ausgeschiedenen Krystalle ab. Dieselben bestehen anfangs aus Phtalylmalonsäureester, später aus Phtaloxyldimalonsäureester. Im abgesogenen Oele befinden sich Malonsäureester und Phtalyldimalonsäureester. Den Phtalylmalonsäureester krystallisirt man wiederholt aus Aether um. — Kurze, diamantglänzende, trikline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 74,5°. Schmilzt man den reinen Ester auf einem Uhrglase, so erstarrt er zu einzelnen Aggregaten von der Gestalt der Seerosen oder Aktinien. 1 Thl. löst sich bei 9° in 14 Thln. und bei 35° in 1,7 Thln. Aether. Etwas leichter löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Zerfällt, bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, in Phtalsäure und Malonsäurediäthylester. Wässerige Kalilauge bewirkt, in der Hitze, Spaltung in Alkohol, Malonsäure und Phtalsäure. Kalilauge (von 10%) liefert bei 0° bis 1° das Salz $\overline{CO.C_6H_4.C}(OH).CNa(CO_2.C_2H_5)_2$, aus welchen Säuren den öligen Ester $\overline{CO.C_6H_4.C}(OH).CH(CO_2.C_2H_5)_2$ fällen, der aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in Phtalsäureanhydrid und Malonsäureester zerfällt. Phtalylmalonsäureester verbindet sich mit Natriumäthylat zu der Verbindung $C_2H_5O.C_8H_4O_2.CNa(CO_2.C_2H_5)_2$. Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des Esters mit alkoholischem NH_3, erfolgt Spaltung in Malonamid und Phtalamid. Mit Zinkstaub und Essigsäure erfolgt Reduktion zu Benzylmalonorthocarbonsäureester $C_{11}H_8O_6(C_2H_5)_2$.

2. Dioxynaphtalindicarbonsäure $C_{12}H_8O_6$. *Bildung.* Narceïnsäure $C_{15}H_{15}NO_8$ (s. Narceïn) zerfällt bei 190—200° in CO_2, Dimethylamin und Dioxynaphtalindicarbonsäure (CLAUS, MEIXNER, *J. pr.* [2] 37, 5). Man reinigt die im Rückstande befindliche Säure durch Sublimation. — Sublimirt in langen Nadeln. Schmelzp.: 162°. Schwer löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, leicht in Aether und $CHCl_3$. Wird von HJ zu Naphtalsäure $C_{12}H_8O_4$ reducirt. — $Na.C_{12}H_7O_6 + 5\frac{1}{2}H_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $Na_2.C_{12}H_6O_6 + 6H_2O$. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{12}H_6O_6 + 2H_2O$. Kleine Nadeln. — $Ag_2.C_{12}H_6O_6$. Pulveriger Niederschlag.

F. Säuren $C_nH_{2n-18}O_6$.

1. Graphitsäure $C_{11}H_4O_5$ oder $C_{11}H_4O_6$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Ceylon-Graphit mit Kaliumchlorat und Salpetersäure (BRODIE, *A.* 114, 6). Bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure unter Anwendung einer positiven Elektrode aus gereinigtem Graphit (BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* 12, 115). — *Darstellung.* Das Gemisch von 1 Thl. gepulvertem (vorher durch Säuren und Aetzkali

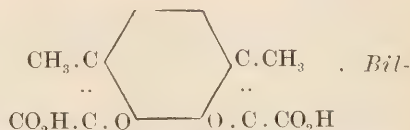
gereinigtem) Graphit und 3 Thln. $KClO_3$ wird mit höchst koncentrirter Salpetersäure übergossen und bei 60° erwärmt, so lange noch gelbe Dämpfe entweichen. Dann giefst man das Gemisch in Wasser, trocknet den gewaschenen Niederschlag bei 100° und behandelt ihn noch vier- bis fünfmal in der gleichen Weise mit $KClO_3$ und NHO_3. — Hellgelbe, glänzende Blättchen. Wenig löslich in Wasser. Bildet beim Schütteln mit verdünntem Ammoniak eine durchsichtige Gallerte, ohne sich zu lösen. Beim Schütteln mit Barytwasser hinterbleibt ein Salz $Ba(C_{11}H_3O_6)_2$, das beim Erhitzen heftig explodirt. Beim Erhitzen von Graphitsäure für sich tritt Erglühen und Gasentwickelung ein, und es hinterbleibt eine voluminöse, feine Kohle. Erhitzt man sie mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen auf 250°, so entweichen CO_2 und Wasser, und es bleibt ein Körper $C_{22}H_2O_4$ zurück, der beim Erhitzen im Stickstoffstrome auf 250° in $C_{66}H_4O_{11}$ übergeht. Schwefelammonium und Schwefelkalium wandeln sofort die Graphitsäure in einen graphitähnlichen Körper um.

Nach GOTTSCHALK (*Z.* 1865, 652) wird Graphit durch anhaltendes Behandeln mit $KClO_3$ und HNO_3 schliefslich in einen Körper $C_{11}H_4O_6$ übergeführt, der gelbe, mikroskopische Blättchen bildet und sich etwas in Wasser oder Alkohol löst. Beim Erhitzen entwickelt er CO_2 und Wasser. Beim Erhitzen mit Alkalilösung färbt er sich schwarz.

Nitrographitoïnsäure $C_{22}H_{17}(NO_2)O_{11}$. *Bildung.* Beim Erwärmen von Graphit (erhalten durch Behandeln von Spiegeleisen mit $CuSO_4$) mit Salpetersäure (SCHÜTZENBERGER, BOURGEOIS, *B.* 8, 547). — Braun, amorph. Löslich in Wasser, Salpetersäure, Alkalien und Alkohol, unlöslich in Salzlösungen.

2. Säuren $C_{14}H_{10}O_6$.

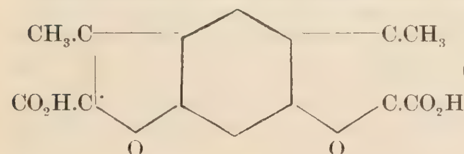
1. o-**Benzodimethyldifurfurandicarbonsäure**



. *Bildung.* Man erwärmt trockenes Dinatriumbrenzkatechin mit 2 Mol. Chloracetessigester, trägt das gewaschene Produkt in Vitriolöl ein und fällt die Lösung, nach mehrstündigem Stehen, mit Wasser (NUTH, *B.* 20, 1337). Der gefällte Ester wird durch alkoholisches Kali verseift. — Gleicht der isomeren p-Säure. — $Ba.C_{14}H_8O_6 + 2H_2O$. Pulveriger Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Kurze Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 155° (NUTH). Unlöslich in kalter Natronlauge.

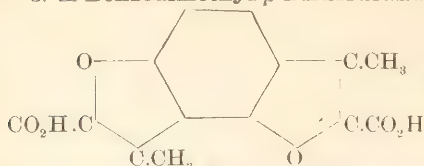
2. **m-Benzodimethyl-α-Difurfurandicarbonsäure**



(?). *Bildung.* Der Diäthylester entsteht, neben dem isomeren Ester der β-Säure, wenn man zu der Lösung von (2 Atomen) Natrium in absolutem Alkohol (1 Mol.) Resorcin hinzufügt, die Lösung verdunstet und den bei 120° (im Wasserstoffstrome) getrockneten Rückstand mit (2 Mol.) Chloracetessigsäureäthylester übergiefst (HANTZSCH, *B.* 19, 2931). $C_6H_4(ONa)_2 + 2C_4H_4ClO_3.C_2H_5 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2 + 2NaCl + 2H_2O$. Beide Ester entstehen auch beim Versetzen von m-Oxymethylcumarilsäureäthylester mit C_2H_5ONa und Chloracetessigsäureäthylester. Der Ester der α-Säure entsteht in viel kleinerer Menge, als jener der β-Säure und zwar hauptsächlich, wenn die Einwirkung von Chloracetessigester auf Natriumresorcin unter starker Erhitzung verläuft. Man erwärmt schliefslich, bis neutrale Reaktion eintritt, verdunstet dann den Alkohol, zieht den Rückstand mit Benzol aus und verdunstet die Benzollösung. Den Rückstand lässt man einige Zeit mit Vitriolöl stehen, giebt hierauf Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Hierbei wird der meiste Ester der α-Säure ausgefällt. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt der Ester der β-Säure. Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali. — Wird aus der alkalischen Lösung, durch HCl, als gelatinöse Masse gefällt. Mikroskopische Krystalle (aus Aether). Schmilzt weit oberhalb 310° unter Zersetzung. Kaum löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol. Wird durch Eisenchlorid hellbraun gefärbt.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Nadeln. Schmelzp.: 186° (HANTZSCH).

3. **m-Benzodimethyl-β-Difurfurandicarbonsäure**



(?). *Bildung.* Siehe die isomere α-Säure (HANTZSCH, *B.* 19, 2931). — Gleicht ganz der α-Säure. Das Kalisalz zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und m-Benzodimethyldifurfuran $C_{12}H_{10}O_2$.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Kugelartige Aggregate. Schmelzp.: 140—141° (H.). In Lösungsmitteln leichter löslich als der isomere Ester der α-Säure.

4. **p-Benzodimethyldifurfurancarbonsäure** $C_{14}H_{10}O_6 + H_2O = C_6H_2[O.C(C.CH_3).CO_2H]_2 + H_2O$. *Bildung.* Man erwärmt Dinatriumhydrochinon mit 2 Mol. Chloracetessigäther, trägt das erhaltene (gewaschene) Produkt in Vitriolöl ein und fällt, nach mehrstündigem Stehen durch Wasser. Man verseift den gefällten Ester durch verdünntes, alkoholisches Kali (NUTH, *B.* 20, 1336). — Gelatinöser Niederschlag, der zu einer amorphen, gelblichgrünen, unlöslichen Masse eintrocknet. Schmilzt oberhalb 360°. Das Kaliumsalz zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und p-Benzodimethylfurfuran. — Die Salze sind meist unlöslich. — $Ba.C_{14}H_8O_6 + 2H_2O$. Pulveriger Niederschlag. $Ag_2.A$. Niederschlag.

Diäthylester $C_{18}H_{18}O_6 = C_{14}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Grünlichglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 150° (NUTH). Schwer löslich in siedendem Alkohol u. s. w.; unlöslich in Alkalien.

5. **p-Diphenoldicarbonsäure** $OH.C_6H_3(CO_2H).C_6H_3(CO_2H).OH$. *Bildung.* Man schüttelt, im Autoklaven, 223 g p-Diphenolnatrium mit 200 g flüssiger Kohlensäure und erhitzt dann 9 Stunden lang auf 200° (SCHMIDT, KRETZSCHMAR, *B.* 20, 2703). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt, unter Abgabe von CO_2 bei 131°. 1 l Wasser löst bei 15° 0,052 g Säure. Fast unlöslich in Benzol und $CHCl_3$, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird, in Gegenwart von Wasser, durch $FeCl_3$ blau violett gefärbt. Das Natriumsalz wird dadurch tiefblau gefärbt, und zugleich entstehen indigoblaue Flocken.

6. **Rufohydroellagsäure** $C_{14}H_{10}O_6 + xH_2O = CH_2<\begin{matrix}C_6H(OH)_3\\C_6H(OH)_2.COH\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Glaukohydroellagsäure $C_{14}H_{10}O_7$ und anderen Körpern, beim Behandeln einer Lösung von Ellagsäure in Kalilauge mit Natriumamalgam (REMBOLD, *B.* 8, 1496; COBENZL, *M.* 1, 671). — *Darstellung.* Man säuert die alkalische Lösung an, schüttelt mit Aether aus und verdunstet den Aether. Der Rückstand, in Wasser gelöst, giebt zunächst Krystalle von Rufohydroellagsäure. — Sternförmig vereinigte Nadeln. Verliert bei 150—160° das Krystallwasser und schmilzt dann, unter Zersetzung, gegen 300°. Sublimirt unzersetzt in goldgeben Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und in heifsem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung, die auf Zusatz von Soda grün wird. Die wässerige Lösung der Säure färbt sich bald an der Luft.

Diacetylderivat (?) $C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_6$. *Darstellung.* Durch Kochen der Säure mit Acetylchlorid (REMBOLD). Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

3. Säuren $C_{16}H_{14}O_6$.

1. **Succinylfluoresceïnsäure** $O<\begin{matrix}C_6H_3(OH)\\C_6H_3(OH)\end{matrix}>C(OH).C_2H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei einstündigem Erhitzen von 20 g Resorcin mit 13 g Bernsteinsäure und 40 g Vitriolöl auf 190—195° (NENCKI, SIEBR, *J. pr.* [2] 23, 153).

Anhydrid (Succinylfluoresceïn) $C_{16}H_{12}O_5 + 3H_2O = O(C_6H_3.OH)_2.C<\begin{matrix}C_2H_4\\O\end{matrix}>CO$. *Darstellung.* Das Rohproduckt wird mit 3—5procentiger Salzsäure ausgekocht, so lange noch in den Auszügen, durch Bromwasser, ein rother Niederschlag entsteht. Alle Auszüge werden mit NH_3 genau neutralisirt und das gefällte Anhydrid aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. — Krystallinisch; wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Säuren und Alkalien, aber unlöslich in Salzlösungen. Die alkalischen Lösungen fluoresciren stark.

Tetrabromanhydrid (Succinyleosin) $C_{16}H_8Br_4O_5$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer salzsauren Lösung des Anhydrids mit Bromwasser (N., S.). — Sehr kleine, rothe Nadeln. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Zweibasische Säure; die sauren Salze — durch Abdampfen der freien Säure mit Acetaten bereitet — krystallisiren besonders leicht. Färbt ähnlich wie Eosin. — $K.C_{16}H_7Br_4O_5$. Braunrothe, glänzende, rhombische

Nadeln. — Die sauren Salze der Erden sind rothe, krystallinische Niederschläge. — Die Salze der schweren Metalle sind amorph, in Wasser unlöslich.

2. **Diphenylweinsäure** $\begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CO_2H \\ C_6H_5.C(OH).CO_2H \end{matrix}$. *Bildung.* Das Nitril dieser Säure entsteht aus Benzil und Blausäure (s. u.).

Amid $C_{16}H_{16}N_2O_4 = C_{14}H_{12}O_2(CO.NH_2)_2$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen des Nitrils mit Eisessig, der bei 0° und HBr gesättigt worden ist (BURTON, *B.* 16, 2232). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 150°, erweicht bei weiterem Erhitzen und ist bei 230° vollständig geschmolzen. Unlöslich in kaltem Wasser und Soda, löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Verbindet sich mit HBr, aber nicht mit HCl. Wird von Alkalien zersetzt. — $C_{16}H_{16}N_2O_4$.HBr. Monokline Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 185°.

Nitril (Benzilhydrocyanid) $C_{16}H_{12}N_2O_2 = \begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CN \\ C_6H_5.C(OH).CN \end{matrix}$. *Bildung.* Man versetzt eine Lösung von Benzil in siedendem Alkohol mit fast wasserfreier Blausäure (ZININ, *A.* 34, 189). — *Darstellung.* Man übergießt KCN mit einer ätherischen Benzillösung und lässt, unter guter Kühlung, (2 Mol.) konc. HCl zutröpfeln. Dann fügt man Wasser hinzu, schüttelt um, verdunstet die abgehobene Aetherlösung und kocht den Rückstand wiederholt mit Benzol aus (JACOBY, *B.* 19, 1519). — Große, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 132° (JACOBY), dabei in Benzil und HCN zerfallend. Unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Aether und Ligroïn. Wird durch Alkohol, schon in der Kälte, in HCN und Benzil gespalten. Auch beim Erhitzen mit HCl oder NH_3 wird Benzil zurück gebildet. Mit HBr, gelöst in Eisessig, entsteht Diphenylweinsäureamid. Alkoholische Silberlösung bildet AgCN und Benzil.

Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O$. *Bildung.* Bei mehrwöchentlichem Stehen einer mit viel wasserfreier Blausäure vermischten und dann mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Benzil in Alkohol von 96% (JAPP, MILLER, *B.* 16, 2416). — Feine, hellgelbe Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 196°. Indifferent.

3. **p-Hydrobenzoïndicarbonsäure** $CO_2H[1].C_6H_4.CH(OH)[4].CH(OH)[4].C_6H_4.CO_2H[1]$. *Bildung.* Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Benzoïndicarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ mit Natriumamalgam (OPPENHEIMER, *B.* 19, 1817). — Ziemlich löslich in Wasser. Unschmelzbar. Nicht sublimirbar. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Zerfällt, beim Erhitzen mit HJ auf 140°, in CO_2 und Dibenzyl.

4. **Dioxydibenzyl-Di-o-Carbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH(OH).C_6H_4.CO_2H$. Existirt nicht im freien Zustande. Das S. 1159 beschriebene Hydrodiphtalyl $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}\right\rangle O \cdot O\left\langle\begin{matrix}CO\\CH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ ist als das Anhydrid dieser Säure zu betrachten. Durch Erwärmen mit Kalilauge liefert es ein Salz $K_2.C_{16}H_{12}O_6$, aus welchem Essigsäure das Anhydrid $C_{16}H_{12}O_5$ fällt. Salzsäure fällt aber daraus Hydrodiphtalyl, neben einem anderen, in Soda löslichen Körper. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag.

Anhydrid $C_{16}H_{12}O_5 = CO_2H.C_6H_4.\overset{\frown O \frown}{CH.CH}.C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Siehe die Säure (HASSELBACH, *A.* 243, 267). — Krystallinisch. Zerfällt bei etwa 190° in Hydrodiphtalyl und Wasser; auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Hydrodiphtalyl.

4. Säuren $C_{18}H_{18}O_6$.

1. **α-Hydrocumarinsäure.** *Bildung.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine heiße Lösung von Cumarin in starkem Alkohol scheidet sich hydrocumarinsaures Natrium aus (ZWENGER, *A. Spl.* 8, 32). $2C_9H_6O_2 + 2H_2O + H_2 = C_{18}H_{18}O_6$. — Feine Nadeln oder körnige Krystalle (aus Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol. Geht, beim Erwärmen auf 100° und beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, in ihr Anhydrid über. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Beim Schmelzen mit Kali wird Salicylsäure gebildet. Die Salze entwickeln leicht, bei vorsichtigem Erhitzen, Hydrocumarinsäureanhydrid. — Zweibasische Säure. — $Na_2.C_{18}H_{16}O_6 + 10H_2O$. Tafelartige Prismen, leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. — $Ca.\bar{A} + 2H_2O$ (DYSON, *Soc.* 51, 71). — $Pb.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag; wird beim Erwärmen rasch krystallinisch. — $Cu.\bar{A} + 2H_2O$. Hellgrüner Niederschlag. — $Ag_2.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag, wird beim Erwärmen krystallinisch.

Anhydrid $C_{18}H_{16}O_5$. Kann durch Behandeln von Cumarin mit Natriumamalgam erhalten werden. Lässt sich am bequemsten darstellen durch Schmelzen von Hydrocumarinsäure (ZWENGER). — Nadeln. Schmelzp.: 222°. Nicht destillirbar. Nur spurenweise löslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in $CHCl_3$. Löst sich unzersetzt in Ammoniak.

Wird von wässerigem Kali langsam angegriffen, wird aber von alkalischem Kali rasch in Hydrocumarinsäure übergeführt.

2. β-**Hydrocumarinsäure** (Dihydrocumarinsäure) $OH.C_6H_4.CH_2.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Bei mehrtägigem Behandeln einer Lösung von Hydrodicumarinsäure $C_{18}H_{14}O_5$ (s. S. 1287) in Soda mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade (DYSON, *Soc.* 51, 68). Man hält diese Lösung möglichst neutral, fällt dann mit HCl und stellt aus der freien Säure das Calciumsalz dar. — Krystalle (aus verdünnter Essigsäure. Geht oberhalb 160°, ohne zu schmelzen, in das Anhydrid über. Unlöslich in $CHCl_3$. In Wasser leichter löslich als α-Hydrocumarinsäure. — Das Natriumsalz löst sich in Alkohol. — $Ca.C_{18}H_{16}O_6 + 6H_2O$. Nadeln. — $Ag_2.\bar{A}$. Voluminöser Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird.

Anhydrid (Dihydrocumarin) $C_{18}H_{14}O_4$. *Bildung.* Beim Schmelzen von β-Hydrocumarinsäure (DYSON, *Soc.* 51, 70). — Nadeln. Schmelzp.: 222—224°. Sublimirt nicht unzersetzt. Wird durch Kochen mit Wasser oder Soda nicht verändert. Löst sich langsam in kochender Natronlauge, dabei in Hydrocumarinsäure übergehend. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Salicylsäure.

3. o-**Aethylenbenzhydrylcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Die freie Säure existirt nicht, da sie sofort in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt. Dieses bildet sich beim Behandeln von o-Aethylendibezoylcarbonsäure $C_{18}H_{14}O_6$ mit Natriumamalgam (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2209).

Anhydrid $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4\left\langle{CH-CH_2.CH_2-CH \atop CO>O \quad O<CO}\right\rangle C_6H_4$. Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 208—210° (G., M.). Unlöslich in Wasser und Ammoniak, schwer löslich in kochendem Alkohol. Löst sich bei längerem Kochen mit Kalilauge, dabei in die Säure $C_{18}H_{18}O_6$ übergehend. Aus der alkalischen Lösung fällen Säuren wieder das Anhydrid $C_{18}H_{14}O_4$.

G. Säuren $C_nH_{2n-20}O_6$.

1. **Diphenyltricarbonsäure** $C_{15}H_{10}O_6 = C_6H_5.C_6H_2(CO_2H)_3$ ($C_6 : CO_2H : CO_2H : CO_2H$ = 1 : 2 : 3 : 6). *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Diphenylenketondicarbonsäure $CO\left\langle{C_6H_4 \atop C_6H_2(CO_2H)_2}\right.$ mit 6—7 Thln. KHO und einigen Tropfen Wasser bei möglichst niederer Temperatur (BAMBERGER, HOOKER, *A.* 229, 159). $C_{15}H_8O_5 + H_2O = C_{15}H_{10}O_6$. Man fällt mit HCl, löst den Niederschlag in Barytwasser und fällt die Lösung erst mit CO_2 und dann mit HCl. Entsteht auch beim Schmelzen von Oxyisopropyldiphenylenketondicarbonsäure mit Kali (BAMBERGER, HOOKER). $CO\left\langle{C_6H_4 \atop C_6H_2(C_3H_7O).CO_2H}\right. + O_8 = C_{15}H_{10}O_6 + 2CO_2 + 2H_2O$. — Krystallpulver. Wird bei 270° nicht verändert. Schwer löslich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und besonders in Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Diphenyl. — $Ag_3.C_{15}H_{17}O_6$. Niederschlag, bläht sich beim Erhitzen stark auf.

2. Säuren $C_{16}H_{12}O_6$.

1. **Maleïnfluoresceïnsäure** $= O\left\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\right\rangle C(OH).C_2H_2.CO_2H$ (?). *Bildung.* Ein Anhydrid (Maleïnfluoresceïn) dieser Säure $C_{16}H_{10}O_5 + H_2O$ entsteht bei 2stündigem Erhitzen von (1 Mol.) Maleïnsäureanhydrid mit (2 Mol.) Resorcin auf 150° (LUNGE, BURCKHARDT, *B.* 17, 1598). — Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 240°, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, besser in Alkohol u. s. w. Die alkoholische Lösung ist gelbröthlich und fluorescirt grünlich. Durch Bleizucker erhält man einen rothbraunen Niederschlag $C_{16}H_8O_5.Pb$.

Dimethyläthersäure $C_{18}H_{16}O_6 = (CH_3O)_2.C_{16}H_{10}O_4$. *Bildung.* Aus dem Anhydrid $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$ mit Kali, CH_3J und Holzgeist (BURCKHARDT, *B.* 18, 2864) — Rothe Nädelchen.

Diacetylderivat $C_{20}H_{16}O_8 = C_{16}H_{10}O_4(C_2H_3O_2)_2$. *Bildung.* Beim Erwärmen einer Eisessiglösung des Anhydrides mit Acetylchlorid (BURCKHARDT, *B.* 18, 2865). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 157°. Unlöslich in Wasser, $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Alkohol.

2. p-**Benzoïndicarbonsäure** $CO_2H[1].C_6H_4.CO[4].CH(OH)[4].C_6H_4.CO_2H[1]$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kalten, alkalischen Lösung von p-Benzoïndialdehyd $COH.C_6H_4.CO$.

$CH(OH).C_6H_4.CHO$ mit der theoretischen Menge $KMnO_4$ (OPPENHEIMER, *B.* 19, 1816). Man fällt die filtrirte Lösung durch HCl. — Kurze, verfilzte Nädelchen (aus heifsem Wasser). Unschmelzbar. Sublimirbar. Wird von Natriumamalgam in eine Säure $C_{16}H_{14}O_6$ umgewandelt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. — $Ag_2.C_{16}H_{10}O_6$.

Der Dimethylester schmilzt bei 126° (O.).

3. **Diphenylmethantricarbonsäure** $(CO_2H.C_6H_4)_2.CH.CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Bei 8–10stündigem Erhitzen auf 170° des Anhydrides der Benzhydroltricarbonsäure $C_{16}H_{12}O_7$ mit (2/3 Atom) rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (von 50 %) (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 235). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter beginnender Zersetzung bei 218 bis 220°. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 0,095 Thle. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4. Wandelt sich durch Erhitzen für sich auf 250—270° oder mit Vitriolöl auf 100° in den Körper $C_{16}H_8O_4$ um.

Trimethylester $C_{19}H_{18}O_6 = C_{16}H_9O_6(CH_3)_3$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (GRAEBE, JUILLARD). — Schmelzp.: 145°.

Verbindung $C_{16}H_8O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Diphenylmethantricarbonsäure für sich auf 250—270° oder beim Erwärmen mit Vitriolöl auf 100° oder Kochen mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, JUILLARD, *A.* 242, 237). — Rothe Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 260—261°. Löslich in warmer Natronlauge.

4. **Säure** $\begin{matrix} C_6H_4.C(OH).CO_2H \\ \vdots \\ C_6H_4.C(OH).CO_2H \end{matrix}$ s. Phenanthrenchinonhydrocyanid.

5. **Säure** $CO_2H.C_6H_4.C(OH):C(OH).C_6H_4.CO_2H$. Das S. 1158 beschriebene Diphtalyl $C_{16}H_8O_4$ ist als Anhydrid einer Säure $C_{16}H_{12}O_6$ aufzufassen.

3. Diphenyläthantricarbonsäure $C_{17}H_{14}O_6 = (CO_2H.C_6H_4)_2.C(CH_3).CO_2H$. *Bildung.* Beim Versetzen einer kochenden, wässerigen Lösung von ditolylpropionsaurem Natrium $C_{17}H_{17}O_2.Na$ mit Chamäleonlösung (HAISS, *B.* 15, 1479). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 253—255°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heifsem Alkohol, Aether und CS_2. Zerfällt, bei 280°, in CO_2 und Diphenyläthandicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4$. — Das neutrale Baryumsalz löst sich nur wenig in kochendem Wasser; das saure Salz ist ein krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen verschwindet. — $Ag_2.C_{17}H_{12}O_6$. Niederschlag, leicht löslich in heifsem Wasser. — $Ag_3.C_{17}H_{11}O_6$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in kochendem Wasser.

4. Säure $OH.C_6H_4.CH:C(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.C_6H_4.OH$. *Bildung.* Nicht im freien Zustande bekannt. Ihr Anhydrid $C_{18}H_{14}O_5$ entsteht durch Auflösen von Dicumarin $C_{18}H_{10}O_4$ (S. 1255) in koncentrirter, heifser Natronlauge, Verdünnen der Lösung mit Wasser und Eintragen von Natriumamalgam, bis ein durch HCl in der Lösung bewirkter Niederschlag sich völlig in Soda löst (DYSON, *Soc.* 51, 64). Man hält die Lösung, während der Reduktion, durch HCl neutral. Dann übersättigt man mit HCl, löst den Niederschlag in Baryt, entfernt den Ueberschuss an Baryt durch CO_2, verdunstet zur Krystallisation und zerlegt das Baryumsalz durch HCl. Hierbei fällt das Anhydrid aus.

Anhydrid (Hydrodicumarinsäure) $C_{18}H_{14}O_5$. Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol; schwer löslich in kochendem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Geht bei 130° in das Anhydrid $C_{18}H_{12}O_4$ über. Wird von Natriumamalgam in Dihydrocumarinsäure $C_{18}H_{18}O_6$ umgewandelt. Brom erzeugt Bromhydrodicumarin. — Einbasische Säure. — $Ba(C_{18}H_{13}O_5)_2 + xH_2O$. Krystalle, die rasch verwittern. Wenig löslich in kaltem Wasser. — Ag.A. Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird. Fast unlöslich in Wasser.

Anhydrid (Hydrodicumarin) $C_{18}H_{12}O_4$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Hydrodicumarinsäure (DYSON, *Soc.* 51, 66). Man wäscht die Schmelze mit Alkohol und krystallisirt das Ungelöste aus $CHCl_3$ um. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 256°. Sublimirt nicht unzersetzt in Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verändert sich nicht beim Kochen mit Wasser, Soda oder mit verdünnter Natronlauge, geht aber beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge in Hydrodicumarsäure über.

Bromhydrodicumarin $C_{18}H_{11}BrO_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Hydrodicumarinsäure in $CHCl_3$ (DYSON, *Soc.* 51, 67). — Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in $CHCl_3$.

H. Säuren $C_nH_{2n-22}O_6$.

1. Säuren $C_{15}H_8O_6$.

1. **Alizarincarbonsäure** $(OH)_2.C_6H_2.C_2O_2.C_6H_3.CO_2H$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Anthrachinoncarbonsäure $C_{15}H_8O_4$ mit Schwefelsäure und Schmelzen der gebildeten

Sulfonsäure mit Natron (HAMMERSCHLAG, *B.* 11, 86). $C_{15}H_7O_4(SO_3H) + 3NaOH = C_{15}H_7O_6Na + Na_2SO_3 + H_2O + H_2$. — Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 305°. Sublimirt in kleinen, rothen Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Alkohol; in allen übrigen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Leicht löslich in Natriumacetat. Zerfällt, beim Sublimiren über erhitzten Asbest, in CO_2 und Alizarin. Wird von Salpetersäure zu Trimellithsäure oxydirt. — $Ba_3(C_{15}H_5O_6)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen einer Lösung der Säure in Natronlauge mit $BaCl_2$, bei Siedehitze. — Blauer Niederschlag.

2. **Purpuroxanthincarbonsäure** (Munjistin) $C_{14}H_5(OH)_2O_2.CO_2H$. *Vorkommen.* Im indischen Krapp (von Rubia munjista) (STENHOUSE, *A.* 130, 325); im käuflichen Purpurin (aus Krapp) (SCHUNCK, ROEMER, *B.* 10, 171, 790; vgl. ROSENSTIEHL, *Bl.* 28, 219, 407). — *Darstellung.* Man suspendirt Rohpurpurin in Eisessig, giebt einige Tropfen rauchender Salpetersäure hinzu und kocht, wobei Lösung erfolgt. Die erkaltete Lösung wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag wiederholt aus $CHCl_3$ umkrystallisirt (PLATH, *B.* 10, 616). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wasserhaltigen, goldglänzenden Nadeln, aus Eisessig in wasserfreien, goldgelben Blättchen. Schmilzt bei 231° und zerfällt bei 232–233° in CO_2 und Purpuroxanthin $C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Wenig löslich in kaltem Wasser, aber ziemlich leicht in kochendem; löslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol; leicht löslich in kochendem Eisessig und in kochendem, wasserhaltigem Alkohol. Löslich in Vitriolöl mit intensiv gelber, in Alkalien mit rother Farbe. Löst sich in kochender Alaunlösung. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in CO_2 und Purpuroxanthin. Färbt mit Thonerde gebeizte Zeuge orangefarben, mit Eisensalzen gebeizte Zeuge braun; die Färbungen sind seifenunecht. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Oxalsäure und Phtalsäure. Das Calcium- und Baryumsalz sind roth und unlöslich in Wasser. — $Pb.C_{15}H_6O_6$. Orangegelber Niederschlag, unlöslich in Alkohol (STENHOUSE).

2. Säuren $C_{16}H_{10}O_6$.

1. **o-Dioxyanthracumarinsäure** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(CH.CO_2H)\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H(OH)_3$ (C : CO : OH : OH : OH = 1′ : 4′ : 1″ : 2″ : 3″). **Anhydrid** (o-Dioxyanthracumarin, Styrogallol). *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen auf 45–55° eines Gemisches aus 10 Thln. Zimmtsäure, 17 Thln. Gallussäure und 150 Thln. Vitriolöl (JACOBSEN, JULIUS, *B.* 20, 2588). — Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 350°. Sublimirt fast unzersetzt in großen, gelben, glänzenden Nadeln. Schwer löslich in kochendem Alkohol, Eisessig und Anilin, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkalien mit grüner Farbe, die beim Erwärmen schließlich roth wird. Wird von verdünnter HNO_3 zu Phtalsäure oxydirt. Liefert ein Diacetylderivat. — Färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Nitroalizarin.

Diacetylderivat $C_{20}H_{12}O_7 = C_{16}H_6(C_2H_3O)_2O_5$. *Bildung.* Beim Kochen des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KOSTANECKI, *B.* 20, 3143). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 260°.

2. **Diphtalylsäure** $CO_2H.C_6H_4(CO.CO).C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Durch Oxydation von Diphtalyl $C_{16}H_8O_4$ (S. 1158) oder der Diphtalylaldehydsäure $C_{16}H_{10}O_5$ (ADOR, *A.* 164, 236). Bei der Oxydation von $\alpha\alpha$-Dinaphtyl-β-Dichinon $C_{20}H_{10}O_4$ (KORN, *B.* 17, 3021) und von o-Dibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4$ (DOBREW, *A.* 239, 98) mit $KMnO_4$. Diphtalylbromid wird von alkoholischem Kali glatt in KBr und Diphtalylsäure zerlegt (GRÄBE, SCHMALZIGAUG, *A.* 228, 132). Diphtalyllaktonsäure $C_{16}H_{10}O_5$ wird durch $KMnO_4$ oder Chlor quantitativ zu Diphtalylsäure oxydirt (GRÄBE, SCHMALZIGAUG). — *Darstellung.* Man erwärmt 35 g Diphtalyl mit 80 g Alkohol (von 95%), gießt 50 g Kalilauge (mit 33% KOH) hinzu, verdünnt die klare Lösung mit 400 ccm Wasser, giebt 50 ccm derselben Kalilauge hinzu und lässt zu der mäßig warmen Lösung, unter Schütteln, 21,2—21,5 g Brom fließen, bis die Lösung sich entfärbt. Dann fällt man mit HCl (GRÄBE, JUILLARD, *A.* 242, 221). Statt Brom kann man Chlor einleiten oder mit $KMnO_4$ ($^2/_3$ Mol.) versetzen. Oder: man reducirt 100 g Phtalsäureanhydrid mit 400 g Eisessig, 100 g Essigsäureanhydrid und 150 g Zinkstaub und behandelt das hierbei gebildete Gemisch von Diphtalyl und Hydrodiphtalyl mit Kalilauge und Brom ($1^1/_4$ Mol.). Die bei der Reduktion gleichzeitig entstandene Hydrodiphtalyllaktonsäure wird für sich in Soda gelöst und 2—3 Stunden lang mit 2 Mol. $KMnO_4$ erwärmt (GRÄBE, JUILLARD). — Mikroskopische Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.: 270—272° (GR., J.). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich in $CHCl_3$, CS_2. Löslich in Phenol. Entwickelt beim Erhitzen Diphtalyl und Phtalsäureanhydrid; geht beim Kochen mit koncentrirten Alkalien in Phtalsäure über. Wird von HJ (und Phosphor) zu o-Dibenzyldicarbonsäure $C_{16}H_{14}O_4$ und etwas Diphtalyl reducirt. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Anhydrid $C_{16}H_8O_5$. Verbindet sich mit Hydroxylamin bei 180° zu dem Körper $C_{16}H_8N_2O_4$. Beim

Stehen einer, mit Alkohol oder Aether versetzten Lösung von diphtalylsaurem Ammoniak an der Sonne, entsteht Diphtalyllaktonsäure. Bei kurzem Erhitzen von Diphtalylsäure mit verdünnter Natronlauge auf 110—115° entsteht Benzhydroltricarbonsäure $C_{16}H_{12}O_7$, während mit koncentrirter Kalilauge bei 125° Benzhydroldicarbonsäure $C_{15}H_{12}O_5$ gebildet wird. — $Ba.C_{16}H_8O_6 + 2H_2O$. Kleine Blättchen. — $Ag_2.C_{16}H_8O_6$. Kleine Nadeln (aus heifsem Wasser).

Ester: GRÄBE, JUILLARD, *A.* 242, 224.

Dimethylester $C_{18}H_{14}O_6 = C_{16}H_8O_6(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Citronengelbe Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 191—192°.

Dimethylderivat $C_{18}H_{14}O_6$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in ein erwärmtes Gemisch aus Diphtalylsäure und Holzgeist (GRÄBE, JUILLARD). — Krystallinisch. Schmelzp.: 275—276°. Ziemlich schwer löslich in Holzgeist, Benzol und CS_2. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl auf 140—150°, in CH_3Cl und Diphtalylsäure. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Holzgeist auf 200°, theilweise in den Dimethylester (Schmelzp.: 191°) um.

Aethylderivat $C_{18}H_{14}O_6 = C_{16}H_9O_6.C_2H_5$. *Bildung.* Beim Einleiten von HCl in ein erwärmtes Gemisch aus Diphtalylsäure und (50 Thle.) Alkohol (GRÄBE, JUILLARD). — Tafeln (aus Alkohol + $CHCl_3$). Schmelzp.: 174°. Löslich in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Unlöslich in kalter Sodalösung und in verdünnter Natronlauge. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder beim Erhitzen mit HCl auf 140° entsteht Diphtalylsäure.

Diäthylester $C_{20}H_{18}O_6 = C_{16}H_8O_6(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J oder aus der freien Säure und absolutem Alkohol bei 200°. — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.: 154—155°.

Anhydrid $C_{16}H_8O_5$. *Bildung.* Bei 7—8 stündigem Erhitzen auf 200° von 1 Thl. Diphtalylsäure mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid (GRÄBE, JUILLARD, *A.* 242, 229). — Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 164,5—165°. Leicht löslich in $CHCl_3$, sehr leicht in heifsem Eisessig. Wandelt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in Diphtalylsäure um. Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf dem Wasserbade entsteht ein Körper $C_{18}H_{13}NO_5$, während beim Erhitzen des Gemisches im Rohr ein Körper $C_{16}H_8N_2O_4$ resultirt.

Verbindung $C_{18}H_{13}NO_5 = CO_2.C_6H_4.C.CO.C_6H_4.CO_2.C_2H_5$ (?) [—N— bridging CO_2 and C]. *Bildung.* Beim Erwärmen von Diphtalylsäure mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf dem Wasserbade (GRÄBE, JUILLARD, *A.* 242, 231). — Längliche Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 150—152°. Löst sich in Alkalien erst beim Erwärmen.

Verbindung $C_{16}H_8N_2O_4 = CO_2.C_6H_4.C.C.C_6H_4.CO_2$ [—N— bridging CO_2 and C, on each side]. *Bildung.* Aus Diphtalylsäure, salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol bei 180—190° oder leichter aus dem Anhydrid $C_{16}H_8O_5$, 2 Mol. $NH_3O.HCl$ und Alkohol, im Rohr, bei 100° (GRÄBE, JUILLARD). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 285—286°. Kaum löslich in Wasser, Alkohol und $CHCl_3$. Unzersetzt löslich in Natronlauge.

3. Dibenzoylmalonsäure $C_{17}H_{12}O_6$.

Di-o-Nitrodibenzoylmalonsäureäthylester $C_{21}H_{18}N_2O_{10} = [C_6H_4(NO_2).CO]_2.C(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Mononatriummalonsäureester oder besser Dinatriummalonsäureester und o-Nitrobenzoylchlorid (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2789). $2NaCH(CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_7H_4(NO_2)O.Cl = 2NaCl + C_{21}H_{18}N_2O_{10} + CH_2(CO_2.CO_2H_5)_2$. — Rautenförmige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Wird durch Natriumäthylat in Natriumnitrobenzoylmalonsäureester und o-Nitrobenzoësäureester zerlegt. Mit alkoholischem Ammoniak entstehen o-Nitrobenzamid, Malonsäureester und Malonamid. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

4. Säuren $C_{18}H_{14}O_6$.

1. **o-Aethylendibenzoylcarbonsäure** $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Aethindiphtalid $C_{18}H_{10}O_4$ (s. u.) mit verdünnter Kalilauge auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1561). — Dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 165,5—166,5° (G., M.); 172° (ROSER, *B.* 18, 3116). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die Anhydride $C_{18}H_{12}O_5$ über. Beim Lösen in (15 Thln.) Vitriolöl entsteht Aethindiphtalid. Beim Erhitzen mit wässeriger Salzsäure entsteht das β-Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$, neben wenig Aethindiphtalid. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Aethylenbenzylcarbonsäure $C_{18}H_{18}O_4$ reducirt. Mit Natriumamalgam erhält man das Anhydrid der Aethylenbenzhydrylcarbonsäure $C_{18}H_{16}O_5$. Liefert mit alkoholischem NH_3 Pyrroldibenzoësäure $NH:C_4H_2(C_6H_4.CO_2H)_2$. Ebenso wirken primäre Basen (aber nicht schwache Basen wie Nitranilin). Sekundäre Basen sind ohne Einwirkung. Mit Hydroxylamin entsteht die

Verbindung $C_{18}H_{14}N_2O_4$ (s. u.). — Das Blei- und Kupfersalz werden durch Fällung erhalten. — $Ag_2.C_{18}H_{12}O_6$. Kleine Blättchen, wenig löslich in heifsem Wasser.

α-Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO.CH_2.CH_2.CO\\CO\,.\,-O\quad\;\; CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (?). *Bildung.* Durch Erhitzen der Säure (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2207). Entsteht, neben Aethindiphtalid, beim Erhitzen von o-Aethylendibenzoylcarbonsäure mit 10 Thln. rauchender Salzsäure auf 100° (ROSER, *B.* 17, 2622). — Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.: 228 bis 230°. Sublimirbar. Unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol, ziemlich leicht löslich in heifsem Alkohol. Wird von Ammoniak nicht verändert, geht aber beim Erhitzen mit Kalilauge allmählich in Aethylendibenzoylcarbonsäure über. Geht durch Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr, in Aethindiphtalid über.

β-Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. o-Aethylendibenzoylcarbonsäure mit 10 Thln. Salzsäure, im Rohr, auf 100° (ROSER, *B.* 18, 3116). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 200—202°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol. Löst sich in Alkalien erst beim Kochen, dabei in o-Aethylendibenzoylcarbonsäure übergehend.

Aethindiphtalid $C_{18}H_{10}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C\quad CH.CH\quad C\\CO>O\qquad O<CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Bei $1\frac{1}{2}$—2stündigem gelinden Erhitzen von 100 g Phtalsäureanhydrid mit 100 g Bernsteinsäure und 33 g Natriumacetat auf 210—220° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1559; 19, 837). $2C_8H_4O_3 + C_4H_6O_4 = C_{18}H_{10}O_4 + 2CO_2 + 2H_2O$. Beim Auflösen von o-Aethylendibenzoylcarbonsäure in 15 Thln. Vitriolöl (ROSER, *B.* 17, 2620); s. auch das α-Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$. — Lange, gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 350°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in heifsem Eisessig, leichter in heifsem Nitrobenzol oder Anilin. Nimmt direkt 2 Mol. NO_2 auf.

Dinitrür $C_{16}H_{10}N_2O_8 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C(NO_2).CH(NO_2).CH:C\\CO>O\qquad\qquad O<CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$. *Bildung.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine heifse Lösung von 1 Thl. Aethindiphtalid in 10 Thln. Eisessig (GABRIEL, *B.* 19, 837). Man lässt erkalten und filtrirt das gefällte Dinitrür ab. Aus dem Filtrate wird, durch Alkohol, Nitroäthindiphtalid gefällt. — Feine Nadeln. Zersetzt sich bei 160°. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heifsem Nitrobenzol. Liefert, beim Kochen mit Eisessig, Nitroäthindiphtalid.

Nitroäthindiphtalid $C_{16}H_9NO_6 = C_{16}H_9(NO_2)O_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Aethindiphtaliddinitrür mit Eisessig (GABRIEL, *B.* 19, 838). $C_{16}H_{10}(NO_2)_2O_4 = C_{16}H_9NO_6 + HNO_2$. — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt gegen 240° unter Schäumen. Schwer löslich in siedendem Eisessig, sehr schwer in heifsem Alkohol, Aether, CS_2 und $CHCl_3$, leicht in heifsem Nitrobenzol.

Isoäthindiphtalid $C_{18}H_{10}O_4$. *Bildung.* Entsteht in kleiner Menge, neben Aethindiphtalid und dem Anhydrid einer Säure $C_{11}H_{10}O_5$, bei einstündigem Erhitzen von 3 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Bernsteinsäure und 1 Thl. Natriumacetat (ROSER, *B.* 17, 2774). Man kocht das Produkt erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus und löst den Rückstand in kochendem Nitrobenzol. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Aethindiphtalid, das man abfiltrirt, so lange die Lösung noch warm ist. Die aus dem Filtrat sich ausscheidenden Krystalle löst man in kochendem Anilin, dann krystallisirt, beim Erkalten, Isoäthindiphtalid aus. — Rothe Nadeln mit grünem Flächenglanz. Schmilzt nicht bei 280°. Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in kochendem Nitrobenzol und Anilin, weniger leicht in Eisessig. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid nicht verändert. Löst sich langsam beim Kochen mit Kalilauge unter violetter Färbung.

Verbindung $C_{18}H_{12}N_2O_4 = C_2H_4\left(-C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\N\,.\,O\end{matrix}\right\rangle CO\right)_2$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von 2 g Aethylendibenzoylcarbonsäure mit 1,3 g $NH_3O.HCl$, 10 ccm Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure (BAUMANN, *B.* 20, 1492). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt gegen 270° unter Bräunung. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Nitrobenzol. Unlöslich in wässeriger Natronlauge.

Dibromäthylendibenzoylcarbonsäure $C_{18}H_{12}Br_2O_6$. *Darstellung.* Durch Versetzen der in Aether suspendirten Säure $C_{18}H_{14}O_6$ mit Brom (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 2209). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 270—272°. Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem Alkohol.

Dibromanhydrid (?) $C_{18}H_{10}Br_2O_5 = CO_2H.C_6H_4.CO.CBr_2.CH\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ (?). *Darstellung.* Durch Erhitzen von Aethindiphtalid mit Brom und 20procentiger Essigsäure auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1561). — Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzp.: 285

bis 287°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Wird beim Erwärmen mit Alkalien zersetzt.

2. **Dibenzoylbernsteinsäure** $\begin{array}{l}C_6H_5.CO.CH.CO_2H\\C_6H_5.CO.CH.CO_2H\end{array}$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht beim allmählichen Eintragen von 2,8 g Jod in, mit absolutem Aether angeriebenen, Natriumbenzoylessigester (4,7 g) (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 60). $2C_7H_5O.CHNa.CO_2.C_2H_5 + J_2 = C_{18}H_{12}O_6(C_2H_5)_2 + 2NaJ$. — $Ca.C_{14}H_{10}O_6$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. — $Ag_2.C_{14}H_{10}O_6$. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester $C_{22}H_{22}O_6 = C_{18}H_{12}O_6(C_2H_5)_2$. Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—130° (PERKIN, *Soc.* 47, 264). Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit verdünnter H_2SO_4, in Alkohol und das erste Anhydrid $C_{18}H_{12}O_5$. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen olivengrün und dann bläulichroth. — $Na_2.C_{22}H_{20}O_6$. Fällt aus beim Vermischen einer ätherischen Lösung des Aethylesters mit Natriumäthylat (PERKIN, *Soc.* 47, 264). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

Erstes Anhydrid (Diphenylfurfurandicarbonsäure) $C_{18}H_{12}O_5 = \begin{array}{l}C_6H_5.C.O.C.C_6H_5\\CO_2H.\ddot{C}-\ddot{C}.CO_2H\end{array}$. *Bildung.* Bei 24stündigem Kochen von Dibenzoylbernsteinsäurediäthylester mit 30procentiger Schwefelsäure (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 61; PERKIN, *Soc.* 47, 266; PERKIN, CALMAN, *Soc.* 49, 168). Der erhaltene Niederschlag wird mit Soda behandelt, die Lösung mit verdünnter H_2SO_4 gefällt und der Niederschlag aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. — Nadeln (aus Essigsäure von 70%). Schmelzp.: 238°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Eisessig. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, das Anhydrid $C_{18}H_{10}O_4$. Liefert mit Alkalien sofort Salze $Me_2.C_{18}H_{12}O_6$ der Dibenzoylbernsteinsäure. Die Lösung in Vitriolöl wird beim Erwärmen blau. Liefert, beim Glühen mit Natronkalk, Acetophenon. — $Ag_2.\bar{A}$. Niederschlag (P., C.).

Anhydrid $C_{18}H_{10}O_4 = \begin{array}{c}C_6H_5.C.O.C.C_6H_5\\CO.\ddot{C}-\ddot{C}.CO\\\llcorner\!-\!-\,O\,-\!-\!\lrcorner\end{array}$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von Diphenylfurfurandicarbonsäure $C_{18}H_{12}O_5$ mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BAEYER, PERKIN; PERKIN, *Soc.* 47, 269). — Silberglänzende Blättchen (aus heifser Essigsäure). Schmilzt unter Zersetzung bei 254—255°. Schwer löslich in CS_2, Aether und in heifsem Alkohol mit violetter Fluorescenz, leicht in heifsem Benzol und in $CHCl_3$. Wird von NH_3 und Alkalicarbonaten nicht angegriffen. Geht beim Kochen mit alkoholischem Kali in Dibenzoylbernsteinsäure über.

Di-p-Nitrodibenzoylbernsteinsäure $C_{18}H_{12}N_2O_{10} = CO_2H.CH[CO.C_6H_4(NO_2)].CH[CO.C_6H_4(NO_2)].CO_2H$. **Diäthylester** $C_{22}H_{20}N_2O_{10} = C_{18}H_{10}N_2O_{10}(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen der trockenen Natriumverbindung des p-Nitrobenzoylessigsäureäthylesters $C_6H_4(NO_2).CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ mit der Lösung von (1 Atom) Jod in reinem Aether (PERKIN, BELLENOT, *Soc.* 49, 452). — Diamantglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 180°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

3. **Dicumarinsäure** $OH.C_6H_4.CH:C(CO_2H).C.C(CO_2H):CH.C_6H_4.OH$. Vielleicht ist die S. 1255 beschriebene Dicumarinsäure $C_{18}H_{12}O_5$ als das Anhydrid einer Säure $C_{18}H_{14}O_6$ aufzufassen.

4. Die **Pulvinsäure** $C_{18}H_{12}O_5$ (S. 1254) ist als das Anhydrid (Lakton) einer Säure $C_{18}H_{14}O_6$ zu betrachten.

5. Säuren $C_{19}H_{16}O_6$.

1. **Propindiphtalid** $C_{19}H_{12}O_4 = C_6H_4\!\left\langle\begin{array}{l}C:C(CH_3).CH:C\\CO.O\qquad O.CO\end{array}\right\rangle\!C_6H_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 3 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Brenzweinsäure und 1 Thl. Natriumacetat auf 240—250° (ROSER, *B.* 17, 2776). — Feine, gelbe Nadeln (aus Alkohol + Nitrobenzol). Schmilzt nicht bei 280°.

2. **Diphenacylmalonsäure** $(C_6H_5.CO.CH_2)_2.C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Diäthylester entsteht, neben β-Benzoylisobernsteinsäureester, beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit Bromacetophenon (KUES, PAAL, *B.* 19, 3144). $2CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 + 2C_6H_5.CO.CH_2Br = C_{19}H_{14}O_6(C_2H_5)_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 + 2NaBr$. Beim Behandeln des Produktes mit verdünnter, wässeriger Kalilauge wird nur der Benzoylisobernsteinsäureester verseift. Das Ungelöste wäscht man mit Alkohol, löst es in heifsem Benzol und fällt, durch wenig Ligroïn, zunächst Beimengungen und dann, durch mehr Ligroïn, den Diphenacylmalonsäureester aus. Dieser wird in heifsem Alkohol gelöst und die Lösung mit einer

heifsen, alkoholischen, koncentrirten Kalilösung versetzt. Das ausgeschiedene Salz wäscht man mit Aetheralkohol und zerlegt es dann durch verdünnte H_2SO_4 und Aether. Grofse Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 134° dabei in CO_2 und Diphenacylessigsäure $C_{18}H_{16}O_4$ zerfallend. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig.

Diäthylester $C_{23}H_{24}O_6 = C_{19}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$. Grofse, wasserhelle, glasglänzende Prismen (aus Benzol + Ligroïn). Schmelzp.: 118—119° (KUES, PAAL). Destillirt theilweise unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, Benzol, CS_2 und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Wird von wässerigen Alkalien nicht angegriffen. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. Phenylhydrazin wirkt, bei kurzem Kochen, nicht ein.

I. Säuren $C_nH_{2n-24}O_6$.

1. Anthrachinondicarbonsäuren $C_{16}H_8O_6 = C_{14}H_6O_2(CO_2H)_2$. 1. Säure. *Bildung.* Entsteht, neben Dimethylanthrachinon u. a. Körpern, beim Kochen von Dimethylanthracen $C_{16}H_{14}$ (aus Steinkohlentheeröl) mit CrO_3 und Essigsäure (WACHENDORFF, ZINCKE, *B.* 10, 1483). Die gebildeten Säuren werden in Soda gelöst und die Lösung mit Aetznatron versetzt, wodurch Methylanthrachinoncarbonsäure $C_{16}H_{10}O_4$ gefällt wird, während Anthrachinondicarbonsäure gelöst bleibt. — Kleine, gelbliche Warzen. In Alkohol, Aether, Benzol viel schwerer löslich als Methylanthrachinoncarbonsäure. Die Lösung der Säure in koncentrirter Kalilauge färbt sich an der Luft violett (Bildung von Alizarin?). — $CaCl_2$ und $BaCl_2$ bewirken in einer ammoniakalischen Lösung der Säure gallertartige Niederschläge.

2. 2,3-Anthrachinondicarbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C:CH.C.CO_2H\\ CO.C:CH.C.CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 2,3-Dimethylanthrachinon mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) auf 210—220° (ELBS, EURICH, *B.* 20, 1362). — Gelbe Nadeln. Schmelzp.: 340°. Kaum löslich in Wasser, schwer in anderen Lösungsmitteln. Wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und NH_3 glatt zu Anthracendicarbonsäure reducirt. — Die Salze sind meist röthlich gefärbt und schwer oder gar nicht löslich in Wasser. — $Ca.C_{16}H_6O_6$. — $Pb.\bar{A}$. — $Ag_2.\bar{A}$.

Anhydrid $C_{16}H_6O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von 2,3-Anthrachinondicarbonsäure (ELBS, EURICH, *B.* 20, 1362). — Sublimirt in feinen, gelben Nadeln. Schmelzp.: 290°. Kaum löslich in kaltem NH_3, leicht in Natronlauge.

3. 1,3-Anthrachinondicarbonsäure $C_6H_4<\begin{matrix}CO.C:C(CO_2H).CH\\ CO.C:CH-\quad-C.CO_2H\end{matrix}$. *Bildung.* Beim Erhitzen des entsprechenden Dimethylanthrachinons $C_6H_4(CO)_2.C_6H_2(CH_3)_2$ mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) auf 210—220° (ELBS, GÜNTHER, *B.* 20, 1364). — Gelbe Nadeln. Schmilzt nicht bei 330°. Fast gar nicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in anderen Lösungsmitteln. — $Ag_2.\bar{A}$. Röthlicher Niederschlag.

2. Säuren $C_{20}H_{16}O_6$.

1. Die Säuren $C_{20}H_{14}O_5$ (S. 1260) sind als Anhydride der Säuren $C_{20}H_{16}O_6$ aufzufassen.

2. **Säure** $C_6H_2(OH)_3.C(C_6H_5)(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei einstündigem Erhitzen von 1 Thl. Pyrogallol mit 2 Thln. o-Benzoylbenzoësäure $C_{14}H_{10}O_3$ (PECHMANN, *B.* 14, 1864). Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, in verdünnter Natronlauge gelöst und mit NH_4Cl gefällt. Den getrockneten Niederschlag löst man in Aether, giebt etwas Benzol hinzu, destillirt den meisten Aether ab und krystallisirt das ausgeschiedene Anhydrid wiederholt aus Eisessig um. — Das Anhydrid (Benzoylpyrogallolphtaleïn) $C_{20}H_{14}O_5$ krystallisirt aus Eisessig mit 1 Mol. $C_2H_4O_2$ in glänzenden, vierseitigen Täfelchen, die bei 130° die Essigsäure verlieren und dann bei 189—190° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol u. s. w., etwas in kochendem Wasser, gar nicht in Ligroïn. Die Lösung in Alkalien ist grün und wird beim Aufkochen sofort braun. Löst sich in Vitriolöl mit brauner Farbe; beim Erhitzen entsteht Anthrachinon. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau gefärbt, bald jedoch tritt Entfärbung und Ausscheidung schwarzer Flocken ein. Bildet mit HCl eine blaugrüne Verbindung. Wird beim Kochen mit Zinkstaub und NH_3 in eine Säure $C_{20}H_{16}O_5$ übergeführt.

Triacetat $C_{26}H_{20}O_8 = C_{20}H_{11}(C_2H_3O)_3O_5$. *Darstellung.* Aus dem Anhydrid $C_{20}H_{14}O_5$ und Essigsäureanhydrid (P.). — Feine Nädelchen (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzp.: 231°. Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln.

K. Säuren $C_nH_{2n-26}O_6$.

1. Säuren $C_{20}H_{14}O_6 = O\langle^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}\rangle C(OH).C_6H_4.CO_2H$.

1. **Fluoresceïnsäure.** Nicht im freien Zustande bekannt; es existiren nur die Substitutionsprodukte $C_{20}H_{10}Br_4O_6$ und $C_{20}H_{12}(NO_2)_2O_6$ dieser Säure. Das Anhydrid $C_{20}H_{12}O_5$ der Säure $C_{20}H_{14}O_6$ entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Resorcin (BAEYER, *A.* 183, 1). $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_4(OH)_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O$. Nur solche zweiatomige Phenole zeigen die Fluoresceïnreaktion, in welchen die Hydroxylgruppen sich in der m-Stellung zu einander befinden, und in welchen aufserdem die beiden Hydroxylen entsprechende m-Stelle nicht besetzt ist (KNECHT, *A.* 215, 83). Deshalb liefern Orcin und β-Orcin mit Phtalsäure keinen dem Fluoresceïn homologen Körper, wohl aber Kresorcin.

Anhydrid (Fluoresceïn) $C_{20}H_{12}O_5 = O\langle^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}\rangle C\langle^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man erhitzt 5 Thle. Phtalsäureanhydrid und 7 Thle. Resorcin so lange auf 195 bis 200°, bis die Masse fest wird, kocht das Produkt mit Wasser aus, wäscht es dann mit wenig Alkohol und löst es in Natron. Die Natronlösung fällt man mit H_2SO_4 und zieht das gefällte Fluoresceïn durch Aether aus. — Wird aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, als gelber, amorpher Niederschlag gefällt, der beim Stehen oder Trocknen, in ein gelbrothes, fein krystallinisches Pulver übergeht. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung in dunkelrothen Krystallkörnern aus. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 290°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heifsem. Löst sich, im frisch gefällten Zustande, sehr leicht in Alkohol und Aether; das krystallisirte Fluoresceïn löst sich nur schwer und nur nach längerem Kochen. Die Lösung in Alkohol ist gelbroth und besitzt eine grüne Fluorescenz. Ziemlich leicht löslich in heifsem Eisessig, fast gar nicht in $CHCl_3$ und Benzol. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit dunkelrother Farbe; die Lösungen werden beim Verdünnen gelb und zeigen eine gelbgrüne Fluorescenz (Reaktion auf Resorcin). Absorptionsspektrum: ROYER, *A.* 238, 360. Zerfällt beim Schmelzen mit Natron zunächst in Resorcin und die Säure $C_{14}H_{10}O_5$ und dann in Resorcin, CO_2 und Benzoësäure. I. $C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O = C_6H_4(OH)_2 + C_{14}H_{10}O_5$ und II. $C_{14}H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_4(OH)_2 + CO_2 + C_7H_6O_2$. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht die farblose Säure $C_{20}H_{14}O_5$ (Fluorescin). Schwache Oxydationsmittel wirken nicht ein. Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure wirken substituirend. PCl_5 erzeugt das Clorid $C_{20}H_{10}Cl_2O_3$ (s. u.). Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entsteht die Verbindung $C_{20}H_{12}O_5.SO_3$. Fluoresceïn verhält sich wie eine schwache Säure: aus seiner ätherischen Lösung wird durch NH_3 das Ammoniaksalz in rothgelben Flocken gefällt, das aber an der Luft das Ammoniak verliert.

$Ca.C_{20}H_{10}O_5 + 4H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von Fluoresceïn mit Kreide und Wasser (SCHREDER, *B.* 11, 1342). — Rothbraune, feine Nädelchen, mit grünem Schimmer. — $Ba.C_{20}H_{10}O_5 + 9H_2O$. Carmoisinrothe Blätter.

Aethyläther $C_{22}H_{16}O_5 = C_{20}H_{11}O_5.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Abdampfen von Fluoresceïn mit Kalilauge und Erhitzen des Rückstandes mit Aethylbromid und Kalilauge (BAEYER). — Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 155—156°. Aeufserst leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol und bleibt, beim Verdunsten aus diesen Lösungen, ölig zurück. Schwer löslich in Aether und daraus in Nadeln krystallisirend. Unlöslich in Soda und kalter, verdünnter Natronlauge; beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge wird Fluoresceïn regenerirt.

Diäthyläther $C_{24}H_{20}O_5 = C_{20}H_{10}O_5(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus Fluoresceïnsilber und $C_2H_5.Br$; kann nicht aus Fluoresceïnkalium und $C_2H_5.Br$ dargestellt werden (BAEYER). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aether. Wird von verdünnter Natronlauge, beim Kochen, nicht angegriffen.

Chlorid $C_{20}H_{10}Cl_2O_3 = O(C_6H_3Cl)_2.C\langle^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Durch Erwärmen von Fluoresceïn mit (2 Mol.) PCl_5 (BAEYER). Das Produkt wird mit Natron gewaschen, dann mit Alkohol ausgekocht und schliefslich aus Toluol umkrystallisirt. — Kleine Prismen. Schmelzp.: 252°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure, leicht in heifsem Toluol und $CHCl_3$. Bleibt beim Kochen mit alkoholischem Kali unverändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalk und Wasser auf 230°, glatt in Fluoresceïn und HCl. Beim Erhitzen mit HJ auf 150° entsteht das Anhydrid $C_{20}H_{12}Cl_2O_3$ der Säure $C_{20}H_{14}Cl_2O_4$. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Natron und Zinkstaub, das Anhydrid $C_{20}H_{12}Cl_2O_3$ der Säure $C_{20}H_{14}Cl_2O_4$.

Sulfat $C_{20}H_{12}O_5.SO_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Fluoresceïn (oder eines Gemenges von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid und 2 Mol. Resorcin) mit Vitriolöl auf 100° (BAEYER). Das Produkt wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus Holzgeist umkrystallisirt. — Gelbrothe Prismen. Schmilzt bei 140—150°. Ziemlich unbeständig. Wird von heifsem Wasser und Alkalien sofort in H_2SO_4 und Fluoresceïn zerlegt.

Diacetat $C_{24}H_{16}O_7 = C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Man kocht Fluoresceïn mit Essigsäureanhydrid, giefst das Produkt in Alkohol, filtrirt nach 24 Stunden die Krystalle ab, löst sie dann in Eisessig und fällt die Lösung mit Alkohol (BAEYER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.: 200°. Sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol. Wird von alkoholischem Kali und Vitriolöl leicht verseift.

Dibenzoat $C_{34}H_{20}O_7 = C_{20}H_{10}O_5(C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Fluoresceïn mit Benzoylchlorid auf 140° (BAEYER). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Aceton.

Dichlorfluoresceïnsäure $C_{20}H_{12}Cl_2O_6 = O[C_6H_3.OH]_2.C(OH).C_6H_2Cl_2.CO_2H$ oder $[(OH)_2.C_6H_3]_2.C\langle{}^{O}_{C_6H_2Cl_2}\rangle CO$ (?). *Bildung.* Man erhitzt o-Dichlorphtalsäurechlorid $C_6H_2Cl_2\langle{}^{CCl_2}_{CO}\rangle O$ (Schmelzp.: 312—316°) mit (2 Mol.) Resorcin auf 200°, löst das Produkt in NH_3 und fällt die Lösung durch HCl (ROYER, *A.* 238, 357). — Geht schon beim Kochen mit Wasser in Dichlorfluoresceïn über.

Anhydrid (Dichlorfluoresceïn) $C_{20}H_{10}Cl_2O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dichlorfluoresceïnsäure auf 100° (ROYER). — Körnig. Leicht löslich in Alkalien, die Lösungen fluoresciren stark. Absorptionsspektrum: *A.* 238, 360.

Tetrachlorfluoresceïnsäure $C_{20}H_{10}Cl_4O_6 = O[C_6H_3.OH]_2.C(OH).C_6Cl_4.CO_2H$ oder $[(OH)_2.C_6H_3]_2.C\langle{}^{O}_{C_6Cl_4}\rangle CO$ (?). *Bildung.* Beim Auflösen des Anhydrides dieser Säure (s. u.) in Natronlauge (GRAEBE, *A.* 238, 333). Man fällt die Lösung durch HCl. — Röthlichgelbe Nadeln (aus Aether). Verändert sich kaum bei 150—160°, geht aber bei 180—200° in das Anhydrid über. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht in Aether. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

Anhydrid (Tetrachlorfluoresceïn) $C_{20}H_8Cl_4O_5 = O\langle{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}\rangle C\langle{}^{C_6Cl_4}_{O}\rangle CO$. *Bildung.* Bei 2—3stündigem Erhitzen auf 200° von 13 Thln. Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit 10 Thln. Resorcin (GRAEBE, *A.* 238, 333). Man kocht das Produkt mit Wasser aus, löst das Ungelöste in NH_3 oder Soda und fällt durch HCl. — Gelbroth. Unlöslich in Aether. Wird von NH_3 oder Soda sehr langsam in Tetrachlorfluoresceïnsäure umgewandelt, von Natronlauge aber sofort. Absorptionsspektrum: *A.* 238, 360.

Diacetylderivat $C_{24}H_{12}Cl_4O_7 = C_{20}H_6Cl_4O_5(C_2H_3O)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Tetrachlorfluoresceïn mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, *A.* 238, 336). — Krystalle. Kaum löslich in Alkohol, wenig in Aether, sehr leicht in $CHCl_3$.

Chlorid $C_{20}H_6Cl_6O_3 = O[C_6H_3Cl]_2.C\langle{}^{C_6Cl_4}_{O}\rangle CO$. *Bildung.* Aus Tetrachlorfluoresceïn und PCl_5 (GRAEBE, *A.* 238, 336). — Krystalle. Schmelzp.: 259°. Wird aus der Lösung in $CHCl_3$ durch Alkohol gefällt.

Dibromfluoresceïn $C_{20}H_{10}Br_2O_5$. *Darstellung.* Durch Vermischen von, in Essigsäure suspendirtem, Fluorescein mit einer Lösung von (4 Atomen) Brom in Eisessig (BAEYER). — Rothbraune, grünglänzende Nadeln. Schmelzp.: 260—270°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Alkalien.

Diacetat $C_{24}H_{14}Br_2O_7 = C_{20}H_8Br_2(C_2H_3O)_2O_5$. Farblose Nadeln. Schmelzp.: 208—210°.

Tetrabromfluoresceinsäure $C_{20}H_{10}Br_4O_6 = O(C_6H_2Br_2)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Man löst 1 Thl. Eosinkalium in 2 Thln. Wasser, giebt 10 Thle. möglichst koncentrirter Kalilauge hinzu und erhitzt (15 Minuten lang) auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag sich gelöst hat. Aus der intensiv blauen Lösung fällen Mineralsäuren die freie Säure $C_{20}H_{10}Br_4O_6$ als röthlichgelben Niederschlag (BAEYER). Dieselbe ist sehr unbeständig; sie löst sich in Alkalien mit blauer Farbe.

Anhydrid (Tetrabromfluoresceïn, Eosin) $C_{20}H_8Br_4O_5 = O\langle{}^{C_6HBr_2(OH)}_{C_6HBr_2(OH)}\rangle C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man vermischt 1 Thl. Fluoresceïn mit 4 Thln. Eisessig und fügt eine 20procentige Lösung von Brom in Eisessig hinzu. Das ausgeschiedene Eosin bindet man an Kali, zersetzt das Kaliumsalz durch verdünnte Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus (BAEYER, *A.* 183, 38). — Technische Darstellungen von Eosin und Eosinsalzen: BINDSCHEDLER, BUSCH, *J.* 1878, 1185. — Krystallisirt aus Alkohol in gelbrothen, alkoholhaltigen Krystallen $C_{20}H_8Br_4O_5.C_2H_6O$; aus wäs-

serigem, mit HCl versetztem Alkohol werden matt fleischfarbene, alkoholfreie Krystalle erhalten. Das frisch gefällte, amorphe Eosin ist in Alkohol bedeutend löslicher als das krystallisirte. Die Lösung ist rothgelb; durch die geringste Menge freien Alkalis erhält sie eine gelbgrüne Fluorescenz. Eosin ist fast unlöslich in Wasser, $CHCl_3$, Benzol; sehr wenig löslich in siedendem Eisessig. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, in Dibromresorcin und die Säure $C_{14}H_8Br_2O_5$ (Dibrommonoresorcinphtaleïn). Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht ein Körper $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$. PCl_5 erzeugt das Chlorid $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_3$. Eosin geht, beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge, in ein farbloses Reduktionsprodukt über, das sich an der Luft wieder oxydirt. Mit Natriumamalgam entsteht Fluoresceïn und dann Fluorescin $C_{20}H_{14}O_5$. Absorptionsspektrum: ROYER, *A.* 238, 360. — Eosin ist eine kräftige zweibasische Säure, deren Salze meist unlöslich in Wasser sind und von Essigsäure nur unvollständig zerlegt werden. — $(NH_4)_2.C_{20}H_6Br_4O_5$. Feine rothe Nadeln. — $K_2.C_{20}H_6Br_4O_5 + 5H_2O$. Trikline Krystalle (aus 60procentigem Alkohol), die im durchfallenden Lichte roth sind und eine blaue und gelbgrüne Oberflächenfarbe besitzen. Löslich in 2 Thln. Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Aus der Lösung in absolutem Alkohol krystallisiren kleine, rothbraune Krystalle: $K_2.C_{20}H_6Br_4O_5 + C_2H_6O$. — Die koncentrirte, wässerige Lösung des Kaliumsalzes ist dunkelgelbroth, die verdünnte rothgelb, mit stark grüngelber Fluorescenz. Das Absorptionsspektrum der äufserst verdünnten Lösung zeigt einen breiten, schwarzen Streifen im Grün. Natrium- (und Kalium-)Eosin bilden das käufliche „wasserlösliche“ Eosin. — $Ca.C_{20}H_6Br_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, gelbrothe Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — $Ba.C_{20}H_6Br_4O_5 + 2H_2O$. *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch von 2 Thln. Eosinkalium, 1 Thl. $BaCl_2$ und 60 Thln. H_2O zum Sieden. — Gelbrothe, rhombische Täfelchen, mit grünem Glanze. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $Pb.C_{20}H_6Br_4O_5$. Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleinitrat. — Rother, amorpher Niederschlag, der beim Trocknen grün und glänzend wird. — $C_{20}H_6Br_4O_5(Pb.OH)_2$. *Darstellung.* Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker. — Gleicht dem neutralen Salze. — $Ag_2.C_{20}H_6Br_4O_5$. Dunkelrother, amorpher Niederschlag, der beim Trocknen grünglänzend wird. Etwas löslich in Wasser und Alkohol.

Methyläther (Methylerythrin) $C_{21}H_{10}Br_4O_5 = C_{20}H_7Br_4O_5.CH_3$. Feine Nadeln oder kleine, rothe Krystalle mit grüner Oberflächenfarbe (BAEYER). Schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in $CHCl_3$.

Aethyläther $C_{22}H_{12}Br_4O_5 = C_{20}H_7Br_4O_5.C_2H_5$. a. Rother Monoäthyläther (Erythrin). *Darstellung.* Man erhitzt Eosinkalium mit (15 Thln.) Alkohol und Kaliumäthylsulfat $C_2H_5.KSO_4$ auf 140–150°, behandelt das Produkt mit Wasser und zerlegt die hierbei sich nicht lösenden Krystalle mit Alkohol und Essigsäure (BAEYER). — Rothe, warzige Krystalle (aus Alkohol). Löst sich reichlich in Alkohol bei längerem Sieden, bedeutend leichter in $CHCl_3$, leicht in warmem Eisessig. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 150° wird daraus glatt Eosin regenerirt. — Einbasische Säure. — $K.C_{22}H_{11}Br_4O_5 + H_2O$. Grofse, grün glänzende Krystalle (Rhomboëder?). Sehr schwer löslich in Wasser und absolutem Alkohol, aber leicht in warmem Alkohol von 50%, sehr wenig löslich in verdünnter Kalilauge oder Kaliumcarbonatlösung. Giebt mit Silbernitrat einen rothen, amorphen Niederschlag, der im durchfallenden Lichte violett ist und beim Stehen oder Erwärmen krystallinisch wird. Das trockene Silbersalz hat einen grünen Metallglanz und ist im durchfallenden Lichte intensiv blau.

b. Farbloser Monoäthyläther. *Darstellung.* Entsteht, neben dem Diäthyläther, beim Erhitzen von Eosinsilber mit Aethyljodid und Alkohol auf 100° (BAEYER). Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht, wobei zunächst der Monäthyläther auskrystallisirt und der meiste Diäthyläther ungelöst bleibt. Zur Reinigung kocht man den Monäthyläther mit Alkohol (von 50%) und Kali und fällt die Lösung mit Essigsäure. — Gelbe, haarfeine Nadeln. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, etwas leichter in Essigsäure. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Eosin.

Diäthyläther $C_{24}H_{16}Br_4O_5 = C_{20}H_6Br_4O_5(C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (BAEYER). — Kleine, rothe Rhomboëder (?). Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether; leicht in $CHCl_3$ und Eisessig mit rothgelber Farbe. Wird beim Erwärmen mit Vitriolöl verseift.

Chlorid $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_3 = O(C_6HBr_2Cl)_2.C\langle{}^{C_6H_4}_{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man erhitzt gleiche Theile Eosin und PCl_5 eine Stunde lang auf 100°, giebt dann Wasser hinzu, kocht das Produkt mit verdünnter Natronlauge aus und erhitzt es mit der 70fachen Menge Vitriolöl auf 150°. Die filtrirte Lösung wird in das dreifache Volumen Alkohol gegossen, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und mit Wasser versetzt (BAEYER). — Fast farblose, feine Nadeln; unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; ziemlich leicht löslich in Vitriolöl. Sublimirbar. Sehr beständig gegen Alkalien.

Diacetat (?). *Darstellung.* Durch Erhitzen von Eosin mit Essigsäureanhydrid auf 140° (BAEYER). — Nadeln. Schmelzp.: 278°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, bedeutend leichter in siedendem Benzol und $CHCl_3$ (BAEYER).

Verbindung $C_{40}H_{13}Br_7O_{10}$. *Darstellung.* Man kocht 5 Minuten lang 1 Thl. Eosin mit 20 Thln. Vitriolöl, fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in sehr verdünnter Kalilauge und giebt zur Lösung alkoholisches Kali. Es scheidet sich ein dunkelblaues Kaliumsalz aus, das man durch HCl zerlegt (BAEYER). $2C_{20}H_8Br_4O_5 = C_{40}H_{13}Br_7O_{10} + HBr + H_2$. — Dunkel-stahlblaue Nadeln (aus Aceton). Verkohlt beim Erhitzen. Schwer löslich, mit violetter Farbe, in Alkohol, Aether, $CHCl_3$, Eisessig, Benzol, Aceton. Leicht löslich in verdünnten Alkalien mit grünblauer Farbe.

Dichloreosin $C_{20}H_6Cl_2Br_4O_5$. *Bildung.* Beim Eintragen einer Eisessiglösung von (8 Atomen) Brom in eine Lösung von Dichlorfluoresceïn in Holzgeist (ROYER, *A.* 238, 358). — Absorptionsspektrum: *A.* 238, 360. — Das Natriumsalz kommt als „Ploxine" in den Handel. — $K_2.C_{20}H_4Cl_2Br_4O_5$. Dunkel gefärbte Blättchen.

Dichlortetrajodfluoresceïnsäure $C_{20}H_8Cl_2J_4O_6$. *Bildung.* Man trägt in eine erwärmte, alkalische Lösung von Dichlorfluoresceïn eine Lösung von Jod in verdünntem Kali ein und fällt die erkaltete Lösung durch Jod (ROYER, *A.* 238, 359). Man wäscht den Niederschlag mit Jodkaliumlösung. — Röthlich gelbes Pulver. — Das Na- oder K-Salz kommen als „Rose bengale" in den Handel.

Dinitrofluoresceïnsäure $C_{20}H_{12}N_2O_{10} = O(C_6H_2.NO_2.OH)_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Durch Kochen des Anhydrids (s. u.) mit Kalilauge (von 15%) und Fällen der Lösung mit HCl oder Essigsäure (BAEYER). — Rothe Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Aether; löst sich sehr leicht in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe. Ziemlich beständig. Geht beim Erwärmen mit Vitriolöl in das Anhydrid über.

Anhydrid (Dinitrofluoresceïn) $C_{20}H_{10}N_2O_9 = C_{20}H_{10}(NO_2)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Auflösen von 1 Thl. Fluoresceïn in 20 Thln. Vitriolöl und Versetzen der auf 0° abgekühlten Lösung mit 2 Thln. rauchender Salpetersäure (B.). — Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, als rothgelber, amorpher Niederschlag erhalten. Löslich in Kali mit brauner Farbe, die beim Erhitzen in Blau übergeht [Bildung des Salzes $K_2.C_{20}H_{10}(NO_2)_2O_6$]. Giebt mit Zinn und Salzsäure Diamidofluoresceïn (?).

Diacetat $C_{24}H_{14}N_2O_{11} = C_{20}H_8(NO_2)_2O_5(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Behandeln des Anhydrids mit Essigsäureanhydrid (B.). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Essigäther, leicht in warmem Eisessig.

Tetranitrofluoresceïn $C_{20}H_8N_4O_{13} = C_{20}H_8(NO_2)_4O_5$. *Darstellung.* Man übergießt Fluoresceïn mit überschüssiger, rauchender Salpetersäure, ohne abzukühlen, fällt — sobald die heftige Reaktion vorüber ist — mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit wenig Alkohol und löst ihn durch längeres Kochen mit 50 Thln. Eisessig (BAEYER). — Krystallwarzen. Zersetzt sich beim Schmelzen; verpufft in höherer Temperatur heftig. Etwas löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol mit gelbrother Farbe und schwach gelbgrüner Fluorescenz. Löst sich in Alkalien mit rothgelber Farbe ohne Fluorescenz. Verändert sich nicht beim Kochen mit verdünnter Kalilauge. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure ein Amidoderivat. Giebt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, das in Nadeln krystallisirt und sich sehr schwer in Alkohol löst.

Dibromdinitrofluoresceïn $C_{20}H_8Br_2N_2O_9 = C_{20}H_8Br_2(NO_2)_2O_5$. *Darstellung.* Durch Auflösen von Dibromfluoresceïn in kalter, rauchender Salpetersäure; durch Eintragen von Brom in eine siedende, eisessigsaure Lösung von Tetranitrofluoresceïn (BAEYER). — Derbe, gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in Alkalien mit gelbrother Farbe; beim Erhitzen wird die Lösung gelb, und Säuren fällen dann einen fast farblosen Körper [die Säure $C_{20}H_{10}Br_2(NO_2)_2O_6$?].

Fluoresceïnsulfonsäure $C_{20}H_{12}SO_8 = C_{20}H_{11}O_5.SO_3H$. *Bildung.* Aus m-Phtalsulfonsäure u. s. w. (GRAEBE, *B.* 18, 1129). — Röthlichgelbe Nadeln oder Säulen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung der freien Säure fluorescirt schwach; die alkalischen Lösungen fluoresciren intensiv grün. Verliert bei 100° $1H_2O$. — $Ca_3(C_{20}H_9SO_8)_2$ (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

2. **Hydrochinonphtaleïnsäure.** *Bildung.* Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit (2 Mol.) Hydrochinon und Vitriolöl auf 130—140° (GRIMM, *B.* 6, 507). — Die freie Säure erhält man beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Anhydrids mit Wasser. Sie krystallisirt in glänzenden Blättchen und geht bei 160 bis 180° wieder in das Anhydrid über.

Aethylester $C_{22}H_{18}O_6 = C_{20}H_{13}O_6.C_2H_5$. *Darstellung.* Durch Auflösen des Anhydrids in Alkohol (G.). — Nadeln. Zerfällt bei 110° in Alkohol und das Anhydrid.

Anhydrid (Hydrochinonphtaleïn) $C_{20}H_{12}O_5$. *Darstellung.* Man erhitzt (1 Mol.) Phtalsäureanhydrid mit (2 Mol.) Hydrochinon und der 2—3fachen Menge $SnCl_4$

12—14 Stunden lang auf 120—130°. Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (EKSTRAND, *B.* 11, 714). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 226—227° (EKSTRAND). Löst sich sehr wenig in heifsem Wasser; beim Erkalten krystallisirt Hydrochinonphtaleïnsäure. Leicht löslich in Weingeist, Eisessig und Aceton; wenig löslich in $CHCl_3$ und Benzol, fast gar nicht in Ligroïn. Geht beim Lösen in Weingeist in den Aethylester und beim Lösen in verdünntem Alkohol in die Säure über. Löst sich in Alkalien mit tief violetter Farbe. Geht, beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge, in die Säure $C_{20}H_{14}O_5$ über.

Diacetat $C_{24}H_{16}O_7 = C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$. Farblose Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 210° (EKSTRAND).

Pentabromhydrochinonphtalein $C_{20}H_7Br_5O_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine kochende, eisessigsaure Lösung von Hydrochinonphtaleïn (EKSTRAND). — Kleine Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt über 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich in Alkalien farblos.

3. **Diresorcinphtalin** $C_{20}H_{14}O_6 + 2H_2O = \frac{(OH)_2.C_6H_2}{(OH)_2.C_6H_2}\rangle CH.C_6H_4.CO_2H + 2H_2O$. *Bildung.* Beim Behandeln von Diresorcinphtaleïn $C_{20}H_{12}O_6$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{12}O_6$) mit Zinkstaub und Natronlauge (LINK, *B.* 13, 1655; BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 186). — Blätter (aus Wasser). Schmilzt bei 238° unter Zersetzung. Löst sich in Alkalien farblos auf.

2. Säuren $C_{22}H_{18}O_6 = O\langle\frac{C_6H_2(CH_3).OH}{C_6H_2(CH_3).OH}\rangle C(OH).C_6H_4.CO_2H$.

1. **Orcinphtaleinsäure.** Nicht im freien Zustande bekannt. Das **Anhydrid** entsteht beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Orcin und Vitriolöl (E. FISCHER, *A.* 183, 63). $C_6H_4(CO)_2O + 2C_7H_6(OH)_2 = C_{22}H_{16}O_5 + 2H_2O$.

Anhydrid (Orcinphtaleïn) $C_{22}H_{16}O_5 = O[C_6H_2(CH_3).OH]_2.C\langle\frac{C_6H_4}{O}\rangle CO$. *Darstellung.* Man erhitzt 2 Stunden lang 3 Thle. Phtalsäureanhydrid mit 5 Thln. destillirtem Orcin und 5 Thln. Vitriolöl auf 135°, wäscht das Produkt mit kaltem Wasser, löst es in verdünnter Kalilauge, kocht die Lösung einige Zeit und fällt dann mit Essigsäure. Der Niederschlag wird mit Wasser gekocht und aus trockenem Aceton umkrystallisirt. — Farblose, kleine Prismen. Bräunt sich von 230° an. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aceton und heifser Essigsäure; unlöslich in Aether und Benzol. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien mit intensiv dunkelrother Farbe. Bildet mit Mineralsäuren intensiv roth gefärbte Verbindungen, welche in Wasser löslich sind. Geht, beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge, in die Säure $C_{22}H_{18}O_4$ (Orcinphtalin) über. — $C_{22}H_{16}O_5.HCl$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Orcinphtaleïn mit überschüssiger, koncentrirter Salzsäure. — Dunkelrothe Flocken. Aeufserst leicht löslich in Alkohol und Aceton. Verliert beim Erwärmen für sich oder mit Wasser die Salzsäure.

Monoacetat $C_{24}H_{18}O_6 = C_{22}H_{15}O_5(C_2H_3O)$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Orcinphtaleïn mit Essigsäure auf 150° (FISCHER). — Gelbrothe Krystalle. Löslich in Alkalien; in Essigsäure schwerer als Orcinphtaleïn.

Diacetat $C_{26}H_{20}O_7 = C_{22}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen von Orcinphtaleïn mit Essigsäureanhydrid (FISCHER). — Seideglänzende, schwach bläulich schillernde Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 219—220°. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton. Unlöslich in wässerigen Alkalien. Wird von alkoholischem Kali und Vitriolöl leicht verseift.

Tetrabromorcinphtaleïn $C_{22}H_{12}Br_4O_5$. *Darstellung.* Durch Eintragen von Brom in eine siedende, eisessigsaure Lösung von Orcinphtaleïn (FISCHER). — Gelbes Krystallpulver. Verkohlt beim Erhitzen. Löst sich nur in einem Gemisch von CS_2 und Aceton und leicht in Alkalien. Die alkalische Lösung ist fast schwarz, im verdünnten Zustande dunkelbraun mit schwärzlich-grüner Fluorescenz. Beim Kochen mit Alkalien tritt keine Zersetzung ein.

Pentabromorcinphtaleïn $C_{22}H_{11}Br_5O_5$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer Lösung von Orcinphtaleïn in absolutem Alkohol mit Brom (F.). — Gelbes, unlösliches Pulver.

2. **Kresorcinphtaleïnsäure.** Das **Anhydrid** $C_{22}H_{16}O_5$ dieser Säure entsteht bei 2—3stündigem Erhitzen von Kresorcin $CH_3.C_6H_3(OH)_2$ mit Phtalsäureanhydrid auf 195 bis 200° (KNECHT, *A.* 215, 95). — Ziegelrothes Pulver. Verhält sich ganz wie Fluoresceïn.

Diacetat $C_{26}H_{20}O_7 = C_{22}H_{14}(C_2H_3O)_2O_5$. Glasglänzende Kryställchen. Schmilzt gegen 260° zu einem schwarzen Harze (KNECHT).

3. Säure $C_{23}H_{20}O_6$ (?).

Anhydrid (Homofluoresceïn) $C_{23}H_{18}O_5$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Orcin mit Chloroform und Kali (SCHWARZ, *B.* 13, 546). $3C_7H_6(OH)_2 + 2CHCl_3 = C_{23}H_{18}O_5 + 6HCl + H_2O$. — *Darstellung.* Man vermischt 10 g Orcin mit 20 ccm gesättigter Kochsalzlösung, 80 ccm Aetznatronlösung (von 10%) und 8 ccm Chloroform, erhält das Gemisch — unter Durchleiten von Wasserstoff — 10—15 Minuten lang in gelindem Sieden, filtrirt die rothen Nadeln des gebildeten Natriumsalzes ab und zerlegt sie durch Essigsäure. Das ausgeschiedene Homofluoresceïn wird aus (150 Thln.) siedendem Eisessig umkrystallisirt und die Krystalle des gebildeten Acetates bei 100° von der Essigsäure befreit. — Rothbraune, mikroskopische Krystallkörner. Unlöslich in Aether, $CHCl_3$, Benzol, Ligroïn; wenig löslich in Wasser, Alkohol und kaltem Eisessig. Löst sich ziemlich leicht in Erden und Alkalien unter Bildung von Salzen. Verbindet sich leicht mit Mineralsäuren zu gelben Verbindungen, die durch Verdünnen oder Erwärmen zerlegt werden. Die essigsaure Verbindung bildet dunkelrothe, metallgrünglänzende Nadeln oder Blättchen. Homofluoresceïn wird, in alkoholischer Lösung, durch Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natron in ein farbloses Reduktionsprodukt übergeführt, das schon an der Luft sich wieder zu Homofluoresceïn oxydirt. — Schwache, zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien und Erden krystallisiren in feinen, rothen Nadeln mit gelbem Metallglanz. Sie lösen sich in Wasser; die Lösungen fluoresciren grüngelb. Das Ammoniaksalz verliert beim Abdampfen alles Ammoniak. — $Na.C_{23}H_{17}O_5 + Na_2.C_{23}H_{16}O_5 + 6H_2O$. Verliert bei 100° das Krystallwasser und wird dann schwarzroth. — $Ba.C_{23}H_{16}O_5 + 3H_2O$. Braunrothe Nädelchen oder Schuppen mit gelbem, metallischem Reflex. — $Ag_2.C_{23}H_{16}O_5$. Dunkelrother, flockiger Niederschlag.

Verbindung mit Essigsäureanhydrid $C_{23}H_{18}O_5 + 2(C_2H_3O)_2O = C_{23}H_{14}(C_2H_3O)_4O_5 + 2H_2O$ (?). *Darstellung.* Durch Kochen von Homofluoresceïn mit Essigsäureanhydrid (SCHWARZ). — Unkrystallinische Flocken (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in heifsem, starkem Alkohol. Wird von alkoholischem Kali, beim Kochen, nicht verseift, wohl aber beim Erwärmen mit Vitriolöl.

Homoeosin $C_{23}H_{14}Br_4O_5$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer heifsen Lösung von Homofluoresceïnnatrium in Eisessig oder absolutem Alkohol mit einer Lösung von (8 Atomen) Brom in Eisessig (SCHWARZ). — Rothbraune Blättchen. Löslich in Alkohol. — $Na.C_{23}H_{13}Br_4O_5 + 4H_2O$. Mikroskopische, mattrothe Nadeln, unlöslich in Natronlauge.

Hexabromhomofluoresceïn $C_{23}H_{14}Br_6O_5$ (?). *Darstellung.* Wie bei der Tetrabromverbindung. — Aehnelt dem Homoeosin (SCHWARZ).

Trijodhomofluoresceïn $C_{23}H_{15}J_3O_5$. *Darstellung.* Man übergiefst Homofluoresceïnnatrium mit einer alkoholischen Jodlösung und setzt Essigsäure hinzu (SCHWARZ). — Rothe, mikroskopische Krystalle. — $Na.C_{23}H_{14}J_3O_5$. Rothe, mikroskopische Nadeln. Löslich in heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol mit kirschrother Farbe. Unlöslich in Natronlauge.

Hexanitrooxyhomofluoresceïn $C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6 + H_2O$. *Bildung.* Das Nitrat dieses Körpers entsteht beim Erwärmen von 1 Thl. trockenem Homofluoresceïnnatrium mit 8—10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Durch Auflösen des Nitrates in heifsem Wasser und Versetzen der Lösung mit verdünnter HNO_3 bis zur Trübung erhält man das freie Hexanitrooxyhomofluoresceïn (SCHWARZ). — Rothgoldfarbene, glimmerartige Blättchen. Beim Kochen mit Ammoniak entsteht die Säure $C_{23}H_{14}N_8O_{16}$ und bei der Einwirkung von KCN die Säure $C_{25}H_{14}N_8O_{17}$. — $C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6.HNO_3$. Gelbrothes Krystallpulver. Explodirt, ohne zu schmelzen, bei 180°. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol, schwer in Aether. Wird von Wasser zersetzt. — $Na.C_{23}H_{11}(NO_2)_6O_6$. Rothglänzende Blättchen. — $Ag.C_{23}H_{11}(NO_2)_6O_6$. *Darstellung.* Durch Fällen des Natriumsalzes mit $Ag.NO_3$. — Kleine, rothglänzende Blättchen.

Säure $C_{23}H_{14}N_8O_{16}$. *Bildung.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht beim Abdampfen einer ammoniakalischen Lösung des Nitrates von Hexanitrooxyhomofluoresceïn (SCHWARZ). $C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6.HNO_3 + 5NH_3 = (NH_4)_2.C_{23}H_{12}N_8O_{16} + NH_4.NO_3 + 2H_2O$. — Die freie Säure, durch Zerlegen des Ammoniaksalzes mit HCl bereitet, bildet ein rothgelbes, körniges Pulver. — $(NH_4)_2.C_{23}H_{12}N_8O_{16}$ (bei 100°). Rothgelbe Schuppen oder feine, hellgelbe Nädelchen. — $K_3.C_{23}H_{11}N_8O_{16}$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Sättigen der freien Säure mit Kalilauge. — Bräunlichrothe Nadeln. — $K_2.C_{23}H_{12}N_8O_{16}$. *Darstellung.* Durch Versetzen des neutralen Salzes mit Essigsäure. — Hellgelbe Kryställchen. — $Ag.C_{23}H_{13}N_8O_{16}$. *Darstellung.* Durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$. — Hellgelbe Nadeln.

Hexamidooxyhomofluoresceïn $C_{23}H_{24}N_6O_6 = C_{23}H_{12}(NH_2)_6O_6$. *Bildung.* Das salzsaure Salz $C_{23}H_{12}(NH_2)_6O_6.6HCl + H_2O$ entsteht beim Erwärmen von Hexanitrooxyhomofluoresceïnnitrat mit Zinn und koncentrirter Salzsäure (SCHWARZ). — Farblose,

mikroskopische Nadeln. Reducirt Platinlösung. Beim Uebersättigen mit Alkali liefert das salzsaure Salz eine intensiv purpurfarbene Lösung.

Hexanitrohomofluoresceïncyaminsäure $C_{25}H_{14}N_8O_{17} + H_2O$. *Bildung.* Das Kaliumsalz dieser Säure scheidet sich aus beim Erwärmen von Hexanitrooxyhomofluoresceïn mit einer verdünnten Cyankaliumlösung (SCHWARZ). $C_{23}H_{12}(NO_2)_6O_6 + 3CNH + H_2O = C_{25}H_{14}N_8O_{17} + CO_2 + NH_3$. — Die freie Säure, aus dem Kaliumsalz durch HCl abgeschieden, bildet ein lachsfarbenes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $K_3.C_{25}H_{11}N_8O_{17}$ (bei 100°). Aeufserst feine, hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in reinem Wasser.

L. Säure $C_nH_{2n-30}O_6$.

Benzaldibenzoylessigsäure $C_{25}H_{20}O_6 = C_6H_5.CH\left(CH\left\langle{CO_2H \atop CO.C_6H_5}\right.\right)_2$. *Bildung.* Die Ester dieser Säure entstehen beim Eintröpfeln von (2 Mol.) Diazoessigsäureester in (3 Mol.) auf 160—170° erhitzten Benzaldehyd (BUCHNER, CURTIUS, *B.* 18, 2374). $2CHN_2.CO_2.C_2H_5 + 3C_6H_5.CHO = C_{25}H_{18}O_6(C_2H_5)_2 + 2N_2 + H_2O$. — Lange, schmale Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Aether und in heifsem Alkohol. In den Estern können zwei Atome Wasserstoff durch Metalle vertreten werden.

Dimethylester $C_{27}H_{24}O_6 = C_{25}H_{18}O_6(CH_3)_2$. Prismen. Schmelzp.: 113° (BUCHNER, CURTIUS). Sehr beständig gegen wässerige Alkalien, wird aber durch Natriumäthylat leicht verseift. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Löst sich in Vitriolöl mit rosenrother Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung dunkelbraun.

Diäthylester $C_{29}H_{28}O_6 = C_{25}H_{18}O_6(C_2H_5)_2$. Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 103° (BUCHNER, CURTIUS). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. — $Na_2.C_{29}H_{26}O_6$. Fällt in Nadeln aus beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Diäthylesters mit Natriumäthylat.

M. Säure $C_nH_{2n-32}O_6$.

Naphtalfluoresceïnsäure $C_{24}H_{16}O_6$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei 1—1½ stündigem Erhitzen von 1 Thl. Naphtalsäureanhydrid mit 3 Thln. Resorcin und etwas $ZnCl_2$ auf 215° (TERRISSE, *A.* 227, 136). $C_{12}H_6O_3 + 2C_6H_6O_2 = C_{24}H_{14}O_5 + 2H_2O$.

Anhydrid (Naphtalfluoresceïn) $C_{24}H_{14}O_5 = O\left\langle{C_6H_3(OH) \atop C_6H_3(OH)}\right\rangle\overset{\frown O \frown}{C.C_{10}H_6.CO}$. *Bildung.* Man löst das Produkt (s. o.) in verdünnter Natronlauge, fällt mit HCl und reinigt das Anhydrid durch wiederholtes Lösen in Natron und Fällen mit HCl. — Hellgelbe, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 308°. Die verdünnte Lösung in Alkalien ist rothgelb und fluorescirt grün. Liefert, in essigsaurer Lösung, mit Zinkstaub oder Natriumamalgam ein sehr unbeständiges Reduktionsprodukt. Durch Essigsäureanhydrid entsteht immer nur ein Monoacetylderivat. PCl_5 erzeugt ein **Chlorid** $C_{24}H_{12}Cl_2O_3$, das in Schuppen krystallisirt, bei 283° schmilzt und sich leicht in $CHCl_3$, Aceton und Eisessig löst, aber nur sehr schwer in Alkohol, Aether oder Benzol.

Acetylderivat $C_{26}H_{16}O_6 + H_2O = C_{24}H_{13}O_5.C_2H_3O + H_2O$. *Bildung.* Beim Kochen des Anhydrides mit Essigsäureanhydrid (TERRISSE, *A.* 227, 138). Man verdunstet das Produkt mit Alkohol und löst den Rückstand in wenig warmem Aceton. — Glänzende Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 191°. Unlöslich in Wasser und kalten Alkalien, schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Wird durch Alkalien, schon in der Kälte, verseift.

Tetrabromderivat (Naphtaleosin) $C_{24}H_{10}Br_4O_5 + C_2H_6O$. *Bildung.* Beim Eintragen von (4 Mol.) Brom in eine kalte, alkoholische Lösung des Anhydrides (TERRISSE, *A.* 227, 140). — Krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O in triklinen, flachen, goldgrün schimmernden Nadeln. Verliert bei 100° den Krystallalkohol, schmilzt aber nicht bei 310°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Soda und Alkalien mit gelbrother Farbe. Färbt Seide feurigroth.

N. Säure $C_nH_{2n-36}O_6$.

Phenenyltribenzoësäure $C_{27}H_{18}O_6$. *Bildung.* Durch Schmelzen von Tribenzoylenbenzol (S. 1300) mit Kali (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 11, 1008). $C_6(C_6H_4.CO)_3 + 3H_2O = C_{27}H_{18}O_6$. —

Dicke Prismen (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 259—261°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol und CS_2. Wird durch Natriumamalgam und durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° nicht verändert. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in CO_2 und Triphenylbenzol. — $Na_3.C_{27}H_{15}O_6$. — $Ag_3.C_{27}H_{15}O_6$. Schleimiger Niederschlag.

o-Tribenzoylenbenzol $C_{27}H_{12}O_3 = C_6(C_6H_4.CO)_3$. *Bildung.* Bei 3/4-stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phtalylessigsäure mit 60 Thln. Vitriolöl auf 100° (GABRIEL, MICHAEL, *B.* 10, 1557). $3C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH.CO_2H = C_{27}H_{12}O_3 + 3CO_2 + 3H_2O$ Beim Kochen von Phtalsäureanhydrid mit Malonsäureäthylester (oder Acetessigester) und Natriumacetat (GABRIEL, *B.* 14, 925). — *Darstellung.* Aus Phtalylessigsäure und H_2SO_4. Man fällt die Lösung mit Wasser, wäscht den Niederschlag mit Kalilauge und krystallisirt ihn aus Nitrobenzol um. — Haarfeine, gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Kaum löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas löslich in siedendem Nitrobenzol.

O. Säuren $C_nH_{2n-50}O_6$.

1. **Amarsäure** $C_{46}H_{42}O_6 + 2H_2O = \frac{C_7H_7.C_6H_3(C_2H_5).C(OH).C_6H_4.CO_2H}{C_7H_7.C_6H_3(C_2H_5).C(OH).C_6H_4.CO_2H} + 2H_2O$ (?). *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von 4 Thln. Benzamaron $C_{70}H_{56}O_4$ mit 1 Thl. Natron und Alkohol (ZININ, *J.* 1877, 812; *Ж* 9, 298). — Krystalle (aus Alkohol). Verliert bei 100° das Krystallwasser und geht bei 140—150°, unter Aufschäumen, in das Anhydrid über. Beim Erhitzen mit Kali auf 220° zerfällt Amarsäure in Pyroamarsäure $C_{16}H_{16}O_2$ und Benzoësäure. — Zweibasische Säure. — $Na_2.C_{46}H_{40}O_6 + 4H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus Aether). — $K_2.C_{46}H_{40}O_6$. — $Ca.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag. — $Ba.\bar{A} + 2H_2O$. Rhombische Tafeln. — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Anhydrid $C_{46}H_{38}O_4$. Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140,5° (ZININ). Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt.

2. **Isobutylamarsäure** $C_{50}H_{50}O_6$. *Bildung.* Beim Kochen von Benzamaron mit Natron und Isobutylalkohol (ZININ, *J.* 1877, 814). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 175—179° unter Anhydridbildung. Fast unlöslich in Wasser, löslich in 14 Thln. siedenden Alkohols. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, in Benzoësäure und Benzylisobutylbenzoësäure $C_{18}H_{20}O_2$. Die Lösungen der Alkalisalze gestehen beim Erkalten zur Gallerte. — $Ba.C_{50}H_{48}O_6 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln (aus wässerigem Alkohol). — $Ag_2.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

Anhydrid $C_{50}H_{46}O_4$. Vierseitige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 137° (ZININ). Destillirt in kleinen Mengen unzersetzt. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Isobutylamaronsäure.

XXVII. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-8}O_7$.

1. **Xanthochelidonsäure** $C_7H_6O_7$ s. S. 1264.

2. **Cholesterinsäure** $C_{12}H_{16}O_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Chromsäugemisch auf Cholsäure; bei der Oxydation von Cholesterin durch Salpetersäure (aber nicht mit Chromsäuregemisch) (TAPPEINER, *A.* 194, 216; vgl. REDTENBACHER, *A.* 57, 160; SCHLIEPER, *A.* 58, 375). Bei der Oxydation von Hyoglykocholsäure durch HNO_3 (GUNDELACH, STRECKER, *A.* 62, 228). — *Darstellung.* Man trägt 50 g Cholsäure in ein Gemisch von 200 g $K_2Cr_2O_7$, 800 g H_2O und 300 g H_2SO_4 ein, filtrirt die noch warme Lösung, sobald die Reaktion nachgelassen hat, stumpft das Fitrat mit Na_2CO_3 ab und verdunstet bei niederer Temperatur (TAPPEINER). — Nadeln (aus Aether). In heifsem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; ziemlich leicht löslich in Aether. Giebt mit Zucker und Schwefelsäure keine Gallenreaktion. Zerfällt, beim Erhitzen über 100° und auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in CO_2 und Pyrocholesterinsäure. Dreibasische Säure.

Die Salze sind fast alle amorph. Die Alkalisalze lösen sich sehr schwer in Alkohol. — $K_3.C_{12}H_{13}O_7$ (TAPPEINER). — $Ca_3(C_{12}H_{13}O_7)_2$. Wird aus der wässerigen Lösung beim Kochen oder durch Alkohol gefällt (GUNDELACH, STRECKER). — $Ba_3(C_{12}H_{13}O_7)_2 + 6H_2O$. Kann nicht durch Sättigen der Säure mit $BaCO_3$ erhalten werden, sondern nur durch Kochen mit Barytwasser und Fällen des überschüssigen Baryts durch CO_2. Erhitzt man eine kaltgesättigte Lösung der Säure in Barytwasser auf 120°, so scheidet sich das Salz in langen Prismen ab (T., *B.* 12, 1628). Das durch Abdampfen der Lösung erhaltene Salz reagirt alkalisch und ist in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem; unlöslich in Alkohol. Geht oberhalb 100° langsam in pyrocholesterinsaures Salz über. — Ag. $C_{12}H_{15}O_7 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der freien Säure mit Silbernitrat oder Silberacetat (T.). — Leicht löslich in Alkohol und daraus in hexagonalen Krystallen krystallisirend; viel weniger löslich in Wasser. — $Ag_3.C_{12}H_{13}O_7$. Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Körnern (SCHLIEPER).

B. Säuren $C_nH_{2n-10}O_7$.

1. Säuren $C_7H_4O_7$.

1. **Mekonsäure** (Oxypyrondicarbonsäure) $C_7H_4O_7 + 3H_2O = OH.C_5HO_2(CO_2H)_2 + 3H_2O$. *Vorkommen.* Im Opium. — *Darstellung.* Man zieht Opium mit Wasser aus, neutralisirt den Auszug mit $CaCO_3$, verdampft zum dünnen Syrup und setzt dann $CaCl_2$ hinzu, wodurch mekonsaures Calcium ausfällt. Den Niederschlag behandelt man dreimal mit einem Gemenge von 20 Thln. siedenden Wassers und starker Salzsäure (GREGORY, *A.* 24, 43), löst die freie Säure in NH_3, krystallisirt das Ammoniaksalz wiederholt aus Wasser um und zerlegt es durch HCl (HOW, *A.* 83, 352). — Blättchen oder rhombische Tafeln (BURGHARDT, *J.* 1874, 619). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 368. Lösungswärme in Wasser = — 9,1 Cal; Neutralisationswärme durch Natron (für das 1. Mol. NaOH = 14,4; für das 2. = 13,6; für das 3. = 8,7; für das 4. = 0,7) = 37,4 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 199; GAL, WERNER, *Bl.* 47, 161). Verliert bei 100° das Krystallwasser. Zerfällt beim Erhitzen zunächst in CO_2 und Komensäure $C_6H_4O_5$ und dann in CO_2 und Pyromekonsäure $C_5H_4O_3$. Schon beim Kochen mit Wasser, und noch leichter beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure, tritt Spaltung in CO_2 und Komensäure ein. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 4 Thln. kochenden Wassers (ROBIQUET, *A.* 5, 94); leicht löslich in Alkohol, wenig in absolutem Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine charakteristische, blutrothe Färbung (Nachweis von Opium). Die Färbung wird (ähnlich wie jene des Eisenrhodanids) durch Oxalsäure und Phosphorsäure (namentlich HPO_3) zerstört (DUPRÉ, *J.* 1875, 907). Wird von Salpetersäure lebhaft zu Oxalsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Silberlösung und etwas Salpetersäure entstehen CO_2, Oxalsäure und ein Niederschlag von Cyansilber (LIEBIG, *A.* 5, 286). Beim Kochen mit Kalilauge tritt totale Zerstörung in CO_2, Oxalsäure u. a. Körper ein, während beim Kochen mit Ammoniak nur Komenaminsäure $C_6H_5NO_4$ gebildet wird. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Isoamidomekonsäure $C_7H_5NO_7$. Von Bromwasser wird Mekonsäure sofort in Komensäure übergeführt. Auch HJ erzeugt nur Komensäure, während Natriumamalgam zu Hydromekonsäure $C_7H_{10}O_7$ reducirt (KORFF, *A.* 138, 195).

Salze: HOW, *A.* 83, 352. — $NH_4.C_7H_3O_7 + H_2O$. Feine Nadeln, die sauer reagiren; — $(NH_4)_2.C_7H_2O_7 + xH_2O$. Krystalle, wenig löslich in Wasser. — $Pb_3(C_7HO_7)_2 + 2H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der freien Säure mit Bleiacetat. — Unlöslich in Wasser (ROBIQUET; STENHOUSE, *A.* 51, 231). — Eisenoxydsalze: STENHOUSE. — $Fe_2Ca_3(C_7HO_7)_4 + 5H_2O$ (RENNIE, *J.* 1881, 937). — $Ag_3.C_7HO_7$. Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser. Entsteht beim Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit $AgNO_3$ (LIEBIG, *A.* 26, 114). — $Ag_2.C_7H_2O_7$. Weifser Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit $AgNO_3$ (L.).

Anilinsalz $2C_6H_7N.C_7H_4O_7$. Krystalle (KORFF, *A.* 138, 195). — Mekonsaurer Harnstoff $3CH_4N_2O.C_7H_4O_7$ (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699).

Monoäthylester $C_9H_8O_7 = OH.C_5HO_2(CO_2.C_2H_5).CO_2H$. *Darstellung.* Man leitet Salzsäuregas in eine Lösung von 1 Thl. bei 120° entwässerter Mekonsäure in 2 Thl. absolutem Alkohol unter Erwärmen, bis ein Niederschlag sich bildet. Dann giefst man die warme Masse in eine Schale, filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie wiederholt mit kaltem Alkohol und presst sie jedesmal aus. Sie werden hierauf über Kalk gestellt und die völlig salzsäurefreie Substanz zunächst aus absolutem Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisiert (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 450; vgl. HOW, *A.* 83, 358). — Ziemlich grofse Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179° (M.). Sehr leicht löslich in Aether, heifsem Alkohol und siedendem Wasser, weniger in absolutem Alkohol. Reagirt stark sauer. Giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung. Bildet mit NH_3 Mekonamidsäure und mit Brom, schon in der Kälte, Dibromkomensäureester.

Salze: How. — $Ba(C_9H_7O_7)_2$ (bei 100°). Gelbe, rhombische Krystalle. — $Ba.C_9H_6O_7$. Kleine Nadeln. — $Ag.C_9H_7O_7 + H_2O$. Kleine Krystalle (aus siedendem Wasser). Wird durch Fällen der wässerigen Lösung des Esters mit $AgNO_3$ erhalten.

Mekonäthyläthersäure $C_9H_8O_7 + H_2O = C_2H_5O.C_5HO_2(CO_2H)_2 + H_2O$. *Darstellung.* Man kocht Triäthylmekonat zwei Tage lang mit Wasser und verdunstet die erhaltene Lösung (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 456). — Warzenförmig vereinigte kleine Prismen. Schmilzt bei 200°, dabei in CO_2 und Komenäthyläthersäure zerfallend. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Die wässerige, stark sauer reagirende Lösung wird durch Eisenchlorid nicht geröthet. Die Salze sind, bis auf das Cu- und Pb-Salz, leicht löslich in Wasser. — $Pb.C_9H_6O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit Bleizucker. Krystallisirt aus siedendem Wasser in seideglänzenden Nadeln.

Mekonsäureäthylester $C_{16}H_{12}O_{14} = C_2H_5.C_7H_3O_7 + C_7H_4O_7$. *Bildung.* Bleibt in der Mutterlauge von der Darstellung des Monoäthylesters, wenn statt absoluten Alkohols gewöhnlicher Weingeist angewandt wird (HOW). — Amorphes Pulver, ungemein löslich in heifsem Wasser. Löst sich in heifsem, wässerigem Ammoniak, ohne dass mekonamidsaures Ammoniak sich ausscheidet.

Diäthylester $C_{11}H_{12}O_7 = OH.C_5HO_2(CO_2.C_2H_5)_2$ (HOW). *Darstellung.* Man verfährt wie bei der Darstellung des Monäthylesters, leitet aber so lange HCl ein, bis der zuerst entstandene Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist. Man lässt dann einige Stunden stehen und giefst die Lösung in wenig kaltes Wasser, wodurch der Diäthylester ausfällt, den man aus heifsem Wasser umkrystallisirt. In Lösung bleiben der Monoäthylester und Komenäthylester (MENNEL). — Krystallisirt aus koncentrirter, heifser, wässeriger Lösung in wasserfreien Blättchen, aus etwas verdünnterer Lösung mit $\frac{1}{2}H_2O$ in langen Nadeln. Schmelzp.: 111,5° (MENNEL). Sehr leicht löslich in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. — $NH_4.C_{11}H_{11}O_7$. Gelbe Nadeln (aus Weingeist). — $Ba(C_{11}H_{11}O_7)_2$. Halbgallertartiger Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser. — Das Silbersalz bereitet man durch Versetzen einer Lösung des Esters in siedendem Wasser mit 1 Mol. $AgNO_3$ und 1 Mol. NH_3 (M.). — Gelber, voluminöser Niederschlag. Leicht löslich in NH_3 und NHO_3; wird aus der ammoniakalischen Lösung durch HNO_3 nicht gefällt.

Triäthylmekonat $C_{13}H_{16}O_7 = C_2H_5O.C_5HO_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *Darstellung.* Aus mekondiäthylestersaurem Silber und C_2H_5J (MENNEL). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Aeufserst schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und $CHCl_3$. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid nicht geröthet. Liefert bei längerem Kochen mit Wasser Mekonäthyläthersäure. Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen.

Mekonamidsäure $C_7H_5NO_6 + H_2O = OH.C_5HO_2(CO.NH_2).CO_2H + H_2O$. *Bildung.* Beim Vermischen von Mekonsäuremonoäthylester mit Ammoniaklösung scheidet sich bald mekonamidsaures Ammoniak aus (HOW; MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 461). — Die freie Säure wird durch Zerlegen des Ammoniaksalzes durch HCl erhalten und krystallisirt aus Wasser in Rinden. Die über H_2SO_4 getrocknete Säure hält $1H_2O$ (M.). Die Salze sind meist amorph. Durch Erwärmen mit Kalilauge oder Abdampfen mit NH_3 geht die Säure in Mekonsäure über. Auch beim Auflösen derselben in heifser konc. HCl wird Mekonsäure gebildet. — $(NH_4)_2.C_7H_3NO_6$. Gelber, gallertartiger Niederschlag, der zu einem gelben Pulver austrocknet. Leicht löslich in heifsem Wasser unter Zersetzung; unlöslich in kaltem Alkohol.

Mekondiamidosäure $C_7H_6N_2O_5 = OH.C_5HO_2(CO.NH_2)_2$ *Bildung.* Beim Kochen von Mekonsäurediäthylester mit Ammoniak (HOW, *J.* 1855, 494). — Grauweifses Pulver; reagirt stark sauer. Schwer löslich in kaltem Wasser und verdünnten Säuren. Wird durch Alkalien leicht zersetzt.

Isoamidomekonsäure $C_7H_5NO_7 + H_2O = C_7H_4(N.OH)O_6 + H_2O$. *Bildung.* Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Mekonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin (ODERNHEIMER, *B.* 17, 2081). Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, saugt dann die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie rasch aus Wasser um. — Kleine Nadeln. Zersetzt sich plötzlich bei 190°, ohne vorher zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, Aether und $CHCl_3$, unlöslich in Ligroïn. Leicht löslich in Ammoniak, schwer in Natron. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Kälte. Spaltet, beim Kochen mit rauchender Salzsäure, Hydroxylamin ab. — $Na_2.C_7H_3NO_7$. Wird durch Neutralisation der Säure dargestellt. Unlöslich in Alkohol. Durch überschüssiges Natron entsteht ein grünes Salz. — $Ca(C_7H_4NO_7)_2 + 2H_2O$. Nädelchen, erhalten durch Versetzen einer wässerigen Lösung der Säure mit $CaCl_2$. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ca.C_7H_3NO_7 + 4H_2O$. Flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird erhalten aus

dem Ammoniaksalz mit $CaCl_2$. Unlöslich in Alkohol. — $Ba.C_7H_3NO_7 + 10H_2O$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $BaCl_2$ als flockiger Niederschlag erhalten, der sich bald in Nadeln umwandelt. Schwer löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol. — $Ag_2.C_7H_3NO_7 + H_2O$. Niederschlag, erhalten durch Fällen einer kalten, wässerigen Lösung der Säure mit $AgNO_3$. Sehr schwer löslich in (heifsem) Wasser, unlöslich in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen unter heftigem Funkensprühen. Versetzt man eine Lösung der Säure in überschüssigem Ammoniak mit $AgNO_3$, so wird ein Silberspiegel gebildet.

2. **Säure** $C_7H_4O_7$ (?). *Bildung.* Aus Komensäureäthylester $C_6H_3O_5.C_2H_5$ und Natriumamalgam s. Bd. I, S. 663.

2. Säuren $C_8H_6O_7$.

1. **Gallocarbonsäure** $C_8H_6O_7 + 3H_2O = (OH)_3.C_6H(CO_2H)_2$ ($CO_2H : CO_2H : OH : OH : OH$ = 1 : 2 : 3 : 4 : 5). *Bildung.* Entsteht, neben Pyrogallocarbonsäure $C_7H_6O_5$, beim Erhitzen von Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$, oder von Gallussäure $C_7H_6O_5$, mit Ammoniumcarbonat auf 130° (SENHOFER, BRUNNER, *M.* 1, 468). Das Rohprodukt wird durch HCl zerlegt, die freien Säuren durch Aether ausgezogen und die ätherische Lösung mit $BaCO_3$ und Wasser geschüttelt, wodurch das unzersetzte Pyrogallol im Aether gelöst bleibt. Die gebildeten Baryumsalze kocht man mit Wasser aus und erhält zunächst Krystalle des viel schwerer löslichen gallocarbonsauren Baryums. — Sehr feine Nadeln (aus Wasser). Verliert erst bei 180° alles Krystallwasser. Schmilzt oberhalb 270° unter Entwickelung von CO_2. Löslich in über 2000 Thln. Wasser von 0°, leichter in Aether und besonders in Alkohol; ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser. Giebt mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine violette, mit koncentrirter eine grünbraune Färbung. Bleibt beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 140° unverändert. Beim Erhitzen der Säure mit Wasser und überschüssigem Calciumcarbonat (oder $MgCO_3$) färbt sich der Bodensatz rothviolett, mit $BaCO_3$ nur grau. — $K_2.C_8H_4O_7 + 2H_2O$. Feine Nadeln. — $Ca.C_8H_4O_7 + 6H_2O$. Röthliche, flache Prismen; sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_8H_4O_7 + H_2O$. Mikroskopische, graue Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem und heifsem Wasser. Beim Neutralisiren der Säure mit Barytwasser entsteht ein dunkelblaues Pulver $Ba_2.C_8H_2O_7$ (?). — $Ag_2.C_8H_4O_7$. Eine Lösung der Säure in wässerigem Alkohol giebt mit Silbernitrat einen weifsen, amorphen Niederschlag, der am Lichte rasch blaugrün wird.

2. **Carbogallussäureäthylester** $C_{12}H_{14}O_7 = (OH)_3.C_6H(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Behandeln von (Natrium-?) Gallussäureäthylester mit Chlorameisensäureester (DRECHSEL, MÖLLER, *J. pr.* [2] 17, 164). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 116,5°. Löslich in kochendem Wasser; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether.

3. Säure $C_{10}H_{10}O_7 = (OH)_2.C_6H_2(CO_2H).CH(OH).CH_2.CO_2H$.

Anhydrid (Normekoninessigsäure) $C_{10}H_8O_6 = (OH)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO>O\\CH\end{matrix}\right.\,CH_2 . CO_2H$. *Bildung.* Bei einstündigem Kochen von Mekoninessigsäure (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2293). — Lange Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 228°. Wird durch wenig Eisenchlorid blau, durch mehr grün gefärbt. Reducirt schon in der Kälte Silberlösung. — $Ba(C_{10}H_7O_6)_2$ (bei 120°).

Aethylester $C_{12}H_{12}O_6 = C_{12}H_7O_6.C_2H_5$. *Bildung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (LIEBERMANN, KLEEMANN). — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 131°. Die wässerige Lösung reagirt sauer und bewirkt in Barytwasser eine Fällung.

Dimethyläthersäure (Opianylessigsäure) $C_{12}H_{14}O_7 = (CH_3O)_2.C_6H_2(CO_2H).CH(OH).CH_2.CO_2H$. *Bildung.* Die Salze dieser Säure entstehen beim Erwärmen ihres Anhydrides $C_{12}H_{12}O_6$ (s. u.) mit Baryt u. s. w. (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2292). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig: beim Versetzen der Säure mit Mineralsäuren fällt sofort das Anhydrid aus. Auch die Ester scheinen nicht zu existiren, denn beim Behandeln des Silbersalzes mit CH_3J erhält man den Methylester des Anhydrides. — $Ba.C_{12}H_{12}O_7$ (bei 120°). Glänzende, kleine Säulen. — $Ag_2.\bar{A}$. Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid (Mekoninessigsäure) $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3O)_2.C_6H_2\left\langle\begin{matrix}CO>O\\CH\end{matrix}\right.\,CH_2 . CO_2H$. *Bildung.* Man erhitzt 10 Stunden lang im Wasserbade 3 Thle. Opiansäure mit 1½ Thl. Malonsäure, 2 Thln. Eisessig und 1½ Thl. Natriumacetat (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2290). $(CH_3O)_2.C_6H_2(CHO).CO_2H + CH_2(CO_2H)_2 = C_{12}H_{12}O_6 + CO_2 + H_2O$. Man zieht das Produkt durch Wasser aus. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 167°. Nimmt direkt kein Brom auf. Geht durch Kochen mit Baryt in Opianylessigsäure $C_{12}H_{12}O_7$ über. — Einbasische Säure. — $Ca(C_{12}H_{11}O_6)_2$. Schwer in Wasser lösliche Nadeln. — $Ag.\bar{A}$. Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Wasser in Wärzchen.

Methylester $C_{13}H_{14}O_6 = C_{12}H_{11}O_6.CH_3$. *Bildung.* Aus opianylessigsaurem Silber und CH_3J bei 100° (LIEBERMANN, KLEEMANN). — Wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroïn, in glänzenden Plättchen gefällt. Schmelzp.: 124°.

Aethylester $C_{14}H_{16}O_6 = C_{12}H_{11}O_6.C_2H_5$. *Darstellung.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (LIEBERMANN, KLEENANN). — Blättchen. Schmelzp.: 82,5°. Löslich in Alkohol, Aether und in heifsem Wasser.

o-Nitromekoninessigsäure $C_{12}H_{11}NO_8 = (CH_3O)_2.C_6H(NO_2)\left\langle{CO>O \atop CH\cdot CH_2.CO_2H}\right.$. *Bildung.* Beim Auflösen von Mekoninessigsäure in rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2295). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 176°. Die Lösung in Vitriolöl ist gelb und wird beim Erwärmen kirschroth. Wird durch Sn + HCl in das Anhydrid $C_{12}H_{11}NO_5$ der Dimethoxyloxyhydrostyrilcarbonsäure $C_{12}H_{13}NO_6$ übergeführt. — $Ca(C_{12}H_{10}NO_8)_2$ (bei 125°). Niederschlag, aus gelben Nadeln bestehend.

Aethylester $C_{14}H_{15}NO_8 = C_{12}H_{10}NO_8.C_2H_5$. Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 129° (LIEBERMANN, KLEEMANN). Unlöslich in Wasser und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Dimethoxyloxyhydrocarbostyrilcarbonsäure $C_{12}H_{13}NO_6 = (CH_3O)_2.C_6H(CO_2H)\left\langle{CH(OH).CH_2 \atop NH - CO}\right.$ $(CO_2H : CH : NH : CH_3O : CH_3O = 1:2:3:5:6)$. *Bildung.* Das Baryumsalz entsteht beim Kochen des Anhydrids $C_{12}H_{11}NO_5$ (s. u.) mit Barytwasser (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2297). — Beim Ansäuern des Baryumsalzes fällt sofort das Anhydrid $C_{12}H_{11}NO_5$ aus. — $Ba(C_{12}H_{12}NO_6)_2 + 6H_2O$. Glasglänzende Nadeln.

Anhydrid (Dimethoxylhydrocarbostyrillakton) $C_{12}H_{11}NO_5 = (CH_3O)_2.C_6H\left\langle{CO>O \atop CH - CH_2.CO.NH}\right.$. *Bildung.* Beim Behandeln von o-Nitromekoninessigsäure mit Sn und HCl (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2296). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Abgabe von CO_2 bei 256°. Mäfsig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether und Benzol. Löst sich in Barytwasser; beim Kochen damit resultirt Dimethoxyloxyhydrocarbostyrilcarbonsäure. Liefert mit PCl_5 bei 170° das Anhydrid $C_{12}H_{10}ClNO_4$ (s. u.).

Dimethoxyldihydrooxychlorchinolindicarbonsäure $C_{12}H_{12}ClNO_5 = (CH_3O)_2.C_6H(CO_2H)\left\langle{CH(OH) \atop N:CCl}\right\rangle CH_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Anhydrides $C_{12}H_{10}ClNO_4$ (s. u.) mit Barytwasser (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2298). — $Ba(C_{12}H_{11}ClNO_5)_2$. Krystallinisch; schwer löslich in Alkohol.

Anhydrid (Dimethoxyldihydrochlorchinolinlakton) $C_{12}H_{10}ClNO_4 = (CH_3O)_2.C_6H(CO)\left\langle{CH \atop N:Cl}\right\rangle CH_2$ (mit —O— Brücke). *Bildung.* Bei 2stündigem Erhitzen auf 165—175° von 1 Thl. Dimethoxylhydrocarbostyrillakton $C_{12}H_{11}NO_5$ (s. o.) mit 2 Thln. PCl_5 und etwas $POCl_3$ (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2298). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 218° unter Entwickelung von CO_2. Leicht löslich in Alkohol. Wird von HJ bei 120° in das Anhydrid $C_{10}H_7NO_4$ übergeführt.

Dioxydihydrochinolinlakton $C_{10}H_7NO_4 = (OH)_2.C_6H\left\langle{CO>O \atop CH - CH_2.CH : N}\right.$. *Bildung.* Bei einstündigem Erhitzen auf 120° von Dimethoxyldihydrochlorchinolinlakton $C_{12}H_{10}ClNO_4$ mit einer Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig (LIEBERMANN, KLEEMANN, *B.* 19, 2298). Man behandelt das ausgeschiedene Produkt mit Alkohol und krystallisirt das in Alkohol Unlösliche aus Wasser um. — Schmilzt bei 220° unter Zersetzung.

4. **Ipecacuanhasäure** $C_{14}H_{18}O_7$. *Vorkommen.* In der Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha (WILLIGK, *J.* 1850, 390). — *Darstellung.* Die Wurzel wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,84) ausgekocht, die Lösung mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Essigsäure behandelt. Die Lösung fällt man mit Bleiessig und etwas NH_3, vertheilt den Niederschlag in Aether und zerlegt ihn durch H_2S. — Amorph, rötlichbraun. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Reducirt Silber- und Quecksilbersalze. — $Pb.C_{14}H_{16}O_7 + H_2O$ u. a. Bleisalze. — Die freie Säure wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt.

5. **Chologlykolsäure** $C_{26}H_{42}O_7$. *Bildung.* In eine auf 8° abgekühlte Lösung von Glykocholsäure in Salpetersäure wird salpetrige Säure geleitet (LANG, *Bl.* 25, 182). Man neutralisirt mit Baryt, koncentrirt durch Abdampfen und fällt mit Salzsäure. — Amorph,

giebt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Glykocholsäure. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. — $Na.C_{26}H_{41}O_7$. Amorph. — $Ba(C_{26}H_{41}O_7)_2 + 3H_2O$. Dünne Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol. — $Ag.C_{26}H_{41}O_7$. Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol. Schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem Harz.

C. Säuren $C_nH_{2n-12}O_7$.

1. Säuren $C_9H_6O_7$.

1. **o-Phenoltricarbonsäure** (Oxytrimesinsäure) $C_9H_6O_7 = OH.C_6H_2(CO_2H)_3(CO_2H : OH : CO_2H : CO_2H = 1:2:3:5)$. *Bildung.* Beim Erhitzen von basisch-salicylsaurem Natrium im Kohlensäurestrome über 300° (OST, *J. pr.* [2] 14, 95). $C_7H_6O_3 + 2CO_2 = C_9H_6O_7$. Beim Schmelzen von Sulfamintrimesinsäure $(SO_2.NH_2).C_6H_2(CO_2H)_3$ mit Kali (JACOBSEN, *A.* 206, 204). — *Darstellung* Man erhitzt scharf getrocknetes Natriumphenol $C_6H_5.ONa$ im Kohlensäurestrome zunächst auf 180° (um Salicylsäure zu bilden) und dann längere Zeit (bei 900 g $C_6H_5O.Na$ — 80—90 Stunden) auf 360°, bis kein Phenol mehr überdestillirt (OST, *J. pr.* [2] 15, 302). Der Retorteninhalt wird in Wasser gelöst, mit HCl angesäuert, filtrirt und das Filtrat, nach dem genauen Neutralisiren mit NH_3, durch überschüssiges Chlorbaryum gefällt. Den Niederschlag zerlegt man durch einen grofsen Ueberschufs an heifser Salzsäure. Die freie Säure wird wieder mit NH_3 neutralisirt, mit $MgSO_4$ gefällt und der Niederschlag durch HCl zerlegt (OST, *J. pr.* [2] 17, 284). — Krystallisirt aus koncentrirten, heifsen, wässerigen Lösungen mit $1H_2O$ in Warzen und aus verdünnten Lösungen mit $2H_2O$ in langen, feinen Nadeln. Verliert bei 120° das Krystallwasser; oberhalb 180° tritt Zerlegung in CO_2, Salicylsäure, a-Oxyisophtalsäure und Phenol ein. Löslich in 200 Thln. Wasser bei 10°, bedeutend leichter in heifsem. Leicht löslich in heifsem Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in $CHCl_3$. Giebt mit Eisenchlorid eine röthlichbraune Färbung (JACOBSEN, *A.* 206, 205). Liefert mit PCl_5 zunächst das entsprechende Chlorid, beim Erhitzen mit überschüssigem Chlorphosphor aber das Chlorid der Chlortrimesinsäure $C_9H_5ClO_6$. Vermag nicht mehr sich mit CO_2 zu verbinden. — Die neutralen Salze sind unlöslich oder schwer löslich (OST, *J. pr.* [2] 14, 113). — $Ca(C_9H_5O_7)_2 + 6H_2O$. *Darstellung.* Durch Erhitzen der freien Säure mit $CaCl_2$. — Lange Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heifsem. — $Ca_3(C_9H_3O_7)_2 + 8H_2O$. — $Ba_3(C_9H_3O_7)_2 + 8H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der mit NH_3 neutralisirten Säure durch $BaCl_2$. — Krystallinisch; unlöslich in heifsem Wasser. — $Ag_3.C_9H_3O_7 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich in viel heifsem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln.

Diäthylester $C_{13}H_{14}O_7 + H_2O = OH.C_6H_2(CO_2.C_2H_5)_2.CO_2H + H_2O$. Lange, breite Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Ziemlich löslich in heifsem Wasser, sehr leicht in kaltem Alkohol. Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 148° (OST). $Na.C_{13}H_{13}O_7 + H_2O$. Haarfeine Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol.

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_7 = C_9H_3O_7(C_2H_5)_3$. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit absolutem Alkohol und HCl. — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84° (OST). Destillirt nicht unzersetzt. Löslich in 25 Thln. kaltem Alkohol, leicht in heifsem und in Aether — $Na(C_2H_5)_3.C_9H_2O_7$. *Darstellung.* Durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Esters mit alkoholischer Natronlauge. — Der krystallinische Niederschlag geht bald in grofse, schiefwinkelige Prismen über. Unlöslich in Wasser, Aether und in kaltem Alkohol. Löst sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Bildung von diäthylestersaurem Natrium.

2. **Oxytrimellithsäure** $OH.C_6H_2(CO_2H)_3 + 2H_2O(CO_2H:CO_2H:CO_2H:OH = 1:2:4:5)$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Sulfotrimellithsäure $(CO_2H)_3.C_6H_2.SO_3H$ mit Kali (JACOBSEN, *B.* 16, 192). — Glasglänzende Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 245°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, äufserst leicht in Alkohol. Liefert bei der Destillation mit Kalk Phenol. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl auf 230—240°, in CO_2 und m-Oxybenzoësäure. Wird durch Eisenchlorid intensiv dunkel braunroth gefärbt. — $Ba_3(C_9H_3O_7)_2 + 5H_2O$. Sehr kleine Prismen. Ist, einmal ausgeschieden, äufserst schwer löslich in Wasser.

2. Säure $C_{12}H_{12}O_7 = CO_2H.C_6H_4.C(OH)(CH_2.CO_2H)_2$. *Bildung.* Beim Kochen von Phtalyldimalonsäureester mit (7 Mol.) Kalilauge (WISLICENUS, *A.* 242, 80). $\overline{CO.C_6H_4.C}$ (Brücke: O) $[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + 7KOH = C_{12}H_9O_7.K_3 + 4C_2H_5.OH + 2K_2CO_3$. Man übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Die syrupförmige Säure geht, beim Stehen über H_2SO_4, allmählich in das Anhydrid über.

Anhydrid (Phtalyldiessigsäure) $C_{12}H_{10}O_6 = \overbrace{CO.C_6H_4.C}^{O}(CH_2.CO_2H)_2$. Kurze, glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 158°. Zweibasische Säure. Geht, durch Erhitzen mit Alkalien, in die Säure $C_{12}H_{12}O_7$ über. — $Ba.C_{12}H_8O_6 + 2H_2O$. Sehr kleine Prismen. — $Ag_2.C_{12}H_8O_6$. Niederschlag, unlöslich in Wasser.

3. **Säure** $C_{18}H_{24}O_7$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Benzoylglykolsäure (OTTO, *A.* 145, 350). $2CH_2(C_7H_5O_2).CO_2H + 10H = C_{18}H_{24}O_7 + H_2O$. — Dickflüssige, nach menschlichen Fäces riechende Masse. Unlöslich in Wasser und reinem Aether, leicht löslich in Benzol und Alkohol. — $Ba.C_{18}H_{22}O_7$. Gummiartig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4. **Cholansäure** $C_{24}H_{36}O_7$ oder $C_{25}H_{38}O_7$ — s. S. 1279.

D. Säuren $C_nH_{2n-14}O_7$.

1. **Phtalyloxymalonsäure** $C_{11}H_8O_7 = \overbrace{CO.C_6H_4.C}^{O}(OH).CH(CO_2H)_2$.

Aethyläthersäurediäthylester $C_{17}H_{20}O_7 = \overbrace{CO.C_6H_4.C}^{O}(OC_2H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Das Salz $C_8H_4O_2(OC_2H_5)CNa(CO_2.C_2H_5)_2$ scheidet sich allmählich aus beim Vermischen einer Lösung von (1 Mol.) Phtalylmalonsäureester $\overbrace{CO.C_6H_4.C}^{O}:C(CO_2.C_2H_5)_2$ mit der Lösung von (1 Atom) Natrium in (12 Thln.) absolutem Alkohol (WISLICENUS, *A.* 242, 46). Man zerlegt das Salz durch Säuren. — Dickflüssig. Verbindet sich mit (löst sich in) Natron. Zerfällt, beim Kochen mit Natron, in Alkohol, Phtalsäure und Malonsäure. — $Na.C_{17}H_{19}O_7$. Glasglänzende Prismen. Aeufserst löslich in Wasser, schwer in kaltem, absolutem Alkohol. Wird aus der koncentrirten, wässerigen Lösung, durch Natron, zunächst als ein Oel gefällt, das nach einiger Zeit fest wird. — $Cu(C_{17}H_{19}O_7)_2 + 2H_2O$. Grüner Niederschlag. Krystallisirt aus heifsem Alkohol in grünen Prismen, die unterhalb 90° schmelzen. Beim Erhitzen des Salzes auf 100° hinterbleibt Kupferbenzoat.

2. **Phtalyloxyäthylmalonsäure** $C_{13}H_{12}O_7 = \overbrace{CO.C_6H_4.C}^{O}(OH).C(C_2H_5)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Siehe den Aethyläthersäurediäthylester $C_{19}H_{24}O_7$ (s. u.) (WISLICENUS, *A.* 242, 52). Man zerlegt dieses Derivat durch (5 Mol.) alkoholischer Kalilösung (von 10 %), in der Kälte. — Die freie Säure ist äufserst unbeständig und zerfällt, im Momente des Freiwerdens, in Phtalsäure und Aethylmalonsäure. — $K_3.C_{13}H_9O_7$ (bei 100°). Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in äufserst zerfliefslichen Blättchen gefällt. — $Ag_3.C_{13}H_9O_7$. Amorpher Niederschlag.

Aethyläthersäurediäthylester $C_{19}H_{24}O_7 = \overbrace{CO.C_6H_4.C}^{O}(OC_2H_5).C(C_2H_5).(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus dem trocknen Natriumsalz des Phtalyloxymalonäthyläthersäurediäthylesters $\overbrace{CO.C_6H_4.C}^{O}(OC_2H_5).CNa(CO_2.C_2H_5)_2$ und C_2H_5J bei 100° (WISLICENUS). Uebergiefst man jenes Natriumsalz mit absolutem Alkohol und C_2H_5J, so erhält man nur Aether, NaJ und Phtalylmalonsäureester. — Flüssig.

E. Säuren $C_nH_{2n-16}O_7$.

1. **Naphtolglykuronsäuren** $C_{16}H_{16}O_7$.

1. *α*-**Säure.** *Bildung.* Tritt im Harne auf beim Einnehmen von *α*-Naphtol (LESNIK, NENCKI, *B.* 19, 1537). Man fällt den Harn mit Bleiessig, wäscht den Niederschlag mit Wasser, übergiefst ihn dann mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, die ausgeschiedene Säure mit $CHCl_3$ gewaschen und dann aus Wasser umkrystallisirt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 202—203°. Wird durch verdünnte Mineralsäuren in *α*-Naphtol- und Glykuronsäure gespalten. Sehr schwer löslich in $CHCl_3$. Die wässerige Lösung wird durch Vitriolöl vorübergehend smaragdgrün gefärbt.

2. *β*-**Säure** $C_{16}H_{16}O_7 + 2H_2O$. *Bildung.* Erscheint im Harne beim Einnehmen von *β*-Naphtol (LESNIK, NENCKI, *B.* 19, 1536). — *Darstellung.* Wie bei der *α*-Säure.

— Lange Nadeln. Schmelzp.: 150°. Wenig löslich in Wasser (weniger als die α-Säure), leichter in Alkohol und Aether, sehr schwer in $CHCl_3$. [α] = — 88°. Beim Eingießen von Vitriolöl in die wässerige Lösung färbt sich die Berührungsstelle beider Schichten blaugrün. Wird von Mineralsäuren in β-Naphtol und Glykuronsäure gespalten. — $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$. Leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100° $2H_2O$.

2. Hesperinsäure $C_{22}H_{28}O_7$. *Vorkommen.* In den Pomeranzenschalen (TANRET, *Bl.* 46, 500). — *Darstellung.* Man zieht die Schalen durch Alkohol von 60° aus, verjagt den Alkohol und schüttelt den Rückstand mit $CHCl_3$. Man verdunstet die Chloroformlösung und übergießt den Rückstand mit kaltem Alkohol, wobei Hesperinsäure ungelöst bleibt. — Sehr feine, lanzenförmige Krystalle. Nicht flüchtig. Geschmacklos. Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol. Löslich in 60 Thln. $CHCl_3$ und in 100 Thln. kochendem Alkohol. Das Na-, K- und Ca-Salz sind amorph, löslich in Wasser und werden durch CO_2 zerlegt. Verbindet sich nicht mit Ammoniak. — $Ca(C_{22}H_{27}O_7)_2$.

F. Säuren $C_nH_{2n-18}O_7$.

1. Glaukomelansäure $C_{12}H_6O_7$ (?). *Bildung.* Eine Lösung von Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ in mäßig starker Kalilauge scheidet, beim Stehen an der Luft, schwarze Krystalle von glaukomelansaurem Kalium aus (WÖHLER, MERKLEIN, *A.* 45, 138). — $K_2.C_{12}H_4O_7 + H_2O$. Schwarzes, glänzendes Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser mit dunkler Purpurfarbe; unlöslich in Alkohol, löslich in heißer, koncentrirter Kalilauge mit tief smaragdgrüner Farbe. Wandelt sich, beim Erwärmen mit Wasser, in ellagsaures Kalium um. Aus glaukomelansaurem Kalium scheidet sich, beim Erwärmen mit Salzsäure, Ellagsäure aus.

2. Säuren $C_{14}H_{10}O_7$.

1. **Glaukohydroellagsäure** $CH_2<\begin{matrix}C_6H(OH)_3\\C_6H(OH)_2.CO_2H\end{matrix}$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Ellagsäure mit Natriumamalgam (REMBOLD, *B.* 8, 1497; COBENZL, *M.* 1, 671). — Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine blaue und hierauf eine grüne Färbung; auch mit $FeSO_4$ entsteht eine blaue Färbung.

2. **Katellagsäure** $C_{14}H_{10}O_7$ oder $C_{14}H_8O_7$ (?). *Bildung.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Protokatechusäure mit trockner Arsensäure auf 160°. Entsteht auch bei längerem Stehen, einer Lösung von Protokatechusäure in Soda, an der Luft (SCHIFF, *B.* 15, 2590). $2C_7H_6O_4 + O = C_{14}H_{10}O_7 + H_2O$. — Gleicht der Ellagsäure. Löst sich in Salpetersäure mit Orangefarbe.

3. Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7$ — s. S. 1124.

4. Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ — s. S. 1131.

5. Säuren $C_{18}H_{18}O_7$.

1. **α-Usninsäure** $C_{18}H_{18}O_7$ oder $C_{54}H_{50}O_{21}$ (?). *Vorkommen.* In Flechtenarten: Usneaarten (KNOP, *A.* 49, 104), Ramalina calicaris (var. fraxinea und chnaumatica) (STENHOUSE, *A.* 68, 98; HESSE, *A.* 117, 344), Cladonia rangiferina *Ach.* (ROCHLEDER, HELDT, *A.* 48, 8). — *Darstellung.* Man macerirt die Flechten (Usnea florida, Cladonia, STENHOUSE; — Ramalina cal., HESSE) 20 Minuten lang mit verdünnter Sodalösung, fällt die Lösung mit HCl, digerirt den Niederschlag mit Kalkmilch und Wasser bei 40° und fällt das Filtrat mit HCl (STENHOUSE, *A.* 155, 51). Die freie Säure wird mit (10 Thln.) Wasser und überschüssigem Natron versetzt, die filtrirte Lösung durch Eintragen von festem Natriumdicarbonat gefällt und der Niederschlag mit Sodalösung (spec. Gew. = 1,14) gewaschen. Man löst ihn wieder in Natronlauge, fällt mit $NaHCO_3$, löst den Niederschlag in Alkohol und Natronlauge, fällt die Lösung mit Essigsäure oder HCl und krystallisirt die Säure aus Benzol um (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* 39, 234). — Schwefelgelbe Prismen, Schmelzp.: 202° (HESSE). Kaum löslich in kaltem Alkohol, schwer in kaltem Aether, ziemlich löslich in siedendem Aether. Sehr schwache Säure: wird aus dem Natrium- und Calciumsalz durch CO_2 ausgetrieben. Giebt bei der trocknen Destillation kein β-Orcin (ST.). Wandelt sich, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Usnolsäure um. — $Na.C_{18}H_{17}O_7$. *Darstellung.* Man übergießt 1 Thl. Säure mit 20 Thln. siedenden Wassers und soviel Natron, dass fast alle Säure sich löst. — Blassgelbe, seideglänzende Nadeln. Nicht sehr leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung wird durch

CO_2 alle Säure gefällt (STENHOUSE, *A.* 155, 54). — $K.\bar{A} + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen der Säure mit K_2CO_3. — Blätter (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser (HESSE).

Beim Kochen der filtrirten Lösung von Usninsäure in Kalkmilch entsteht ein Niederschlag, der aus tiefgelben, rhomboïdalen Krystallen besteht. Dieses charakteristische Calciumsalz wird durch CO_2 völlig zerlegt (STENHOUSE). — $Ba.\bar{A}_2$ (bei 100°). Seideglänzender Niederschlag (erhalten aus dem Kaliumsalz und $BaCl_2$), unlöslich in Wasser, löslich in starkem Alkohol. Das aus Alkohol umkrystallisierte Salz ist wasserfrei und löst sich, nur nach vorherigem Behandeln mit heifsem Wasser, wieder in Alkohol (KNOP). — $Cu.\bar{A}_2$ (bei 100°). Grasgrüner Niederschlag (K.).

Usnolsäure $C_{27}H_{24}O_{10}$. *Darstellung.* Die Lösung von 1 Thl. Usninsäure in 3 Thln. kaltem Vitriolöl wird 3 Stunden lang auf 60° erwärmt, dann, nach dem Erkalten, in 15 Thle. Wasser gegossen und der abfiltrirte Niederschlag mit 30 Thln. Wasser übergossen, wieder filtrirt und mit 10 Thln. Alkohol gekocht. Man lässt nun einen Tag lang stehen, filtrirt und löst den Niederschlag in 40 Thln. kochenden Alkohols (STENHOUSE, GROVES). — Kleine, gelbliche Prismen. Schmelzp.: 213,5°. Fast unslöslich in Aether, CS_2, C_6H_6, wenig löslich in kochendem Alkohol.

Ist nach PATERNÒ (*G.* 12, 247) nach der Formel $C_{26}H_{24}O_{10}$ zusammengesetzt.

2. **β-Usninsäure** (Cladoninsäure). *Vorkommen.* In der Cladonia rangiferina (HESSE, *A.* 117, 346). — Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 175°. Verhält sich im allgemeinen wie α-Usninsäure. Giebt bei der trocknen Destillation β-Orcin $C_8H_{10}O_2$ (STENHOUSE, *A.* 155, 58.)

6. **Barbatinsäure** $C_{19}H_{20}O_7$. *Vorkommen.* Findet sich, neben viel Usninsäure, in der Flechte Usnea barbata (STENHOUSE, GROVES, *A.* 203, 302). — *Darstellung.* Die von beigemengter Evernia u. s. w. möglichst gereinigte Flechte (1 Thl.) wird viermal mit je 20 Thln. Wasser und $^1/_{10}$ Thl. CaO (vorher gelöscht) ausgezogen, die Lösungen sofort mit HCl gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und mit säurehaltigem Wasser stehen gelassen. Er wird dann abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und mit 40 Thln. Benzol ausgekocht. Die Benzollösung destillirt man auf $^1/_6$ des Volumens ab und behandelt die ausgeschiedenen Krystalle wiederholt mit kleinen Mengen Aether. Hierbei bleibt die in kaltem Aether wenig lösliche Usninsäure zurück. Die in Lösung gegangene Barbatinsäure krystallisirt man aus Benzol um, oder man löst sie in sehr verdünnter Kalilauge und fällt durch Einleiten von CO_2 saures barbatinsaures Kalium. — Nadeln oder längliche Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 186°. Zerfällt bei der trocknen Destillation oder beim Kochen mit Kalkmilch in CO_2 und β-Orcin $C_8H_{10}O_2$.

G. Säuren $C_nH_{2n-20}O_7$.

1. **Quercetinsäure** $C_{15}H_{10}O_7 + 3H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Querciglucin, wenn 1 Thl. Quercetin mit 3 Thln. KOH nur so lange erhitzt wird, bis eine in Wasser gelöste Probe an den Rändern eine purpurrothe Färbung annimmt (HLASIWETZ, *J.* 1859, 525; HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J.* 1864, 560). — Feine, seideglänzende Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reducirt Silberlösung. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauschwarze Färbung. Liefert beim Schmelzen mit Kali nur Protekatechusäure $C_7H_6O_4$. Verbindet sich mit Harnstoff.

Diacetylquercetinsäure $C_{19}H_{14}O_9 = C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_7$. *Bildung.* Aus Quercetinsäure und Acetylchlorid (PFAUNDLER, *A.* 119, 213). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Reducirt Silber- und Kupfersalze. Färbt sich kaum mit Eisenchlorid.

2. **Benzhydroltricarbonsäure** $C_{16}H_{12}O_7 = (CO_2H.C_6H_4)_2.C(OH).CO_2H$. *Bildung.* Bei 2—3 Minuten langem Erhitzen auf 110—115° von 12 g Diphtalylsäure $C_{16}H_{10}O_6$ mit 100 g Natronlauge (von 40%) (GRÄBE, JUILLARD, *A.* 242, 232). — Die freie Säure existirt nicht, fällt man die Lösung des Natriumsalzes mit HCl, so scheidet sich sofort das Anhydrid aus.

Anhydrid $C_{16}H_{10}O_6 = CO_2H.C_6H_4.\overbrace{C(CO_2H).C_6H_4.CO}^{O}$. Mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser und $CHCl_3$, reichlich in Aether, sehr leicht in starkem Alkohol. Schmilzt, bei sehr raschem Erhitzen, bei 170° unter Zersetzung, zerfällt aber schon bei längerem Erhitzen auf 140—150° in CO_2 und das Anhydrid der Benzhydroldicarbonsäure $C_{15}H_{10}O_5$. Wird von HJ (und Phosphor) bei 170° zu Diphenylmethantricarbonsäure $C_{16}H_{12}O_6$ reducirt. — Zweibasische Säure.

Dimethylester $C_{18}H_{14}O_6 = C_{16}H_8O_6(CH_3)_2$. *Bildung.* Aus dem Anhydrid mit Holzgeist und HCl (GRÄBE, JUILLARD). — Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 147—148°. Leicht löslich in heifsem Holzgeist.

Diäthylester $C_{20}H_{18}O_6 = C_{16}H_8O_6(C_2H_5)_2$. Säulen. Schmelzp.: 108° (Gr., J.). Reichlich löslich in Alkohol.

3. Carbousninsäure (Usninsäure) $C_{18}H_{16}O_7$ oder $C_{19}H_{16}O_8$ (?). *Vorkommen.* In der (zuweilen auf Chinarinden vorkommenden) Flechte Usnea barbata *Hoffm.* (HESSE, *A.* 137, 241; SALKOWSKI, *B.* 8, 1459) und in Zeora sordida (PATERNÒ, *J.* 1875, 612; 1878, 830). — *Darstellung.* Man zieht die Flechte Zeora sordida mit Aether aus (P.). — Schwefelgelbe, monokline Prismen (STRÜVER, *J.* 1878, 831). Schmelzp.: 195,4° (kor.) (HESSE). Löslich in 334 Thln. Aether bei 20°; schwer löslich in Alkohol (H.). Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, in CO_2 und Decarbousnin und beim Erhitzen mit Kali in CO_2, Pyrousnetinsäure und Pyrousninsäure. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub einen flüssigen Kohlenwasserstoff.

Für die Carbousninsäure geben SALKOWSKI und PATERNÒ die Formel $C_{18}H_{16}O_7$, HESSE dagegen $C_{19}H_{16}O_8$. — In der Usnea barbata kommen abwechselnd Usninsäure $C_{18}H_{18}O_7$ und Carbousninsäure vor.

$Na.C_{18}H_{17}O_8 + 2H_2O$. Nadeln (SPICA, G. 12, 432). — $K.C_{19}H_{15}O_8$. Krystallisirt aus Alkohol (von 93%) mit $1H_2O$ in gelben, platten Prismen und aus wässerigem Alkohol mit $3H_2O$ in blassgelben Blättern (HESSE, *B.* 10, 1325). — Mit den Erden bildet Carbousninsäure farblose, neutrale Salze und gelbe, basische Salze. Letztere werden erhalten durch Kochen der Säure mit Kalkwasser (u. s. w.) (SALKOWSKI).

Anilid $C_{24}H_{21}NO_6 = C_{18}H_{15}O_6.NH.C_6H_5$. *Darstellung.* Man erwärmt Carbousninsäure mit Alkohol und Anilin (PATERNÒ, *G.* 12, 247). — Blasscitronengelbe, glasglänzende Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 170—171°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in Eisessig und Benzol. Verändert sich nicht beim Kochen mit verdünnter H_2SO_4 oder mit Acetylchlorid. Löst sich leicht in wässeriger Kalilauge; Säuren fällen aus dieser Lösung einen bei 169—171° schmelzenden Körper $C_{23}H_{23}NO_5$ (Decarbousninanilid?).

Decarbousnin $C_{17}H_{18}O_6$. *Bildung.* Man erhitzt Carbousninsäure 3—4 Stunden lang mit 3—4 Thln. Alkohol auf 150° (PATERNÒ, *J.* 1875, 613; *G.* 12, 234). $C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = C_{17}H_{18}O_6 + CO_2$. Man giefst den Röhreninhalt in Schalen, fügt nach 24 Stunden Aether hinzu, filtrirt den krystallinischen Niederschlag ab, wäscht ihn mit wenig Aether, lässt ihn an der Luft trocknen und krystallisirt ihn aus kochendem Alkohol um. Entsteht auch beim Erhitzen von Carbousninsäure mit Wasser auf 150°, aber nicht mit Xylol. — Lange, dünne, hellgelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 175°. Wenig löslich in Aether und in kochendem Alkohol. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Reducirt leicht ammoniakalische Silberlösung. Absorbirt, in Gegenwart von Alkali, lebhaft Sauerstoff. Liefert beim Erhitzen mit Kali Decarbousninsäure $C_{15}H_{16}O_5$.

Vielleicht identisch mit Usnetinsäure $C_9H_{10}O_3$ (S. 1016).

Decarbousninsäure $C_{15}H_{16}O_5$. *Bildung.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 30 g Decarbousnin mit 30 g KHO und 75 g H_2O in mit Wasserstoff gefüllten Gefäfsen (PATERNÒ, *G.* 12, 236). $C_{17}H_{18}O_6 + H_2O = C_{15}H_{16}O_5 + C_2H_4O_2$ (Essigsäure). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, fällt mit HCl, krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um und wäscht ihn mit Aether. — Kurze citronengelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 198—199°. Schwer löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether, unlöslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{17}H_{18}O_6 = C_{15}H_{15}O_5(C_2H_3O.)$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Diacetylderivat, bei 4stündigem Kochen von Decarbousninsäure mit Essigsäureanhydrid. Man trennt beide Verbindungen durch Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei zunächst die Monoacetylverbindung auskrystallisirt (PATERNÒ). — Gelbe, grünschimmernde Krystalle. Schmelzp.: 147—148°.

Diacetylderivat $C_{19}H_{20}O_7 = C_{15}H_{14}O_5(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Siehe das Monoacetylderivat (P.). — Feine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 130—131°. Löslich in Kalilauge.

Pyrousnetinsäure $C_{14}H_{14}O_6$. *Bildung.* Bei ½stündigem Erhitzen von 10 g Carbousninsäure mit 25 g H_2O und 25 g KHO auf dem Wasserbade (PATERNÒ, *G.* 12, 238). Man fällt die Lösung mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. $C_{18}H_{16}O_7 + 2H_2O = C_{14}H_{14}O_6 + C_3H_6O$ (Aceton) $+ CO_2$ oder $C_{18}H_{16}O_7 + 3H_2O = C_{14}H_{14}O_6 + 2C_2H_4O_2$. — Perlgraue Blättchen oder flache Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 183—186°. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in kochendem Alkohol, mäfsig in Aether oder Benzol. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 140° unverändert. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Usnetol. Liefert mit

Acetylchlorid ein Mono- oder Diacetylderivat, das in kleinen Nadeln krystallisirt, bei 168° schmilzt, sich sehr leicht in Alkohol und Benzol, aber nur wenig in Aether löst.

Usnetol $C_{13}H_{14}O_4$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyrousnetinsäure in einem Strome von Wasserstoff (PATERNÒ). $C_{14}H_{14}O_6 = C_{13}H_{14}O_4 + CO_2$. — Lange, glänzende, gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 179°.

Pyrousninsäure $C_{12}H_{12}O_5$ (PATERNÒ), $C_9H_8O_4$ (SALKOWSKI) oder $C_{18}H_{18}O_8$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von Carbousninsäure mit Kali (S., *B.* 8, 1461; P., *J.* 1875, 614). $C_{18}H_{16}O_7 + H_2O = C_{18}H_{18}O_8$. — *Darstellung.* Man kocht 1 Stunde lang 1 Thl. Carbousninsäure mit $2^1/_2$ Thln. Wasser und $2^1/_2$ Thln. KOH unter fortwährendem Durchleiten von Sauerstoff. Dann wird mit HCl übersättigt und die filtrirte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt (P.). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 195—197°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in $CHCl_3$. Die Lösung in Kali färbt sich, an der Luft, rasch grün und dann dunkel. Reducirt sehr leicht ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt bei der trocknen Destillation in CO_2 und Usneol. Liefert mit Acetylchlorid ein bei 205° schmelzendes Acetylderivat (PATERNÒ, *G.* 12, 242).

Aethylester. *Darstellung.* Durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure (SALKOWSKI). — Feine Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 147°. Löst sich in Soda, wird aber aus dieser Lösung durch Aether ausgezogen.

Usneol $C_{11}H_{12}O_3$ oder $C_{16}H_{18}O_4$ (?). *Bildung.* Bei der Sublimation von Pyrousninsäure im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome (SALKOWSKI; PATERNÒ, *G.* 12, 243). $C_{12}H_{12}O_5 = C_{11}H_{12}O_3 + CO_2$. — Glänzende, gelbe Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmelzp.: 175—176°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in $CHCl_3$ und Benzol. Wird aus der alkalischen Lösung durch anhaltendes Durchleiten von CO_2 gefällt. Die wässerige Lösung reducirt Silbernitrat und giebt mit Eisenchlorid einen schmutzig weifsen Niederschlag. Liefert mit Aetylchlorid ein in Nadeln krystallisirendes und bei 141—142° schmelzendes **Acetylderivat.** Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 130° werden schwarze, unschmelzbare und unlösliche Nadeln $C_8H_8O_3$ (?) erhalten.

Zeorin und **Sordidin.** *Vorkommen.* In geringer Menge in der Flechte Zeora sordida. Bleiben bei der Darstellung von Carbousninsäure, aus dieser Flechte, in der ätherischen Mutterlauge gelöst (PATERNÒ, *J.* 1875, 863). — *Darstellung.* Die ätherische Mutterlauge wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und mit wenig Alkohol ausgekocht, wobei Carbousninsäure zurückbleibt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt zunächst Zeorin, welches man durch Waschen mit Chloroform von beigemengter Carbousninsäure befreit.

Zeorin $C_{13}H_{22}O$. Sehr kleine, glasglänzende Pyramiden (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 230—231°. Unzersetzt flüchtig. Sehr wenig löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$. Indifferent; unlöslich in Alkalien.

Sordidin $C_{16}H_{18}O_7$. Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 180°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

H. Säure $C_nH_{2n-22}O_7$.

Purpurincarbonsäure (Pseudopurpurin) $C_{15}H_8O_7 = C_{14}H_4(OH)_3O_2 . CO_2H$. *Vorkommen.* Im Krapp; bildet den Hauptbestandttheil des käuflichen Purpurins (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT, *Bl.* 4, 13). — *Darstellung.* Rohes Purpurin (nach KOPP's Verfahren aus Krapp bereitet) wird mit kalter Sodalösung behandelt, die Lösung durch eine Säure gefällt und der Niederschlag wiederholt mit kaltem Alkohol behandelt, wobei zunächst Purpurin in Lösung geht (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] 13, 256). — Oder: man zieht das rohe Pseudopurpurin zunächst wiederholt mit Chloroform aus und krystallisirt es dann daraus um (LIEBERMANN, PLATH, *B.* 10, 1618). — Kleine, rothe Blättchen. Schmelzp.: 218—220° (L., P.). Löst sich schwer aber unzersetzt in kochendem Benzol oder Chloroform. Fast unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol; zerfällt beim Kochen mit Wasser und rascher beim Kochen mit Alkohol in CO_2 und Purpurin (ROSENSTIEHL). Löst sich in Alkalicarbonaten mit orangerother Farbe; aus der Lösung werden durch Alkohol Alkalisalze gefällt, welche beim Uebergiefsen mit Wasser einen Theil der Purpurincarbonsäure in Freiheit setzen. Zerlegt die Carbonate der Erden und bildet mit ihnen unlösliche Salze, die sich beim Kochen mit Wasser nicht verändern. Färbt daher nicht gebeizte Zeuge in Gegenwart von $CaCO_3$ (Unterschied von Purpurin). Färbt gebeizte Zeuge schwer und nur aus destillirtem Wasser. Erhitzt man es auf 190°, so zerfällt es glatt in CO_2 und Purpurin, und das erhaltene Produkt (Purpurin) färbt nun auch aus kreide-

haltigem Wasser (Erkennung von Pseudopurpurin) (LIEBERMANN). Löst sich zum Theil in Alaunlösung, indem gleichzeitig ein unlösliches Thonerdesalz entsteht. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, rasch in CO_2 und Purpurin. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhält man Triacetylpurpurin (PLATH, *B.* 10, 614). Versetzt man, in kochendem Wasser suspendirte, Purpurincarbonsäure mit Brom, so bildet sich Brompurpurin.

I. Säuren $C_nH_{2n-24}O_7$.

Die Säuren $C_{20}H_{14}O_6$ (S. 1293 und 1296) sind als Anhydride der Säuren $C_nH_{2n-24}O_7$ zu betrachten.

K. Säuren $C_nH_{2n-26}O_7$.

1. Säuren $C_{20}H_{14}O_7$.

1. **Gallin** $O[C_6H_2(OH)_2]_2.CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Bei längerem Kochen von Galleïn $C_{20}H_{10}O_7$ (s. Säure $C_{20}H_{12}O_8$) mit Ammoniak und Zinkstaub (BUCHKA, *A.* 209, 268). Man säuert die Lösung mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Aether aus. — Feine Nädelchen (aus Aether). Röthet sich schnell an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton; etwas schwerer in Wasser. Wird von Vitriolöl, schon in der Kälte, in Cörulin $C_{20}H_{12}O_6$ übergeführt. Ziemlich leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Liefert, beim Kochen mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, Gallol $C_{20}H_{16}O_6$ (S. 720). Zerlegt kohlensaure Salze.

Tetracetylgallin $C_{28}H_{22}O_{11} = C_{20}H_{10}O_3(C_2H_3O_2)_4$. *Darstellung.* Durch Kochen von Gallin mit Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Blättchen. Schmelzp.: 220°. Leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Aceton. Zerlegt Carbonate.

2. **Säure** $C_{20}H_{14}O_7$. Nicht im freien Zustande existirend.

Anhydrid (Diresorcinphtaleïn) $C_{20}H_{12}O_6 + 5^1/_2H_2O = \begin{matrix}(OH)_2.C_6H_2\\(OH)_2.C_6H_2\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\!\!>CO + 5^1/_2H_2O$. *Bildung.* Bei 6stündigem Erhitzen von 10 Thl. Diresorcin $C_{12}H_6(OH)_4$ mit 7,5 Thln. Phtalsäureanhydrid und 12 Thln. $SnCl_4$ auf 110—115° (LINK, *B.* 13, 1654). — *Darstellung.* Man erhitzt 10 Thle. (bei 120° getrockneten) Diresorcins mit 6,8 Thln. Phtalsäureanhydrid und 20 Thln. Vitriolöl 2 Stunden lang auf 120° und fällt dann mit Wasser. Der Niederschlag wird in kochendem Wasser gelöst und das beim Erkalten zunächst sich abscheidende Anhydrid der Säure $C_{32}H_{22}O_{10}$ abfiltrirt (BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 182). — Silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schwärzt sich bei 245°, ohne zu schmelzen. Löst sich in Alkalien mit indigoblauer Farbe. Geht, beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge, in die Säure $C_{20}H_{16}O_7$ über. Liefert mit Brom ein Tetrabromderivat $C_{20}H_8Br_4O_6$.

3. **Phloroglucinphtalin** $C_{20}H_{14}O_7 = O<\!\!\begin{matrix}C_6H_2(OH)_2\\C_6H_2(OH)_2\end{matrix}\!\!>CH.C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Beim Behandeln von Phloroglucinphtaleïn $C_{20}H_{12}O_7$ (Anhydrid der Säure $C_{20}H_{14}O_8$) mit Zinkstaub und Natronlauge (LINK, *B.* 13, 1653). — Amorphe, röthlich gelbe, glänzende Masse. Löslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure. Die Lösung in Alkalien ist farblos, wird aber an der Luft hell orangefarben, infolge der Bildung von Phloroglucinphtaleïn.

L. Säure $C_nH_{2n-30}O_7$.

Fluoresceïncarbonsäure $C_{21}H_{12}O_7 = CO_2H.C_6H_3<\!\!\begin{matrix}CO.C_6H_3(OH)\\CO.C_6H_3(OH)\end{matrix}\!\!>O$. *Bildung.* Durch Erhitzen von (2 Mol.) Resorcin mit Trimellithsäureanhydrid, im Wasserstoffstrome, auf 200° (SCHREDER, *B.* 11, 1340). $2C_6H_6O_2 + C_9H_4O_5 = C_{21}H_{12}O_7 + 2H_2O$. — Hellockergelbes, amorphes Pulver. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Eisessig, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. — $Ca_3(C_{21}H_9O_7)_2$ (bei 200°). *Darstellung.* Durch anhaltendes Kochen der Säure mit $CaCO_3$. — Braunrothes, amorphes Pulver. Ungemein löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $Ba_3(C_{21}H_9O_7)_2$ (bei 200°). Wird durch Alkohol als ein orangerothes, amorphes Pulver gefällt.

Diacetylderivat $C_{25}H_{16}O_9 = C_{21}H_{10}O_7(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid. — Hellgelbe Flocken (SCH.)

Dibromfluoresceïncarbonsäure $C_{21}H_{10}Br_2O_7$. *Darstellung.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung der Säure mit (2 Mol.) Brom. — Ziegelrothe Nadeln (aus Eisessig.) Löslich in Alkalien mit gelber Farbe (SCH.).

Tetrabromfluoresceïncarbonsäure $C_{21}H_8Br_4O_7$. *Darstellung.* Wie die Dibromsäure, unter Anwendung von 4 Mol. Brom (SCH.). — Dunkelorangerothes, amorphes Pulver. — $K_3.C_{21}H_5Br_4O_7$. Cantharidenartig glänzende Nädelchen, ganz wie Eosinkalium.

M. Säure $C_nH_{2n-50}O_7$.

Säure $C_{36}H_{22}O_7 = O(C_{10}H_6.CO.C_6H_4.CO_2H)_2$ (?). *Bildung.* Bei 4—6stündigem Erhitzen von 1 Thl. o-β-Oxynaphtoylbenzoësäure mit 4 Thln. $ZnCl_2$ auf 210—230° (WALDER, *B.* 16, 305). Man wäscht das Produkt mit HCl, kocht es dann mit Alkohol aus, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus $CHCl_3$ um. — Kleine, glasglänzende Krystalle (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 149°. Reichlich löslich in kochendem Alkohol und $CHCl_3$, Alkalien und Alkalicarbonaten.

XXVIII. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-10}O_8$.

1. Tetroxyterephtalsäure $C_8H_6O_8 = (OH)_4.C_6(CO_2H)_2[CO_2H.OH.OH.CO_2H.OH.OH]$. *Bildung.* Bei längerem Einleiten von SO_2 in eine schwach alkalische Lösung von Dioxychinonterephtalsäurester $C_8H_2O_8(C_2H_5)_2$ (LÖWY, *B.* 19, 2388). Man verseift den Ester durch Kochen mit Natronlauge. — Die freie Säure existirt nicht; zerlegt man das Natronsalz durch Mineralsäuren, so erfolgt Spaltung in CO_2 und Tetraoxybenzol. — $Na_2.C_8H_4O_8$. *Bildung.* Beim Eintragen des Diäthylesters in kalte, verdünnte Natronlauge. — Gelbe Prismen. Wird durch Wasser in CO_2 und das Salz des Tetraoxychinons zerlegt. — $Na_3.C_8H_3O_8 + Na_4.C_8H_2O_8 + 3H_2O$. Wird durch Kochen des Diäthylesters mit überschüssiger Kalilauge erhalten. Schwerer löslich als das Dinatriumsalz.

Diäthylester $C_{12}H_{14}O_8 = C_8H_4O_8(C_2H_5)_2$. Dioxychinonhydrodicarbonsäurediäthylester $(OH)_2.C_6H_2O_2.(CO_2.C_2H_5)_2$. Goldgelbe Blättchen (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 178° (LÖWY). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löslich in Natron und NH_3. Verbindet sich mit Basen. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Tetracetylderivat. Verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin.

Tetracetylderivat $C_{20}H_{22}O_{12} = (C_2H_3O)_4.C_8O_8(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Kochen des Diäthylesters mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 2798). — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 202°.

Dioxychinonhydrodicarbonsäureesterdioxim $C_{12}H_{16}N_2O_8 = (OH)_2.C_6H_2(N.OH)_2.(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Aus Tetroxyterephtalsäurediäthylester, gelöst in koncentrirtem, wässerigem NH_3 und salzsaurem Hydroxylamin (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 2798). — Gelber, pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 156—157°. Löslich in Natron und in NH_3.

2. Säuren $C_{10}H_{10}O_8 = C_6H_6(CO_2H)_4$.

1. Hydropyromellithsäure $C_6H_6(CO_2H)_4 + 2H_2O$. *Bildung.* Bei 1—2monatlichem Behandeln von Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$ mit Natriumamalgam, bis das aus einer Probe dargestellte Baryumsalz sich leicht in Essigsäure löst (BAEYER, *A. Spl.* 7, 38; 166, 337). Die Lösung wird mit Essigsäure neutralisirt, mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein Gemisch von amorpher Hydropyromellithsäure und krystallisirter Isohydropyromellithsäure.

Die Isohydropyromellithsäure krystallisirt in Nadeln, welche bei 120° das Krystallwasser verlieren und oberhalb 200°, unter Bildung von Tetrahydrophtalsäure, schmelzen. Beim Erhitzen mit (6 Thln.) Vitriolöl werden Trimellithsäure $C_9H_6O_6$, Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$ und Isophtalsäure $C_8H_6O_4$ gebildet. — Die freie Säure giebt nur beim Erwärmen mit Barytwasser einen krystallinischen Niederschlag, während mit Bleiacetat sofort ein unlöslicher, flockiger Niederschlag ausfällt.

Der Methylester wird aus dem Silbersalz mit Methyljodid erhalten. Er bildet kurze Nadeln, die bei 156° schmelzen und unzersetzt destilliren (BAEYER).

2. **Hydroprehnitsäure** $C_{10}H_{10}O_8$ (?). *Bildung.* Bei längerem Behandeln von Prehnitsäure $C_{10}H_6O_8$ mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 166, 333). — Syrup; trocknet zur gummiartigen Masse ein. Leicht löslich in Wasser. Giebt, beim Erhitzen mit (5 Thln.) Vitriolöl, CO_2, Isophtalsäure und etwas Prehnitsäure.

3. **Hydromellophansäure** $C_{10}H_{10}O_8$ (?). *Bildung.* Beim Behandeln von Mellophansäure $C_{10}H_6O_8$ mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 166, 337).

3. **Helianthsäure** $C_{14}H_{18}O_8$. *Vorkommen.* In den entschälten Samen der Sonnenblume (LUDWIG, KROMAYER, *J.* 1859, 590). — Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in gährungsfähigen Zucker und einen violetten, sauren Farbstoff.

B. Säuren $C_nH_{2n-12}O_8$.

1. **Dioxychinondicarbonsäure** (Dioxychinonterephtalsäure) $C_8H_4O_8$ = $CO\langle{C(CO_2H):C(OH) \atop C(OH):C(CO_2H)}\rangle CO$. Die freie Säure scheint nicht zu existiren. Kocht man den Diäthylester mit schwacher Natronlauge und giebt dann koncentrirte Natronlauge hinzu, so fällt ein Salz $Na_4.C_8O_8 + Na_3.C_8HO_8 + 2H_2O$ als ein amorphes Pulver aus (LÖWY, *B.* 19, 2386). Aeufserst schwer löslich in Wasser. Mineralsäuren greifen das Salz, in der Kälte, nicht an; beim Kochen mit HCl erfolgt Spaltung in CO_2 und Dioxychinon. Rauchende Salpetersäure erzeugt Nitranilsäure $(OH)_2.C_6(NO_2)_2.O_2$. Bromwasser erzeugt aus dem Natriumsalz Bromanilsäure.

Diäthylester $C_{12}H_{12}O_8 = C_8H_2O_8(C_2H_5)_2$. *Bildung.* Man leitet N_2O_3 (zunächst über festes KNO_2 und P_2O_5 und dann) in ein Gemisch aus 1 Thl. Chinonhydrodicarbonsäurediäthylester $C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$ und 30 Thle. absoluten Alkohol. Sobald eine Probe der Lösung, nach Abdunsten des Aethers, sich durch Natronlauge nicht mehr violett färbt, wird die gelöste salpetrige Säure durch Einleiten von CO_2 entfernt und die Lösung, über H_2SO_4, im Vakuum verdunstet (HANTZSCH, LÖWY, *B.* 19, 27, 2385). Entsteht auch beim Auflösen von Dichlorchinondicarbonsäureester $C_8Cl_2O_6(C_2H_5)_2$ in koncentrirter Natronlauge (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 1311). — Krystallisirt aus Alkohol in intensiv grüngelben, monoklinen Prismen, aus siedendem Xylol in blassgelben, trimetrischen Blättchen (LEHMANN, *Ph. Ch.* 1, 49). Schmelzp.: 151°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, noch schwieriger in Aether, am leichtesten in $CHCl_3$. Die Lösungen sind intensiv gelbroth; die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer. Wird von SO_2 zu Tetraoxyterephtalsäureester $C_8H_4O_8(C_2H_5)_2$ reducirt. Beim Einleiten von Chlor, in mit Wasser angerührtem, Dioxychinonterephtalester entsteht der Ester $C_6Cl_4O_6(C_2H_5)_2$. Verbindet sich mit zwei Mol. Hydroxylamin. Verbindet sich mit Basen. — $Na_2.C_{12}H_{10}O_8 + 2H_2O$. Gelbes Pulver, unlöslich in Natronlauge. Beim Uebergiefsen des Diäthylesters mit Natriumäthylat erhält man die Alkoholverbindung $Na_2.C_{12}H_{10}O_8 + C_2H_6O$. — $Mg.C_{12}H_{10}O_8 + \frac{1}{2}H_2O$. Orangefarbener, pulveriger Niederschlag. — $Mn.C_{12}H_{10}O_8 + \frac{1}{2}H_2O$. Fleischrother Niederschlag. — $Ag_2.C_{12}H_{10}O_8 + \frac{1}{2}H_2O$.

Dioxychinondioximdicarbonsäurediäthylester $C_{12}H_{14}N_2O_8 = (OH)_2.C_6(N.OH)_2(CO_2.C_2H_5)_2$. *Bildung.* Beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Dioxychinondicarbonsäurediäthylester mit salzsaurem Hydroxylamin (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 2799). — Pulver. Schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Alkohol, kaum in Aether, ziemlich leicht in heifsem $CHCl_3$ und Eisessig.

2. **Dioxyphenylessigdicarbonsäure** $C_{10}H_8O_8 = CO_2H.CH_2.C_6H(OH)_2(CO_2H)_2$.

Triäthylester $C_{16}H_{20}H_8 = C_{10}H_5O_8(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 21 g Natrium in 100 g abgekühlten Acetondicarbonsäurediäthylester (CORNELIUS, PECHMANN, *B.* 19, 1448). $2(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_{16}H_{20}O_8 + C_2H_5.OH + H_2O$. Man erwärmt schliefslich bis auf 120°, dann rasch auf 145°, lässt bis auf 80° erkalten, giefst 500 g Alkohol hinzu und kocht, bis Lösung eingetreten ist. Dann säuert man mit verdünnter H_2SO_4 an, filtrirt heifs und versetzt das Filtrat mit Wasser, bis zu Trübung. — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Natron. Wird durch Alkalien oder Barytwasser in CO_2, Alkohol und Dioxyphenylessigsäure $C_8H_8O_4$ zerlegt.

3. **Kaffeegerbsäure** $C_{15}H_{18}O_8$ — s. Glykoside.

C. Säuren $C_nH_{2n-14}O_8$.

1. Säuren $C_{10}H_6O_8 = C_6H_2(CO_2H)_4$.

1. **Prehnitsäure** (v-Benzoltetracarbonsäure) $C_6H_2(CO_2H)_4 + 2H_2O(CO_2H:CO_2H:CO_2H:CO_2H = 1:2:3:4)$. *Bildung.* Entsteht, neben CO_2, Trimesinsäure und Mellophansäure, beim Erhitzen eines Gemenges von Hydro- und Isohydropyromellithsäure mit 4—5 Thln. Vitriolöl (BAEYER, *A.* 166, 325). $C_{10}H_{10}O_8 + 2H_2SO_4 = C_{10}H_6O_8 + 2SO_2 + 4H_2O$. Bei der Oxydation von v-Tetraäthylbenzol $C_6H_2(C_2H_5)_4$ mit $KMnO_4$ (GALLE, *B.* 16, 1746). Bei anhaltendem Behandeln von v-Tetramethylbenzol mit Chamäleonlösung (TÖHL, *B.* 21, 907). — *Darstellung.* Man erhitzt das Gemenge von Hydro-, Isohydropyromellithsäure und Vitriolöl, bis etwa die Hälfte der Schwefelsäure abdestillirt ist, dann giebt man Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, wobei Trimesinsäure zurückbleibt. Durch wiederholtes Abdampfen und Aufnehmen in Wasser wird alle Trimesinsäure entfernt. Dann neutralisirt man die Säuren mit NH_3, fällt mit Bleiacetat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung der freien Säuren krystallisirt zunächst Prehnomalsäure $C_{10}H_8O_9$. Die Mutterlauge erhitzt man mit $BaCl_2$, lässt kurze Zeit stehen und filtrirt die gefällten Baryumsalze der Prehnitsäure und Prehnomalsäure ab. Das Filtrat befreit man durch H_2SO_4 vom Baryt, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und erwärmt wieder mit $BaCl_2$, wodurch eine neue Menge der Baryumsalze gefällt wird. Die Barytniederschläge werden endlich in verdünnter Salzsäure gelöst, durch H_2SO_4 alles Baryum ausgefällt und die Lösung so lange mit kleinen Mengen Aether geschüttelt, bis derselbe beim Verdunsten nicht mehr schwer lösliche Prehnomalsäure hinterlässt. Die wässerige Lösung giebt endlich, beim Verdunsten, Prehnitsäure, während Mellophansäure gelöst bleibt. — Sehr grofse, undeutliche Prismen, welche dem Mineral Prehnit ähnlich sehen. Verliert oberhalb 100° das Krystallwasser und fängt bei 237°, unter Anhydridbildung, zu schmelzen an. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung durch Aether nur langsam aufgenommen. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Hydroprehnitsäure $C_{10}H_{10}O_8$ über. $K.C_{10}H_5O_8 + H_2O$. Grofse Drusen (TÖHL).

Die freie Säure giebt mit $BaCl_2$ in der Kälte langsam, beim Erwärmen sogleich, einen krystallinischen Niederschlag. Der in der Kälte erzeugte Niederschlag $Ba(C_{10}H_5O_8)_2 + 3H_2O$ besteht aus rhombischen Prismen. Das in der Hitze gefällte Salz $Ba.C_{10}H_4O_8 + H_2O$ krystallisirt in Nadeln. — $Pb_2.C_{10}H_2O_8$. Wird durch Fällen der Säure mit Bleiacetat in kleinen, kurzen Nadeln erhalten. Unlöslich in Wasser.

Tetramethylester $C_{14}H_{14}O_8 = C_{10}H_2O_8.(CH_3)_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J. — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 104—108° (BAEYER). Destillirt unzersetzt.

Das **Anhydrid** krystallisirt, schmilzt bei 239° und destillirt unzersetzt.

2. **α-Mellophansäure** (a-Benzoltetracarbonsäure) $C_6H_2(CO_2H)_4(CO_2H:CO_2H:CO_2H:CO_2H = 1:2:3:5)$. *Bildung* und *Darstellung.* Siehe Prehnitsäure. Ist das schliefsliche Oxydationsprodukt des a-Tetramethylbenzols durch $KMnO_4$ (JACOBSEN, *B.* 17, 2517). — Die Mutterlauge von der Darstellung der Prehnitsäure wird mit HCl versetzt, die gefällten Säuren, nach einigem Stehen, abfiltrirt und nach dem Trocknen geschmolzen. Trockener Aether entzieht der geschmolzenen (und pulverisirten) Substanz Beimengungen und hinterlässt Mellophansäureanhydrid (BAEYER, *A.* 166, 327). — Kleine, undeutliche Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 238° vollständig unter Anhydridbildung. Leicht löslich in Wasser; wird aus der koncentrirten, wässerigen Lösung durch HCl in kurzen Prismen gefällt. Wird von Natriumamalgam in Hydromellophansäure $C_{10}H_{10}O_8$ übergeführt.

Eine koncentrirte, wässerige Lösung der Säure giebt mit Calciumacetat, erst in der Hitze, einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erkalten völlig löst (J.). Die freie Säure wird durch $BaCl_2$, selbst in der Wärme, nicht gefällt. Barytwasser erzeugt aber einen voluminösen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in kleine, platte Nadeln umwandelt, die unlöslich in heifsem Wasser sind (B.). — Mit Bleizucker entsteht ein flockiger, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag.

Anhydrid. Entsteht beim Schmelzen der Säure. Die geschmolzene Masse erstarrt zu Eisblumen, die nach kurzer Zeit durch Sprünge unkenntlich werden. Sehr geringe Verunreinigungen in der Mellophansäure verhindern die Bildung von Eisblumen beim Erstarren (BAEYER, *A.* 166, 335). Schmelzp.: 238° (JACOBSEN).

3. **Pyromellithsäure** (s-Benzoltetracarbonsäure) $C_{10}H_6O_8 + 2H_2O(CO_2H:CO_2H:CO_2H:CO_2H = 1:2:4:5)$. *Bildung.* Bei der trockenen Destillation von Mellithsäure

(ERDMANN, *A.* 80, 281). $C_{12}H_6O_{12} = C_{10}H_6O_8 + 2CO_2$. Ist das schliefsliche Oxydationsprodukt des Durols s-$C_6H_2(CH_3)_4$ durch $KMnO_4$ (JACOBSEN, *B.* 17, 2517). — *Darstellung.* Man destillirt langsam ein Gemenge von pyromellithsaurem Natrium und Vitriolöl. — Trikline Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 264° und geht dabei in Anhydrid über (BAEYER, *A. Spl.* 7, 37). 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 14,2 Thle. wasserfreie Säure, leicht löslich in Alkohol. Giebt beim Behandeln von Natriumamalgam ein Gemenge von Hydro- und Isohydropyromellithsäure.

Salze: ERDMANN. — $Ca_2.C_{10}H_2O_8 + 6H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Erwärmen des Ammoniaksalzes mit $CaCl_2$. — $Pb_2.C_{10}H_2O_8 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der Säure mit Bleizucker. — $Ag_4.C_{10}H_2O_8$. Krystallinischer Niederschlag.

Tetramethylester $C_{14}H_{14}O_8 = C_{10}H_2O_8(CH_3)_4$. Grofse Blätter. Schmelzp.: 138° (BAEYER, *A.* 166, 339). Siedet unzersetzt. Schwer löslich in kochendem Alkohol

Tetraäthylester $C_{18}H_{22}O_8 = C_{10}H_2O_8(C_2H_5)_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (BAEYER). — Kurze, platte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 35°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser.

Chlorid $C_{10}H_2O_4.Cl_4$. *Darstellung.* Durch längeres Erwärmen der Säure mit PCl_5 (BAEYER, *A. Spl.* 7, 36). — Krystallinisch; leicht löslich in absolutem Aether. Geht, beim Kochen mit Wasser, allmählich wieder in Pyromellithsäure über.

Anhydrid $C_{10}H_2O_4.O_2$. *Darstellung.* Durch Sublimation der Säure (BAEYER, *A. Spl.* 7, 37). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 286° (*A. Spl.* 7, 39). Löst sich leicht in Wasser, unter Bildung von Pyromellithsäure.

α-Naphtol und Pyromellithsäure (GRABOWSKI, *B.* 6, 1065). a. **Verbindung** $C_{30}H_{18}O_8$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Naphtol mit Pyromellithsäureanhydrid (GRABOWSKI, *B.* 4, 726). $C_{10}H_6O_8 + 2C_{10}H_7(OH) = C_{30}H_{18}O_8 + 2H_2O$. — Braunes Pulver; sehr leicht löslich, mit grüner Farbe, in Kali.

b. **Verbindung** $C_{40}H_{24}O_8$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 3 Mol. Naphtol auf 250°. $C_{10}H_6O_8 + 3C_{10}H_7(OH) = C_{40}H_{24}O_8 + 3H_2O$. — Ziegelrothes Pulver. Schmelzp.: 245°. Sehr leicht löslich in Alkalien (mit tiefgrüner Farbe), in Alkohol, Aether und Aceton.

c. **Verbindung** $C_{40}H_{22}O_7$. *Darstellung.* Durch Erhitzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 3 Mol. Naphtol auf 280—300°. — Kleine, ziegelbraune Körner (aus Holzgeist). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether; löst sich in Kalilauge mit blauer Farbe.

d. **Verbindungen** $C_{50}H_{28}O_7$. Die α- und β-Modifikation dieser Verbindung entstehen, neben dem Körper $C_{50}H_{26}O_6$, beim Erhitzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 4 Mol. Naphtol über 300°, bis kein Wasser mehr entweicht. $C_{10}H_6O_8 + 4C_{10}H_8O = C_{50}H_{28}O_7 + 5H_2O$. Das Produkt wird mit Aceton ausgekocht und der unlösliche Antheil in heifsem Phenol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt zunächst der Körper $C_{50}H_{26}O_6$.

α-$C_{50}H_{28}O_7$. Sehr feine, dünne Blättchen. Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol. Löslich in Phenol; aus der Lösung krystallisirt $2C_{50}H_{28}O_7.C_6H_5(OH)$.

β-$C_{50}H_{28}O_7$. Sehr feine, kleine Nadeln. Löslichkeit wie bei α-$C_{50}H_{28}O_7$. Schmilzt oberhalb 360°.

γ-$C_{50}H_{28}O_7$. *Bildung.* Entsteht, neben der Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$, beim Erhitzen von Pyromellithsäure mit α-Naphtol auf 300°. — Bräunliche, mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 265°. In Aceton viel löslicher als die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$.

e. **Verbindung** $C_{50}H_{26}O_6$. *Bildung.* Siehe die Verbindungen α- und β-$C_{50}H_{28}O_7$. — Löst sich in Phenol; aus der Lösung krystallisirt die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6.C_6H_6O$ in glänzenden, mikroskopischen Krystallen, die bei 200° das Phenol verlieren. Die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$ schmilzt unter Zersetzung weit über 360°. Unlöslich in Aether, Aceton, Benzol.

Dinitropyromellithsäure $C_{10}H_4N_2O_{12} = C_6(NO_2)_2(CO_2H)_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Methyl-p-Dinitropyromellithsäure $CH_3.C_6(NO_2)_2(CO_2H)_3$, beim Behandeln einer Lösung von 20 g Dinitrodurylsäure in 2 l Wasser und 50 g K_2CO_3 mit 72 g $KMnO_4$ (NEF, *A.* 237, 20). Nach 4—5tägigem Stehen filtrirt man vom Braunstein ab, säuert das Filtrat stark an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser und $CaCO_3$ gekocht und die ziemlich koncentrirte Lösung des Kalksalzes so lange mit Alkohol versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Das gefällte Salz wird durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und dann mit HCl und Aether behandelt. — Sehr lange, seidenglänzende Nadeln (aus Wasser). Verliert oberhalb 100° Wasser und zersetzt sich unter Gasentwickelung bei 208—225°. Leicht löslich in kaltem Wasser, äufserst leicht in Aether. Unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Die Salze sind meist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. — $Ca_2.\bar{A}$ (bei 180°). — $Ag_4.\bar{A}$. Goldgelber, amorpher Niederschlag.

Tetráthylester $C_{18}H_{20}N_2O_{12} = C_{10}N_2O_{12}(C_2H_5)_4$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und C_2H_5J (NEF, *A.* 237, 23). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 130°. Leicht löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, schwerer in Aether. Liefert mit Reduktionsmitteln den Ester der Diamidopyromellithsäure.

Diamidopyromellithsäuretetráthylester $C_{18}H_{24}N_2O_8 = C_6(NH_2)_2.(CO_2.C_2H_5)_4$. *Bildung.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine warme, eisessigsaure Lösung von Dinitropyromellithsäuretetráthylester (NEF, *A.* 237, 25). Man fällt die filtrirte Lösung mit Wasser. — Feuerrothe, vierseitige Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 134°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die ätherische Lösung ist roth und fluorescirt gelbroth. Wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und verdünnter H_2SO_4 zu p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester $C_{10}H_4O_{10}(C_2H_5)_4$ reducirt. Wird von konc. HNO_3 zu Chinontetracarbonsäureester $C_{10}O_{10}(C_2H_5)_4$ oxydirt. Bildet mit koncentrirter Salzsäure ein farbloses Salz, das durch Wasser zerlegt wird.

Diacetylderivat $C_{22}H_{28}N_2O_{10} = (NH.C_2H_3O)_2.C_6(CO_2.C_2H_5)_4$. *Bildung.* Aus Diamidopyromellithsäureester und Essigsäureanhydrid bei 140° (NEF, *A.* 237, 27). — Glänzende, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton und $CHCl_3$, schwerer in Aether. Wird durch Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge nicht zerlegt.

2. Capsuläscinsäure $C_{13}H_{12}O_8$ s. Gerbstoffe.

3. Säuren $C_{14}H_{14}O_8$.

1. **o-Xylylendimalonsäure** $C_6H_4[CH_2.CH(CO_2H)_2]_2$. **Tetráthylester** $C_{22}H_{30}O_8 = C_{14}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Bei sehr allmählichem Eintragen von Zinkstaub in die Lösung von 10—15 g o-Xylylendichlordimalonsäureester (s. u.) in 80—100 ccm Eisessig (PERKIN, *Soc.* 53, 16; vgl. BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 452). Die dick gewordene Masse wird ½ Stunde lang, mit etwas Wasser, auf dem Wasserbade erwärmt. Dann giefst man die Lösung in das dreifache Volumen Wasser und schüttelt 3—4 Mal mit Aether aus. Auch das Zink wird mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wäscht man mit Wasser, dann mit verdünnter Sodalösung und entwässert sie über K_2CO_3. — Oelig. Nicht destillirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in CO_2, Alkohol und o-Phenylendipropionsäure $C_{12}H_{14}O_4$. — $Na_2.C_{22}H_{28}O_8$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung des Tetráthylesters mit $C_2H_5O.Na$. Liefert mit Jodlösung Tetrahydronaphtalintetracarbonester $C_{14}H_8O_8(C_2H_5)_4$.

o-Xylylendichlordimalonsäuretetráthylester $C_{22}H_{28}Cl_2O_8 = C_6H_4[CH_2.CCl.(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Beim Digeriren einer alkoholischen Lösung von Natriumchlormalonsäurediäthylester mit ω_2-Dibromxylol (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 452). $2CClNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_6H_4(CH_2Br)_2 = C_{22}H_{28}Cl_2O_8 + 2NaBr$. Man löst 2 Mol. Chlormalonsäureester in (2 Mol.) $C_2H_5O.Na$, verdünnt das Gemisch mit dem gleichen Volum absoluten Aethers und fügt allmählich (1 Mol.) ω_2-Dibrom-o-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$ hinzu. Nach dreistündigem Digeriren giefst man Wasser hinzu, hebt die Aetherschicht ab, wäscht dieselbe mit Wasser und entwässert sie über $CaCl_2$ (PERKIN, *Soc.* 53, 14). — Dickflüssig. Erstarrt, bei langem Stehen, zu grofsen Krystallen. Nicht destillirbar. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in CO_2, Alkohol und o-Phenylendiakrylsäure $C_{12}H_{10}O_4$.

2. **m-Xylylendimalonsäure** $C_6H_4[CH_2.CH(CO_2H)_2]_2$. **Tetráthylester** $C_{22}H_{30}O_8 = C_{14}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von m-Xylylendichlordimalonsäureester mit Zinkstaub (KIPPING, *B.* 21, 31). — Dickes Oel. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. — $Na_2.C_{22}H_{28}O_8$. Behandelt man das Natriumsalz, in Gegenwart von Aether, mit Jod oder Brom, so wird m-Xylylendimalonsäure zurück gebildet.

m-Xylylendichlordimalonsäuretetráthylester $C_{22}H_{28}Cl_2O_8 = C_6H_4[CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Die Lösung von 4,4 g Natron in möglichst wenig absolutem Alkohol wird mit dem 10fachen Volum absoluten Aethers gemischt, dann die Lösung von 37,8 g Chlormalonsäurediäthylester in 500 ccm Aether und hierauf 25,5 g ω-Dibrom-m-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$ zugegeben (KIPPING, *B.* 21, 30). — Gelbes, dickes Oel.

3. **p-Xylylendimalonsäure** $C_6H_4[CH_2.CH(CO_2H)_2]_2$. *Bildung.* Siehe den Tetráthylester (KIPPING, *B.* 21, 39). Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali. — Krystallpulver. Schmilzt gegen 195°, dabei in CO_2 und p-Xylylendipropionsäure zerfallend. — $Ag_4.A$. Käsiger Niederschlag.

Tetráthylester $C_{22}H_{30}O_8 = C_{14}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Durch Behandeln von p-Xylylendichlordimalonsäuretetráthylester mit Zinkstaub und Eisessig (KIPPING, *B.* 21, 34). — Krystalle. Schmelzp.: 51°. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. —

$Na_2.C_{22}H_{28}O_8$. Liefert mit Brom Xylylendibromdimalonsäureester, während Jod Xylendimalonsäureester regenerirt.

Xylylendichlordimalonsäuretetrathylester $C_{22}H_{28}Cl_2O_8 = C_6H_4[CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Aus Chlormalonsäureester, Natriumäthylat und ω_2-Dibrom-p-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$ (KIPPING, *B.* 21, 33). — Durchsichtige, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 86—87°. Leicht löslich in Aether, Ligroïn u. s. w.

Xylylendibromdimalonsäuretetrathylester $C_{22}H_{28}Br_2O_8 = C_6H_4[CH_2.CBr(CO_2.C_2H_5)_2]_2$. *Bildung.* Aus der Natriumverbindung des p-Xylylendimalonsäuretetrathylesters und Brom (KIPPING). — Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 107—108°.

4. **Rhodotannsäure** $C_{14}H_{14}O_8$ (?). *Vorkommen.* In den Blättern von Rhododendron ferrugineum (SCHWARZ, *J.* 1852, 685). Kann aus den Blättern durch Auskochen mit Wasser und Fällen mit Bleiacetat erhalten werden. — Bernsteingelbe Masse. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Giebt mit Zinnchlorür einen gelben Niederschlag. Scheidet beim Erwärmen mit Mineralsäuren rothgelbes Rhodoxanthin $C_{14}H_{14}O_8$ (?) aus.

4. **Biliansäure** $C_{25}H_{36}O_8 + {}^1/_4 H_2O$ oder $C_{25}H_{36}O_9$ oder $C_{24}H_{34}O_8 = C_{19}H_{31}(CO)_2(CO_2H)_3$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation von Cholsäure $C_{25}H_{40}O_5$ mit Chromsäuregemisch oder mit $KMnO_4$ (CLÈVE, *Bl.* 35, 379, 429). Man neutralisirt eine Lösung der rohen Säure in schwachem Alkohol zu $^2/_3$ mit Baryt, erhitzt das gefällte Salz mit Alkohol und C_2H_5J, krystallisirt den gebildeten Diäthylester um und verseift ihn durch Barytwasser (LATSCHINOW, *B.* 19, 480). MYLIUS (*B.* 20, 1982) fällt die Lösung der rohen Säure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Kali, zerlegt das abfiltrirte Salz durch verdünnte HCl und führt die freie Säure, durch Alkohol und HCl, in den Ester über. — Diamantglänzende Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heifsem und daraus in glänzenden Krystallen oder in amorphen Kugeln sich ausscheidend. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Essigsäure. Schmeckt nicht bitter. Rechtsdrehend (in alkoholischer Lösung). Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin. Giebt nicht die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion.

Salze: CLÈVE. — CLÈVE ertheilt der Biliansäure die Formel $C_{25}H_{36}O_9$. — $Ca_3(C_{25}H_{33}O_9)_2 + 5H_2O$ (bei 100°). Mikroskopische Nadeln; ziemlich löslich in kaltem Wasser. — $Ba.C_{25}H_{34}O_8 + 2H_2O$. Hexagonale Täfelchen. Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol (LATSCHINOW). Zersetzt sich nicht beim Erwärmen mit Wasser. — $Ba_3(C_{25}H_{33}O_9)_2 + 17H_2O$. Prismen. Hält bei 100° noch $1H_2O$. Ist nach LATSCHINOW $Ba_3(C_{25}H_{33}O_8)_2 + 16H_2O$ zusammengesetzt. Das aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gefällte Salz hält $12H_2O$ (L.). — $Pb_3(C_{25}H_{33}O_9)_2$. Amorpher Niederschlag oder mikroskopische Tafeln und Blättchen. Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleiacetat erhalten. — $Pb.C_{25}H_{34}O_9$ (bei 100°). Hexagonale Blättchen; wird durch Fällen einer sehr schwach ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bleinitrat erhalten. — $Ag_2.C_{25}H_{34}O_9$. Nadelförmiger Niederschlag. — $Ag_3.C_{25}H_{33}O_9$. Mikrokrystallinischer Niederschlag.

Trimethylester $C_{28}H_{42}O_8 = C_{25}H_{33}O_8(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (LATSCHINOW, *B.* 19, 482). — Diamantglänzende Täfelchen oder dicke Säulen. Schmelzp.: 126—127°. Wird durch Kochen mit Soda leicht und total verseift.

Diäthylester $C_{29}H_{44}O_8 + {}^1/_4 H_2O = (C_2H_5O)_2.C_{25}H_{33}O_5.OH + {}^1/_4 H_2O$. Lange, flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193° (LATSCHINOW, *B.* 19, 481). In Aether schwerer löslich als Cholansäurediäthylester. — $Ba.\bar{A}_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag.

Isonitrosobiliansäure $C_{24}H_{36}N_2O_8$. *Bildung.* Beim Versetzen einer schwach alkalischen Lösung von Biliansäure mit Hydroxylamin (MYLIUS, *B.* 20, 1984). Man fällt die Lösung durch HCl. — Glänzende Täfelchen. Unlöslich in Wasser und in absolutem Alkohol, löslich in verdünntem Alkohol. Leicht löslich in Alkalien. Wird durch Erwärmen mit HCl leicht in Biliansäure und NH_3O gespalten. — $Na.C_{24}H_{35}N_2O_8$ (bei 100°). Blättchen. Unlöslich in Wasser.

Isobiliansäure $C_{25}H_{36}O_8 + H_2O$ oder $C_{24}H_{34}O_8 + H_2O$. *Bildung.* Entsteht, neben Biliansäure, bei der Oxydation von Cholsäure (LATSCHINOW, *B.* 19, 1530; MYLIUS, *B.* 20, 1986). Man trennt die Säure von der Biliansäure durch Lösen in Barytwasser und Kochen der Lösung wobei nur isobiliansaures Baryum ausfällt. — Flache Nadeln (aus wässerigem Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 234—237°. Löslichkeit wie bei Isocholansäure. — $K.C_{25}H_{35}O_8$. Wird durch Sättigen $^1/_3$ der Säure bereitet. Schiefe, seideglänzende Plättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $Ba_3(C_{25}H_{33}O_8)_2 + 6H_2O$. Gummiartig. Fast unlöslich in heifsem Wasser, reichlich löslich in kaltem. Unlöslich in Alkohol. — $Ag_3.C_{25}H_{33}O_8$. Amorpher Niederschlag.

Trimethylester $C_{28}H_{42}O_8 = C_{25}H_{33}O_8(CH_3)_3$. *Bildung.* Aus dem Silbersalz und CH_3J (LATSCHINOW, *B.* 19, 1531). — Nadeln (aus schwachem Alkohol). Schmelzp.: 98°.

D. Säuren $C_nH_{2n-16}O_8$.

1. Säuren $C_{14}H_{12}O_8$.

1. **Benzyldicarboxylglutakonsäure** $C_6H_5.CH_2.C(CO_2H)_2.CH:C(CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Tetrāthylester dieser Säure entsteht bei 4stündigem Erhitzen von (7 g) der Natriumverbindung des Dicarboxylglutakonsäuretetrāthylesters $CNa(CO_2.C_2H_5)_2.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$ mit (3 g) Benzylchlorid und (20 ccm) absolutem Alkohol auf 140—150° (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 222, 260).

Teträthylester $C_{22}H_{28}O_8 = C_{14}H_8O_8(C_2H_5)_4$. Glasglänzende Rechtecke (aus Alkohol). Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in heifsem Alkohol, Aether und Vitriolöl. Liefert, beim Kochen mit koncentrirter Natronlauge, Benzylglutakonsäure $C_{12}H_{12}O_4$.

2. **Tetrahydronaphtalintetracarbonsäure** $C_6H_4\left<\begin{matrix}CH_2.C(CO_2H)_2\\CH_2.C(CO_2H)_2\end{matrix}\right.$. *Bildung.* Der Teträthylester dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Acetylentetracarbonsäureester mit (2 Mol.) Natriumäthylat, ω_2-Dibromxylol und Alkohol auf 130° (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 450). $(CO_2.C_2H_5)_2.CNa.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + C_6H_4(CH_2Br)_2 = 2NaBr + C_{14}H_8O_8(C_2H_5)_4$. Derselbe Ester entsteht beim Behandeln der Natriumverbindung des o-Xylylendimalonsäureesters mit einer ätherischen Jodlösung (BAEYER, PERKIN, *B.* 17, 452). $C_6H_4[CH_2.CNa(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + 2J = 2NaJ + C_{14}H_8O_8(C_2H_5)_4$. — *Darstellung.* Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Thl. ω_2-Dibrom-o-Xylol $C_6H_4(CH_2Br)_2$, gelöst in 5 Thln. Alkohol, (1 Mol.) Acetylentetracarbonsäureester $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$, gelöst in der fünffachen Menge Alkohols und (2 Atome) Natrium, gelöst in der 15fachen Menge Alkohols, 6 Stunden lang auf 130°. Man lässt das Produkt 12 Stunden mit einer koncentrirten, alkoholischen Lösung von (8 Mol.) KOH stehen, erwärmt dann einige Zeit gelinde, versetzt mit Wasser, verdunstet die klare Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser, säuert mit verdünnter H_2SO_4 an und schüttelt 10 Mal mit alkoholfreiem Aether aus (PERKIN, *Soc.* 53, 12). — Die freie Säure ist ein Syrup, der bei 185° in CO_2 und Tetrahydronaphtalindicarbonsäure $C_{12}H_{12}O_4$ zerfällt.

2. Dipyrogallopropionsäure $C_{15}H_{14}O_8 = [(OH)_3.C_6H_2]_2.C(CH_3).CO_2H$.

Bildung. Bei allmählichem Eintragen von 5 g Pyrogallol in eine stark gekühlte Lösung von 3 ccm Brenztraubensäure in 50 ccm Vitriolöl (BÖTTINGER, *B.* 16, 2404). $CH_3.CO.CO_2H + 2C_6H_3(OH)_3 = C_{15}H_{14}O_8 + H_2O$. Man lässt die Lösung 15° warm werden, giefst sie dann in Eiswasser und schüttelt mit Essigäther aus. Die Essigätherlösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und die filtrirte wässerige Lösung an der Luft, in der Kälte, verdunstet. — Rothe, harzglänzende Masse. Schmelzp.: 162°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in CS_2, sehr wenig in Aether; unlöslich in $CHCl_3$. Geht schon bei 100° in das Anhydrid über. Löst sich in NH_3 mit violetter, in Soda oder Natron mit blauer Farbe. Eisenchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung der Säure eine schwärzliche Färbung. — $Ba(C_{15}H_{13}O_8)_2$ (bei 100°). Dunkelblauer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

Anhydrid $C_{15}H_{12}O_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Dipyrogallopropionsäure auf 100° (BÖTTINGER). — Roth. Löslich in Wasser. Geht bei 155° in das **Anhydrid** $C_{15}H_{10}O_6$ über, das in kaltem Wasser unlöslich ist.

Diacetylderivat $C_{19}H_{16}O_9 = C_{15}H_{10}(C_2H_3O)_2O_7$. *Bildung.* Entsteht, neben dem Tetracetylderivat, beim Kochen von Dipyrogallopropionsäure mit Essigsäureanhydrid (BÖTTINGER). Man giefst das Produkt in Aether, wobei das Tetracetylderivat gefällt wird, das Diacetylderivat aber gelöst bleibt. — Graues Pulver. Schmilzt bei 110° zur rothgelben Flüssigkeit. Ist, frisch gefällt, leicht löslich in Aether, nach dem Trocknen aber nicht mehr. Leicht löslich in Alkohol und verdünnter Natronlauge, unlöslich in verdünnter Sodalösung.

Tetracetylderivat $C_{23}H_{20}O_{11} = C_{15}H_8(C_2H_3O)_4O_7$. *Darstellung.* Siehe das Diacetylderivat (B.). — Braungelb. Zersetzt sich gegen 200°. Unlöslich in Aether.

Tribromdipyrogallopropionsäure $C_{15}H_{11}Br_3O_8$. *Bildung.* Entsteht, neben Pentabromdipyrogallopropionsäure, beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dipyrogallopropionsäure mit Brom. Aether nimmt aus dem Gemisch die Pentabromsäure auf (BÖTTINGER). — Braunes Pulver. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Acetylderivat $C_{19}H_{13}Br_3O_9 = C_{15}H_7Br_3(C_2H_3O)_2O_7$. *Darstellung.* Man erwärmt Tribromdipyrogallopropionsäure mit Essigsäureanhydrid auf 100° (B.). — Hellbraun. Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, löslich in verdünnter Natronlauge.

Pentabromdipyrogallopropionsäure $C_{15}H_9Br_5O_8$. *Darstellung.* Siehe die Tribromsäure (B.). — Braunes Pulver. Verliert schon unter 100° HBr. Leicht löslich in Aether.

Acetylderivat $C_{19}H_{11}Br_5O_9 = C_{15}H_5Br_5(C_2H_3O)_2O_7$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Dipyrogallopropionsäurediacetat mit Brom (B.). — Braunes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigäther.

Anhydrodipyrogallopropionsäure $C_{15}H_{12}O_7$. *Bildung.* Entsteht, neben Dipyrogallopropionsäure, bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf ein Gemisch von Brenztraubensäure und H_2SO_4. Bleibt beim Auflösen der rohen Dipyrogallopropionsäure in Wasser ungelöst (BÖTTINGER, *B.* 16, 2410). — Braunrothes Pulver. Wenig löslich in Essigäther, leicht in NH_3 mit violetter Farbe. Löst sich langsam in heißem Wasser. Liefert, in Eisessig gelöst, mit Brom ein Tribrom- und ein Pentabromderivat. Die dreifach-gebromte Säure $C_{15}H_9Br_3O_7$ ist in Aether löslich, die fünffach-gebromte Säure nicht.

E. Säuren $C_nH_{2n-18}O_8$.

Säuren $C_{14}H_{10}O_8$.

1. **Hydrorufigallussäure** (Tetrahydroellagsäure). *Bildung.* Beim Behandeln einer wässerigen, mit H_2SO_4 angesäuerten, Lösung von Gallussäure mit $KMnO_4$ (OSER, FLOEGL, *B.* 9, 135). Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und das Ungelöste aus Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe, mikroskopische Nadeln. Verkohlt oberhalb 180°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in verdünnter Kalilauge mit grüner Farbe, die an der Luft rasch in Blau und dann mit der Zeit in Gelb übergeht. Wandelt sich beim Schmelzen mit Kali in einen isomeren Körper um. Giebt, beim Glühen mit Zinkstaub, Fluoren $C_{13}H_{10}$ (OSER, BÖCKER, *J.* 1879, 684).

Isomere Verbindung $C_{14}H_{10}O_8$. *Bildung.* Beim Schmelzen von 1 Thl. Tetrahydroellagsäure mit 5 Thln. Kali (OSER, KALMANN, *M.* 2, 50). Man schmilzt, bis eine Probe, in Wasser gelöst, mit H_2SO_4 einen grünlichgelben Niederschlag liefert, fällt dann die Schmelze mit H_2SO_4 und krystallisirt den Niederschlag aus heißem Wasser um. — Grünlichgelbe, mikroskopische Nadeln. Beginnt bei 200—220° zu sublimiren; zersetzt sich völlig oberhalb 230°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, weniger in Aether. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune, mit Eisenvitriol eine olivengrüne Färbung. Löst sich in überschüssiger Natronlauge mit olivengrüner Farbe, die beim Schütteln mit Luft rasch karminroth wird. CO_2 ändert die Rothfärbung nicht, durch den geringsten Säureüberschuss geht aber die karminrothe Färbung in Gelb über (Anwendung des Körpers $C_{14}H_{10}O_8$ als Indikator in der Alkalimetrie). Auch Alkalicarbonate, $MgCO_3$ und $CaCO_3$ bewirken eine Rothfärbung (Bestimmung der gebundenen Kohlensäure im Brunnenwasser).

2. **Dehydrodiprotokatechusäure** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H).C_6H_2(CO_2H)(OH)_2$ $(CO_2H:OH:OH = 1:3:4)$. *Bildung.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Dehydrodivanillin $[(OCH_3,OH).C_6H_2(COH)-]_2$ in 10 Thle. geschmolzenes Kalihydrat (TIEMAMN, *B.* 18, 3495). Man schmilzt noch 5 Minuten lang, zersetzt dann die (erkaltete) Schmelze mit verdünnter HCl und stellt, durch Kochen der gefällten Säure mit $CaCO_3$, das Calciumsalz dar. — Flocken. Schmilzt oberhalb 300°. Kaum löslich in Aether, etwas löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt und auf weiteren Zusatz von sehr verdünnter NH_3 blau und schließlich rothviolett.

3. **Diresorcindicarbonsäure** $(OH)_2.C_6H_2(CO_2H).C_6H_2(CO_2H)(OH)_2$. *Bildung.* Bei 13stündigem Erhitzen von 1 Thl. Diresorcin mit 4 Thln. K_2CO_3 und 4 Thln. Wasser auf 130° (WILL, ALBRECHT, *B.* 17, 2105). — Pulver. Zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Ganz unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether. — $K_2.\bar{A}$. Feine Nadeln. — $Ba.\bar{A} + 6H_2O$. Glänzende Nadeln. Mäßig löslich in Wasser. — $Ag_2.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

F. Säuren $C_nH_{2n-20}O_8$.

1. **Naphtalintetracarbonsäure** $C_{14}H_8O_8 = C_{10}H_4(CO_2H)_4$ $(CO_2H:CO_2H:CO_2H:CO_2H = 1:4:1':4')$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pyrensäure $C_{15}H_8O_5$ durch $KMnO_4$ (BAMBERGER, PHILIP, *A.* 240, 182). — *Darstellung.* Man versetzt die Lösung von 2,5 g Pyrensäureanhydrid in wenig verdünnter Natronlauge mit einer (5procentigen) Lösung von 5,5 g $KMnO_4$, unter Abkühlen. Zuletzt erwärmt man, 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, entfärbt die Lösung durch Alkohol und fällt die filtrirte Flüssigkeit durch HCl. — Glänzende Blättchen oder Nadeln oder glänzende, breite, flache Spieße. Mäßig

löslich in heifsem Eisessig und Wasser, sehr schwer in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Alkohol, ziemlich leicht in wässerigem Aceton. Unzersetzt löslich in warmem Vitriolöl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) wirkt, selbst bei 160°, nur wasserentziehend ein. Verhält sich, beim Erhitzen mit Resorcin, ganz wie Phtalsäure. Zerfällt, beim Glühen mit Kalkhydrat, glatt in CO_2 und Naphtalin. Zerfällt, bei langsamem Erhitzen auf 140—150°, in Wasser und das Anhydrid $C_{14}H_4O_6$. Bei raschem Erhitzen auf 200—250° wird CO_2 abgespalten. — $Ba_2.C_{14}H_4O_8$ (bei 130°). Krystallinischer Niederschlag. — $Ag_4.\bar{A}$. Flockiger Niederschlag.

Dianhydrid $C_{14}H_4O_6 = C_{10}H_4(CO)_4O_2$. *Bildung.* Beim allmählichen Erhitzen der Naphtalintetracarbonsäure auf 140—150° oder beim Umkrystallisiren derselben aus heifsem Eisessig (B., PH., *A.* 240, 185). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Sublimirt oberhalb 300° in langen, glänzenden Nadeln. Verbindet sich leicht mit NH_3 zu dem Diimid $C_{14}H_4O_4(NH)_2$.

Diimid $C_{14}H_6N_2O_4 = C_{14}H_4\left(\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>NH\right)_2$. *Bildung.* Beim Uebergiefsen des Dianhydrides $C_{14}H_4O_6$ mit NH_3 (B., PH., *A.* 240, 188). Blättchen. Bleibt bei 270° unverändert; sublimirt in höherer Temperatur in glänzenden, gelben Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Aceton. Wird durch Natronlauge citronengelb gefärbt, ohne sich zu lösen, durch Bildung eines Natriumsalzes, das schon durch Wasser zersetzt (entfärbt) wird.

2. **Laccainsäure** $C_{16}H_{12}O_8$. *Vorkommen.* Im Lac-dye, einem aus Gummilack dargestelltem Färbelack (SCHMIDT, *B.* 20, 1288). — *Darstellung.* Man behandelt Lac-dye mit überschüssiger, mäfsig starker Salzsäure, filtrirt, kocht den gewaschenen Rückstand mit Wasser (30 Thle. auf 1 Thl. Lac-dye) und fällt die Lösung, in der Wärme, mit Bleiacetat. Der Bleiniederschlag wird, unter Wasser, durch H_2S zerlegt, die Lösung zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Man fällt die alkoholische Lösung mit dem 20—40fachen Volumen Aether und verdunstet die filtrirte Lösung langsam. Die ersten Krystallisationen der Laccainsäure sind aschehaltig, die späteren rein. — Bräunlich rothes Pulver, aus mikroskopischen Tafeln bestehend. Reichlich, aber langsam, löslich in Alkohol, leicht in Holzgeist, Aceton und Eisessig, etwas weniger in Wasser, kaum in Aether. Unlöslich in Benzol und Ligroïn. Die alkoholische Lösung wird nicht gefällt durch Aether. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 180°. Kann der wässerigen Lösung durch Fuselöl entzogen werden. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien fuchsinroth gefärbt. Wird durch Baryt völlig als violetter Lack gefällt. Wird durch $FeSO_4$ völlig als schwarzer Niederschlag gefällt. Eisenchlorid bewirkt Schwarzfärbung ohne Fällung. Wird durch SO_2 nicht verändert. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, aber nicht FEHLING'sche Lösung. Die alkalische Lösung besitzt das gleiche Absorptionsspektrum wie die Carminsäure, die Lösung in Vitriolöl zeigt aber ein abweichendes Spektrum (vgl. *B.* 20, 1294). Wird von Salpetersäure zu Pikrinsäure oxydirt. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180° entsteht ein Körper $C_{26}H_{16}O_{11}$. Färbt Zeuge wie Carminsäure. — $K_3.C_{16}H_9O_8$ (bei 100°). Feinflockiger, rothbrauner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. — $Ba.C_{16}H_{10}O_8$ (bei 100°). Braunrother Niederschlag, erhalten aus der Säure mit NH_3 und $BaCl_2$.

3. **Cetrarsäure** $C_{18}H_{16}O_8$. *Vorkommen.* Findet sich, neben Lichenstearinsäure $C_{14}H_{24}O_3$, im isländischen Moos (Cetraria islandica) (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 55, 144). — *Darstellung* s. Bd. I, S. 560. Man reinigt die Säure durch Auflösen in kalter Kaliumcarbonatlösung, Fällen der Lösung mit HCl und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol. — Glänzende, haarfeine Krystalle. Schmeckt intensiv und rein bitter. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol, wenig in kaltem und in Aether. Die Lösungen der Säure in Alkalien bräunen sich rasch an der Luft. — Die trockene Säure absorbirt Ammoniakgas gemäfs der Formel $(NH_4)_2.C_{18}H_{14}O_8$. — $Pb.C_{18}H_{14}O_8$. *Darstellung.* Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiacetat. — Gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

4. **Atranorsäure** $C_{19}H_{18}O_8$. *Vorkommen.* Findet sich, neben β-Usninsäure $C_{18}H_{18}O_7$ (?), in der Flechte Lecanora atra (PATERNÒ, OGLIALORO, *J.* 1877, 811). In der Flechte Stereocaulon vesuvianum (PATERNÒ, *G.* 10, 157), neben Bernsteinsäure (COPPOLA, *G.* 12, 19). In der Flechte Cladonia rangiformis *Schaer*, neben Rangiformsäure (PATERNÒ, *G.* 12, 256). — *Darstellung.* Die Flechte wird mit Aether erschöpft und die ausgezogenen Säuren mit Chloroform behandelt, in welchem die Atranorsäure schwer löslich ist. — Kleine, trimetrische Prismen (aus siedendem Chloroform). Schmelzp.: 190—194°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether, etwas mehr in Benzol, wenig löslich in

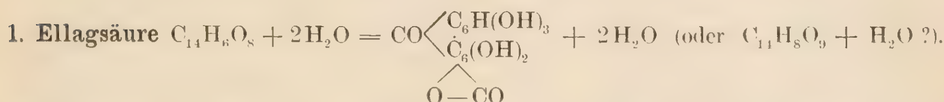
kaltem Chloroform, ziemlich löslich in heifsem. Leicht löslich in Alkalien; zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien. Beim Kochen mit Anilin und Alkohol entsteht eine in gelben Nädelchen krystallisirende Verbindung, die bei 156° schmilzt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, in CO_2, Atranorinsäure und Atrarsäure. Barytwasser scheint, bei Siedehitze, ebenso einzuwirken.

Atranorinsäure $C_9H_{10}O_4$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Atrarsäure, bei einstündigem Erhitzen von Atranorsäure mit Wasser, im Rohr, auf 150° (PATERNÒ, *G.* 12, 257). $C_{19}H_{18}O_8 + 4H_2O = C_9H_{10}O_4 + C_{10}H_{16}O_8$. Man trennt beide Säuren durch kochendes Wasser, in welchem sich nur Atranorsäure löst. — Nadeln. Schmelzp.: 100—101°. Reichlich löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser. Wird durch Eisenchlorid dunkelgrün und durch Chlorkalk blutroth gefärbt. Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe.

Atrarsäure $C_{10}H_{16}O_8$. *Bildung.* Siehe Atranorinsäure (P.). — Glimmerartige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 140—141°. Wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, wird aber durch Chlorkalk blutroth gefärbt.

5. β-Salylsäure $C_{21}H_{22}O_8$ s. Salicylaldehyd.

G. Säuren $C_nH_{2n-22}O_8$.



1. Ellagsäure $C_{14}H_6O_8 + 2H_2O = CO\langle{}^{C_6H(OH)_3}_{C_6(OH)_2}\rangle$ (O—CO) $+ 2H_2O$ (oder $C_{14}H_8O_9 + H_2O$?).

Vorkommen. In einigen orientalischen Bezoaren, die sich von den lithofellinsäurehaltigen Bezoaren dadurch unterscheiden, dass sie beim Erhitzen nicht schmelzen, sondern verkohlen und sich dabei mit glänzenden, gelben Krystallen bedecken, während die lithofellinsäurehaltigen Bezoare beim Erhitzen leicht schmelzen (WÖHLER, MERKLEIN, *A.* 55, 129). Im Castoreum (?) (WÖHLER, *A.* 67, 361). In den Dividivi-Schoten (LÖWE, *Fr.* 14, 40) und Mirobolanen (s. Ellagengerbsäure S. 1322). In der Eichenrinde (ETTI, *M.* 1, 266). In der Fichtenrinde (STROHMER, *M.* 2, 539). — *Bildung.* Die Gerbsäure der Granatwurzelrinde zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Ellagsäure (REMBOLD, *A.* 143, 288). Entsteht, unter verschiedenen Verhältnissen, aus Gallussäure. $2C_7H_6O_5 = C_{14}H_6O_8 + 2H_2O + H_2$. So beim Erhitzen von Gallussäure mit Arsensäure (LÖWE, *Z.* 1868, 603); bei längerem Digeriren von Gallussäure mit Wasser und Jod (GRIESSMAYER, *A.* 160, 55); beim Erwärmen von Gallussäureäthylester mit Sodalösung (ERNST, ZWENGER, *A.* 159, 32). Bei der gewöhnlichen Darstellungsweise von Gallussäure, durch Schimmeln eines wässerigen Galläpfelauszuges, wird immer nebenbei Ellagsäure gebildet. Zieht man die gebildete Gallussäure mit heifsem Wasser aus, so bleibt Ellagsäure zurück. — *Darstellung.* Aus Dividivi. Die zerkleinerten Schoten werden mit kaltem Weingeist digerirt, der alkoholische Auszug verdampft und der Rückstand in Wasser gegossen. Es fällt ein Theil der Ellagsäure aus; das wässerige Filtrat hält Ellagengerbsäure, die in Ellagsäure übergeführt werden kann. Beim Abdampfen der Lösung und Uebergiefsen des Rückstandes mit Wasser wird eine neue Menge Ellagsäure abgeschieden (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 846). — Man digerirt die gepulverten Schoten einige Tage lang mit Wasser, verdampft die wässerige Lösung, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, zum Syrup und versetzt diesen mit kochendem Wasser, wobei Ellagsäure ausfällt (COBENZL, *M.* 1, 671). — Aus Gallussäure. Man erwärmt eine mit Soda versetzte wässerige Lösung von Gallussäureäthylester auf 60° (SCHIFF, *B.* 12, 1533). — Gelbliches Krystallpulver. Spec. Gew. = 1,667 bei 18° (WÖHLER, MERKLEIN). Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert das Krystallwasser nur oberhalb 100°. Die bei 120° entwässerte Säure nimmt an feuchter Luft wieder $2H_2O$ auf, die auf 200° erhitzte Säure zieht aber nur äufserst langsam Wasser an (W., M.; BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1239). Löst sich in Kalilauge mit tiefgelber Farbe; die Lösung färbt sich an der Luft tief rothgelb und scheidet schwarze Krystalle von glaukomelansaurem Kalium $K_2.C_{12}H_4O_7$ aus (W., M.). Färbt sich mit Eisenchlorid grün und dann blauschwarz. Kalk- und Barytwasser geben gelbe, rasch grün werdende Niederschläge. Uebergiefst man Ellagsäure mit salpetrige Säure haltiger Salpetersäure und giebt etwas Wasser hinzu, so entsteht eine blutrothe Lösung (charakteristische Reaktion) (GRIESSMAYER). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entstehen die Säuren $C_{14}H_{10}O_7$, $C_{14}H_{10}O_6$, $C_{14}H_{10}O_9$ und zuletzt γ-Hexaoxydiphenyl $C_{12}H_4(OH)_6$ (COBENZL). Jodwasser-

stoffsäure ist ohne Wirkung, ebenso koncentrirte Salzsäure bei 280°. Beim Kochen mit koncentrirter Kalilauge wird Hexaoxydiphenylenketon $C_{13}H_8O_7$ gebildet; beim Schmelzen mit Kali entsteht β-Hexaoxydiphenyl $C_{12}H_{10}O_6$ und beim Schmelzen mit Natron wenig desselben Hexaoxydiphenyls, neben mehr γ-Hexaoxydiphenyl (BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 12, 1242). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Fluoren $C_{14}H_{10}$ (REMBOLD, *B.* 8, 1494; BARTH, GOLDSCHMIEDT, *B.* 11, 846). — $Na_2.C_{14}H_4O_8 + H_2O$. *Darstellung.* Durch Kochen von Ellagsäure mit Soda oder durch Lösen in Natronlauge und Fällen der Lösung mit CO_2 (W., M.). — Hellgelbes Krystallpulver, wenig löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser bei 100° (B., G.). Das feuchte Salz färbt sich an der Luft grün. — $Na.C_{14}H_5O_8 + H_2O$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Erwärmen von Gallussäureäthylester mit Sodalösung (ERNST, ZWENGER). — Citronengelb, seideglänzend. Etwas löslich in siedendem Wasser. — $K_2.C_{14}H_4O_8$ (bei 150°). Mikroskopische Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser (W., M.). — $K_3.C_{14}H_5O_9 = K_2.C_{14}H_4O_8.KOH$. *Darstellung.* Entsteht aus dem Dikaliumsalz oder auch aus der Säure durch Uebergiefsen mit alkoholischem Kali (W., M.). — Tief citronengelbes Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend, unlöslich in Alkohol. Wird an der Luft rasch schwarzgrün und ist nach einiger Zeit in Dikaliumsalz und K_2CO_3 verwandelt. — $Ba_3(C_{14}H_5O_9)_2$ (bei 140°). Gelb, unlöslich in heifsem Wasser (W., M.). — $Pb.C_{14}H_4O_8 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag (W., M.).

Tetracetylellagsäure $C_{22}H_{14}O_{12} = C_{14}H_2O_8(C_2H_3O)_4$. *Bildung.* Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Ellagsäure (SCHIFF, *A.* 170, 79). — Gelbes Krystallpulver, sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

Durch zweitägiges Kochen von Ellagsäure mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhielten BARTH und GOLDSCHMIEDT (*B.* 12, 1241) nahezu reine

Pentacetylellagsäure $C_{24}H_{16}O_{13} = C_{14}HO_8(C_2H_3O)_5$. Sie stellt ein gelbes Pulver dar, welches von Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

Ellagengerbsäure $C_{14}H_{10}O_{10}$. *Vorkommen.* In den Dividivi-Schoten (LÖWE, *Fr.* 14, 40); in den Myrobolanen (LÖWE, *Fr.* 14, 44). — *Darstellung.* Man zieht Dividivi-Schoten wiederholt mit kaltem Weingeist aus, destillirt den Weingeist ab, vermischt den Rückstand mit Wasser und fällt die filtrirte Lösung mit NaCl. Der Niederschlag wird mit einem Gemisch gleicher Volume gesättigter Kochsalzlösung und Wasser behandelt und die Lösung mit Essigäther ausgeschüttelt (LÖWE, *Fr.* 14, 36). — Bräunliche, amorphe Masse. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 110° in Ellagsäure über. — $2C_{14}H_{10}O_{10}.5PbO$ (bei 100°). *Darstellung.* Durch Fällen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Bleiacetat.

2. Säure $C_{16}H_{10}O_8$.

Benzidintetracarbonsäure $C_{16}H_{12}N_2O_8 = NH_2.C_6H_2(CO_2H)_2.C_6H_2(CO_2H)_2.NH_2$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Kochen von Azophtalsäure mit konc. Zinnchlorürlösung (CLAUS, HEMMANN, *B.* 16, 1759).

Das **Anhydrid** $C_{16}H_8N_2O_6 = O\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_2(NH_2).C_6H_2(NH_2)\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O$ bildet ein hellgelbes Pulver, das unlöslich ist in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren, sich aber in Alkalien mit bräunlicher Farbe löst. Schmilzt oberhalb 300°, unter Entwickelung von CO_2 und Bildung der Verbindung $C_{14}H_8N_2O_2$. Durch Kochen mit Soda oder K_2CO_3 entstehen Salze $Me_2.C_{16}H_8N_2O_7$. — $NH_4.C_{16}H_9N_2O_7$. Durchsichtige, prismatische Prismen, erhalten durch Verdampfen einer ammoniakalischen Lösung des Anhydrids. — $Na_2.C_{16}H_8N_2O_7 + xH_2O$. Mikroskopische Nadeln. — $K_2.C_{16}H_8N_2O_7 + 5H_2O$. Grofse, bernsteingelbe Säulen. — $Pb.C_{16}H_8N_2O_7$. Schwefelgelbes, amorphes Pulver, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleilösung. — $Ag_2.C_{16}H_8N_2O_7$. Hellgelber, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit $AgNO_3$. Zersetzt sich rasch am Lichte. — $Ag_4.C_{16}H_8N_2O_8$. Hellgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des Anhydrids mit $AgNO_3$.

Verbindung $C_{14}H_8N_2O_2 = NH\left\langle\begin{matrix}C_6H_3.C_6H_3\\CO\quad CO\end{matrix}\right\rangle NH$ (?). *Bildung.* Wird als Sublimat erhalten bei starkem Erhitzen des Anhydrides $C_{16}H_8N_2O_6$ (CLAUS, HEMMANN). $C_{16}H_8N_2O_6 = C_{14}H_8N_2O_2 + 2CO_2$. — Kleine, hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 283°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien mit dunkelgelber Farbe. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 160—200° unverändert.

H. Säuren $C_nH_{2n-26}O_8$.

Säuren $C_{20}H_{14}O_8$.

1. **Phloroglucinphtaleïnsäure** $O\left\langle\begin{matrix}C_6H_2(OH)_2\\C_6H_2(OH)_2\end{matrix}\right\rangle C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Nicht

im freien Zustande bekannt. Das **Anhydrid** dieser Säure (Phloroglucinphtaleïn) $C_{20}H_{12}O_7 = O\left\langle\begin{matrix}C_6H_2(OH)_2\\C_6H_2(OH)_2\end{matrix}\right\rangle C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\rangle CO$ entsteht bei 6—8 stündigem Erhitzen gleicher Theile Phloroglucin und Phtalsäureanhydrid auf 165—170° (LINK, *B.* 13, 1652). $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_3(OH)_3 = C_{20}H_{12}O_7 + 2H_2O$. — Die trockne Reaktionsmasse wird in wenig Natron gelöst, die Lösung mit H_2SO_4 gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Wasser ausgekocht und der wässerige Auszug verdunstet. Die ausgeschiedene Masse kocht man mit Benzol aus und krystallisirt sie dann aus Wasser um. — Wenig orangegelb gefärbte Krusten. Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen. Löslich in Wasser mit gelber, in Alkalien mit orangerother Farbe. Leicht löslich in heifsem Eisessig, Alkohol und Aether; unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Geht beim Behandeln mit Zinkstaub und Natron in die Säure $C_{20}H_{14}O_7$ über.

2. **Hydrogalleïnsäure** $O[C_6H_2(OH)_2]_2.C(OH).C_6H_4.CO_2H$. *Bildung.* Das Anhydrid dieser Säure, Hydrogalleïn, entsteht beim Behandeln von Galleïn $C_{20}H_{10}O_7$ (s. u.) mit Zinkstaub und Kalilauge, in der Kälte (BUCHKA, *A.* 209, 266). Durch Erhitzen von Galleïn mit Essigsäureanhydrid bildet sich Hydrogalleïntetracetat (B.).

Hydrogalleïn $C_{20}H_{12}O_7 = O[C_6H_2(OH)_2]_2C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O\end{matrix}\right\rangle CO$. Krystallinisch. Unlöslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton. Oxydirt sich langsam an der Luft. Löst sich allmählich in Alkalien mit blauer Farbe; die Lösung färbt sich bei längerem Kochen, durch Oxydation, roth. Sehr beständig gegen Säuren.

Hydrogalleïntetracetat $C_{28}H_{20}O_{11} = C_{20}H_8O_3(C_2H_3O_2)_4$. *Bildung.* Beim Kochen von Hydrogalleïn mit Essigsäureanhydrid; beim Kochen von 1 Thl. Galleïn mit 1 Thl. Natriumacetat und 3—4 Thln. Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Kleine Blättchen (aus Benzol; kleine Rhomboëder (aus $CHCl_3$). Schmelzp.: 247—248°. Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig; unlöslich in Aether. Wird von Vitriolöl, schon in der Kälte, verseift; ebenso bei längerem Kochen mit Wasser. Liefert beim Behandeln, in essigsaurer Lösung, mit Brom Dibromgalleïn.

Tetrabenzoat $C_{48}H_{28}O_{11} = C_{20}H_8O_3(C_7H_5O_2)_4$. *Darstellung.* Durch Kochen von Galleïn mit Benzoylchlorid (BUCHKA). — Feine Nadeln (aus Aceton). Schmelzp.: 231°. Löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Wird von Wasser nicht verseift, aber leicht von Kalilauge.

Dibromhydrogalleïntetracetat $C_{28}H_{18}Br_2O_{11} = C_{20}H_6Br_2O_3(C_2H_3O_2)_4$. *Bildung.* Durch Erhitzen von Dibromgalleïn mit Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 234°.

I. Säure $C_nH_{2n-28}O_8$.

Pyrogallinphtaleïnsäure $C_{20}H_{12}O_8$. *Bildung.* Das Anhydrid $C_{20}H_{10}O_7$ dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallol (BAEYER, *B.* 4, 457 und 663; BUCHKA, *A.* 209, 261). $C_6H_4(CO)_2O + 2C_6H_3(OH)_3 + O = C_{20}H_{10}O_7 + 3H_2O$. — Durch Lösen des Anhydrids in koncentrirter Pyrogallollösung und Fällen der Lösung mit Wasser entsteht die freie Säure. Sie geht bei 180° in das Anhydrid über. —

Anhydrid (Galleïn) $C_{20}H_{10}O_7 = O_2\left\langle\begin{matrix}C_6H_2(OH)\\C_6H_2(OH)\end{matrix}\right\rangle O\Big\rangle C\left\langle\begin{matrix}C_6H_4\\O.CO\end{matrix}\right.$. *Darstellung.* Man erhitzt einige Stunden lang 1 Thl. Phalsäureanhydrid mit 2 Thln. Pyrogallol auf 190—200°, löst die Schmelze in Alkohol und fällt die Lösung mit Wasser. Das durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigte Galleïn führt man in die Acetylverbindung über, krystallisirt diese wiederholt um und zerlegt sie mit alkoholischem Kali (BUCHKA). — Braunrothes Pulver oder kleine, metallgrüne Krystalle. Schwer löslich in heifsem Wasser, fast gar nicht in kaltem, schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol mit dunkelrother Farbe. Krystallisirt aus Alkohol mit Krystallalkohol. Unlöslich in $CHCl_3$ und Benzol, schwer löslich in Aceton und Eisessig. Verkohlt bei starkem Erhitzen. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure. Löst sich in kaltem Vitriolöl unverändert mit dunkelrother Farbe; beim Erhitzen auf 190° entsteht Cöruleïn $C_{20}H_{10}O_7$. Löst sich in wenig Kalilauge oder Natronlauge mit rother Farbe; die Lösung hinterlässt beim Verdampfen metallgrün glänzende Krystalle. Durch überschüssiges Alkali entsteht eine blaue Lösung, aus welcher Säuren (auch SO_2, welches hierbei zum Theil mit Galleïn verbunden bleibt) wieder Galleïn fällen. Galleïn löst sich in NH_3, Kalk- oder Barytwasser mit violetter Farbe; die ammoniakalische Lösung bleibt beim Erhitzen unverändert Liefert mit Zinkstaub und Kali erst Hydrogalleïn

(S. 1323) dann Gallin. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Gallol $C_{20}H_{12}O_7$ reducirt. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° entsteht Hydrogalleïntetracetat. Brom erzeugt Dibromgalleïn. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, das Anhydrid eines Pyrogallolketons $O[C_6H_2(OH)_2]_2.CO$. Färbt Beizen wie Rothholz.

Tetrachlorgalleïn $C_{20}H_6Cl_4O_7 + 2H_2O$ (bei 100°). Beim Erhitzen von Tetrachlorphtalsäureanhydrid mit Pyrogallol auf 190—200° (GRAEBE, *A.* 238, 337). — Violettes Krystallpulver. Liefert ein Tetracetylderivat.

Dibromgalleïn $C_{20}H_8Br_2O_7$. *Darstellung.* Man giefst eine Lösung von Brom in Eisessig in ein Gemisch von 1 Thl. Galleïn und 20 Thln. Eisessig (BUCHKA). — Goldgrünglänzende Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in $CHCl_3$ und Benzol. Löst sich in NH_3 mit dunkelvioletter, in Natron mit kornblumenblauer Farbe.

Cöruleïn $C_{20}H_8O_6 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}\overset{\overline{O}}{C}-C_6H_2 \\ \diagdown \\ CO.C_6H(OH)\end{matrix}\right\rangle O_2 \Big\rangle O$ (?). *Bildung.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Galleïn mit 20 Thln. Vitriolöl auf 200° und Fällen der Masse mit viel Wasser (BAEYER, *B.* 4, 556, 663). Bei der Oxydation von Cörulin (BUCHKA, *A.* 209, 272). — Bläulich schwarze Masse; nimmt beim Reiben etwas Metallglanz an. Aeufserst wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leichter in Eisessig mit schmutzig grüner Farbe. Löslich in Alkalien mit grüner, in Vitriolöl mit olivenbrauner Farbe. Leicht löslich in Anilin mit indigoblauer Farbe. Krystallisirt aus heifsem Vitriolöl in Warzen. Wird von Zinkstaub und NH_3 in Cörulin übergeführt; mit Alkalidisulfiten entstehen in Wasser leicht lösliche Doppelverbindungen. Beim Glühen von Cöruleïn mit Zinkstaub wird Phenylanthracen gebildet.

Triacetat $C_{26}H_{16}O_9 = C_{20}H_7O_3(C_2H_3O_2)_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Cöruleïn mit Essigsäureanhydrid; beim Erwärmen von Tetracetylcörulin mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (BUCHKA, *A.* 209, 273). — Rothe Nadeln. Löslich in Aceton, Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Aeufserst leicht zersetzlich: zersetzt sich schon beim Abdampfen der Lösungen auf dem Wasserbad. Liefert mit SO_2 ein farbloses Additionsprodukt, das beim Erwärmen SO_2 verliert und das Triacetat regenerirt. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht ein äufserst beständiges Reduktionsprodukt, das rasch wieder in das Triacetat übergeht.

Cörulin $C_{20}H_{12}O_6 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C.C_6H_2(OH)_2 \\ C(OH).C_6H(OH)_2\end{matrix}\right\rangle O$. *Bildung.* Bei der Reduktion von Cöruleïn mit Zinkstaub und Ammoniak (BAEYER, *B.* 4, 556, 663). Aus Gallin und Vitriolöl, in der Kälte (BUCHKA, *A.* 209, 274). — Rothbraune Flocken. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig mit gelbgrüner Fluorescenz. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Oxydirt sich an der Luft sehr leicht zu Cöruleïn.

Tetracetat $C_{28}H_{20}O_{10} = C_{20}H_8O_2(C_2H_3O_2)_4$. *Bildung.* Beim Behandeln von Cöruleïn mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (BUCHKA). — Feine gelbe Nädelchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 256°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, etwas leichter in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol. Löslich in Vitriolöl mit rother Farbe. Geht bei gelinder Oxydation in Cöruleïntriacetat über.

XXIX. Säuren mit neun Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n-10}O_9$.

Säuren $C_{11}H_{18}O_9$.

1. **Chinäthonsäure** *Bildung.* Phenetol $C_6H_5.OC_2H_5$, einem Hunde eingegeben, geht in den Harn als Chinäthonsäure über (KOSSEL, *H.* 4, 296). — *Darstellung.* Der eingedampfte Harn wird mit H_2SO_4 stark angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunstet. — Lockere Masse (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Linksdrehend. Reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Zerfällt, bei längerem Kochen mit HCl oder H_2SO_4, in zwei Produkte, von denen das eine sich in Aether löst und, beim Behandeln mit Braunstein und Schwefelsäure, Chinon liefert. Geht bei 150° über in $C_{28}H_{34}O_{17}$. — $K.C_{14}H_{17}O_9$. Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). — $Ba.\bar{A}_2$. Krystallisirt schwer. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Die wässerige Lösung giebt mit Barytwasser einen Niederschlag, der durch CO_2 zerlegt wird. — $Ag.\bar{A}$. Kleine Nadeln.

Die Chinäthonsäure bildet Doppelsalze mit den Phenolschwefelsäuren. Von diesen Salzen zeichnen sich die Baryumsalze durch sehr geringe Löslichkeit aus. Beim Verarbeiten von chinäthonsäurehaltigem Harn werden Doppelsalze dieser Säure mit Phenol- und Kresolschwefelsäure erhalten (KOSSEL, *H.* 7, 292).

Verbindung mit Phenolschwefelsäure $C_{14}H_{17}O_9.Ba(C_6H_5SO_4) + H_2O$ (bei 110°). Krystalle (KOSSEL).

Verbindung mit Kresolschwefelsäure $C_{14}H_{17}O_9.Ba(C_7H_7.SO_4) + H_2O$. Krystalle.

Verbindung mit Indoxylschwefelsäure $C_{14}H_7O_9.Ba.C_8H_6NSO_4$. Blättrige und spiefsige Krystalle (G. HOPPE, *H.* 7, 424).

2. **Zuckervanillinsäure** s. Glykoside.

B. Säuren $C_nH_{2n-12}O_9$.

1. **Phloroglucintricarbonsäure** $C_9H_6O_9 = (OH)_3.C_6(CO_2H)_3$.

Triäthylester $C_{15}H_{18}O_9 = C_9H_3O_9(C_2H_5)_3$. *Bildung.* Beim Erwärmen von 2 Mol. Malonsäurediäthylester mit (1 Atom) Natrium auf 140° (BAEYER, *B.* 18, 3457). $3CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 + Na_3 = C_9Na_3O_9(C_2H_5)_3 + 3C_2H_5.OH + H_3$. Man wäscht das Produkt mit Aether, zersetzt es dann mit verdünnter H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. Entsteht auch beim Uebergiefsen von Malonsäureester mit Zinkmethyl oder Zinkäthyl (LANG, *B.* 19, 2938). — Kurze, glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 104°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, $CHCl_3$ und in Alkalien. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Phloroglucin, CO_2 und Alkohol.

2. **Prehnomalsäure** $C_{10}H_8O_9 = OH.C_6H_3(CO_2)_4$. *Bildung.* Entsteht, neben Prehnitsäure u. s. w., beim Erhitzen von Hydro- oder Isohydromellithsäure mit Vitriolöl, namentlich wenn die Einwirkung nur kurze Zeit (6—8 Stunden) andauert (BAEYER, *B.* 4, 275). $C_{10}H_{10}O_8 + 2H_2SO_4 = C_{10}H_8O_9 + 2SO_2 + 3H_2O$. — *Darstellung.* Siehe Prehnitsäure (S. 1314) (BAEYER, *A.* 166, 325). — Nadeln. Verliert bei 100° Wasser und geht in ein **Anhydrid** $C_{20}H_{14}O_{17}$ über, das bei 210° schmilzt. Wandelt sich leicht in Prehnitsäure $C_{10}H_6O_8$ um: durch Erhitzen mit Vitriolöl und durch wässeriges Brom. Sogar beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid auf 100° entsteht Prehnitsäuremethylester. — $Ag_4.C_{10}H_4O_9$.

C. Säure $C_nH_{2n-14}O_9$.

Callutannsäure $C_{14}H_{14}O_9$ (?). *Vorkommen.* In Calluna vulgaris (Erica vulgaris *L.*) (ROCHLEDER, *J.* 1852, 682). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser ausgezogen und die wässerige Lösung mit Bleizucker gefällt. Den Niederschlag behandelt man mit sehr verdünnter Essigsäure, fällt die filtrirte Lösung bei Siedehitze mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Bernsteingelbe Masse. Giebt mit Zinnchlorid einen eigelben, in überschüssigem Zinnchlorid löslichen Niederschlag. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Reducirt Silberlösung. Oxydirt sich rasch in Gegenwart von Alkalien. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird amorphes, gelbes Calluxanthin $C_{14}H_{10}O_7$ abgeschieden, das in kaltem Wasser unlöslich ist, sich aber in heifsem Wasser löst.

D. Säure $C_nH_{2n-16}O_9$.

Benzoylorthocarbonäthenyltricarbonsäure $C_{13}H_{10}O_9 = CO_2H.C_6H_4.CO.C(CH_2.CO_2H)(CO_2H)_2$. *Bildung.* Bei 1½ tägigem Erhitzen auf 100° des trockenen Natriumsalzes des Phtalyloxymalonäthyläthersäurediäthylesters $\overline{CO.C_6H_4.C}(OC_2H_5).CNa(CO_2.C_2H_5)_2$ (Brücke —O— zwischen CO und C) mit Chloressigester entsteht der ölige Ester $\overline{CO.C_6H_4.C}(OC_2H_5).C(CO_2.C_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (Brücke —O— zwischen CO und C), der mit (10procentigem) alkoholischem Kali das Salz $CO_2K.C_6H_4.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2K$ liefert (WISLICENUS, *A.* 242, 59). — Die aus diesem Salze, durch HCl, abgeschiedene freie Säure zerfällt sofort in Phtalsäure und Aethenyltricarbonsäure. $C_{13}H_{10}O_9 + H_2O = C_8H_6O_4 + C_5H_6O_6$. — $Ag_4.C_{13}H_6O_9$. Amorpher Niederschlag.

E. Säuren $C_nH_{2n-18}O_9$.

1. Säuren $C_{14}H_{10}O_9$.

1. **Gallaktinsäure** $C_{14}H_{10}O_9$ (?). *Bildung.* Ist das Haupt- und Endprodukt der Einwirkung von Kupferoxyd und Alkali auf Milchzucker (BOEDEKER, STRUCKMANN, *A.* 100, 267). — *Darstellung.* Man versetzt 200 g Milchzucker mit 1200 g Kupfervitriol und soviel Natron, dass sich ein Theil des Kupferoxyds löst, und kocht. Das Filtrat wird mit H_2SO_4 nahezu neutralisirt, das meiste Glaubersalz durch Auskrystallisiren entfernt und dann die Lösung mit Baryumacetat von Schwefelsäure befreit. Das Filtrat vom Baryumsulfat fällt man mit Bleiacetat, wobei der zuerst ausfallende, gefärbte Niederschlag beseitigt wird. Das gewaschene Bleisalz wird dann mit H_2S zerlegt. — Gelber Syrup, in jedem Verhältniss mischbar mit Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird nicht gefällt durch Barytwasser, wohl aber durch überschüssiges Kalkwasser. Die freie Säure giebt mit Eisenoxydacetat einen rothbraunen Niederschlag; sie wird durch Bleizucker gefällt. — Vierbasische Säure. — $Ca_2.C_{14}H_6O_9 + 3H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der Säure mit Kalkwasser. — Flockiger Niederschlag. — $Hg_2.C_{14}H_6O_9 + 3H_2O$. Amorpher Niederschlag, erhalten aus der freien Säure und $Hg(NO_3)_2$. — $Pb_2.C_{14}H_6O_9 + 6H_2O$. Pulveriger Niederschlag.

2. **Säure** $CH(OH)\langle{C_6H(OH)_3 \atop C_6(OH)_3.CO_2H}$. *Bildung.* Beim Behandeln von Ellagsäure $C_{14}H_6O_8$ mit Natriumamalgam (COBENZL, *M.* 1, 631). — Feine Nadeln. Giebt mit Eisenchlorid eine weinrothe Färbung.

2. Trimethyltricumarinsäure $C_{18}H_{18}O_9 = (OH)_3.C_6[C(CH_3):CH.CO_2H]_3$.

Bildung. Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Dioxymethylcumarin (s. S. 1237), bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von 1 Mol. Phloroglucin und 3 Mol. Acetessigäther in Vitriolöl (HANTZSCH, ZÜRCHER, *B.* 20, 1330). Man fällt mit Wasser und kocht das gefällte Anhydrid mit Alkohol aus. Es löst sich in Alkalien dabei in die Säure $C_{18}H_{18}O_9$ übergehend. — Amorph. Verliert schon an der Luft langsam Wasser. Geht bei 140° rasch in das Anhydrid über. — $Na_3.\bar{A} + 6H_2O$. Körniges Pulver. Wird aus der wässerigen Lösung, durch NaOH, gefällt.

Anhydrid (Trimethyltricumarin) $C_{18}H_{12}O_6 = C_6\left[{-C(CH_3):CH \atop -O \quad\quad CO}\right]_3$. Amorph. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich in Natron (H., Z.).

F. Säure $C_nH_{2n-20}O_9$.

Phtaloxyldimalonsäure $C_{14}H_8O_9$ s. S. 1331.

G. Säuren $C_nH_{2n-24}O_9$.

1. Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäure $C_{18}H_{12}O_9 + H_2O = C_6\left[{-O.C.CO_2H \atop -C.CH_3}\right]_3 + H_2O$.

Bildung. Der Triäthylester entsteht aus trockenem Trinatriumphloroglucin und (3 Mol.) Chloracetessigsäureäthylester (LANG, *B.* 19, 2935). $C_6H_3(ONa)_3 + 3C_4H_4ClO_3.C_2H_5 = C_{18}H_9O_9(C_2H_5)_3 + 3NaCl + 3H_2O$. Man kühlt anfangs ab, erwärmt dann, bis das Gemisch neutral reagirt, und behandelt hierauf das Produkt mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Vitriolöl gelöst und die Vitriolöllösung nach einiger Zeit mit Wasser gefällt. Man wäscht den Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn aus Alkohol + Benzol um. Den auskrystallisirten Ester zerlegt man durch alkoholische Kalilauge. — Gallertartiger Niederschlag. Hält bei 100° noch 1 H_2O zurück. Kaum löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit Kalk entsteht Benzotrimethylfurfuran $C_{10}H_{12}O_3$. — $Ba_3(C_{18}H_9O_9)_2 + 7H_2O$. Krystallinischer Niederschlag.

Triäthylester $C_{24}H_{24}O_9 = C_{18}H_9O_9(C_2H_5)_3$. Kleine, glänzende Nadeln. Bräunt sich gegen 260° (LANG). Sehr schwer löslich.

2. Säure $C_{19}H_{14}O_9 = (OH)_6.C_{19}H_8O_3$.

Eupittonsäure $C_{25}H_{26}O_9 = (CH_3O)_6.C_{19}H_8O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Pyrogalloldimethyläther mit Chlorkohlenstoff C_2Cl_6 und alkoholischer Kalilauge auf 160—170°

(HOFMANN, *B.* 11, 1455). $3C_6H_3(OH)(OCH_3)_2 + C_2Cl_6 + 7KOH = C_{25}H_{26}O_9 + 6KCl + K.CHO_2 + 5H_2O$. Beim Erhitzen eines Cemisches von Pyrogalloldimethyläther und Methylpyrogalloldimethyläther mit etwas Natron auf 200—220° (HOFMANN, *B.* 12, 1377). $2C_6H_3(OH)(OCH_3)_2 + CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2 + 2NaOH = C_{25}H_{24}Na_2O_9 + H_6 + 2H_2O$. Entsteht daher auch bei der Oxydation von hochsiedenden Buchenholztheerölen, in denen die Pyrogallol- und Methylpyrogalloläther vorkommen (GRÄTZEL, *B.* 11, 2085; LIEBERMANN, *B.* 9, 334). — Lange, haarfeine, orangegelbe Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Schwer löslich in kochendem, absolutem Alkohol, ziemlich leicht (mit brauner Farbe) in Eisessig. Löslich in Alkalien mit blauer Farbe, durch überschüssiges Alkali werden blaue Salze gefällt, und die Lösung wird farblos. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100°, in Methylchlorid und Pyrogallol. Beim Erhitzen mit (2 Thln.) Wasser auf 260—270° werden Pyrogalloldimethyläther und ein krystallisirter Körper erhalten (HOFMANN, *B.* 12, 2221). — Zweibasische Säure.

$Na_2.C_{25}H_{24}O_9$ (bei 100°). Beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit NaOH entsteht ein flockiger, blauer Niederschlag, der sich nach 24 Stunden in kleine, grüne, prismatische Krystalle umwandelt. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H., *B.* 12, 1380). — $Ba.C_{25}H_{24}O_9$ (bei 100°). Nadeln; erhalten durch Eintragen der Säure in eine ammoniakalische Lösung von $BaCl_2$ (H., *B.* 12, 2217).

Jodür $C_{25}H_{26}O_9.J_4$. *Darstellung.* Man versetzt eine eisessigsaure Eupittonsäurelösung mit alkoholischer Jodlösung (HOFMANN, *B.* 12, 2220). — Braune, glänzende Prismen. Durch starke Säuren und Alkalien wird Eupittonsäure zurück gebildet.

Das Additionsprodukt mit Brom ist sehr unbeständig.

Dimethylester $C_{27}H_{30}O_9 = C_{25}H_{24}O_9(CH_3)_2$. *Darstellung.* Aus dem Natriumsalz und Methyljodid bei 100° (H., *B.* 12. 2219). — Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 242°. Die alkoholische Lösung schmeckt bitter.

Diäthylester $C_{29}H_{34}O_9 = C_{25}H_{24}O_9(C_2H_5)_2$. Schmelzp.: 201—202° (H.).

Diacetat $C_{29}H_{30}H_{11} = C_{25}H_{24}O_9.(C_2H_3O)_2$. *Darstellung.* Durch Kochen des Natriumsalzes mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 265°. Wird durch Alkalien leicht verseift.

Beim Erhitzen der freien Eupittonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht, neben dem Diacetat, ein amorpher, in Alkohol, Aether und Eisessig löslicher Körper, welcher weder durch Säuren, noch durch Alkalien in Eupittonsäure zurück verwandelt werden kann.

Dibenzoat $C_{39}H_{34}O_{11} = C_{25}H_{24}O_9(C_7H_5O)_2$. *Darstellung.* Durch Zusammenschmelzen des Natriumsalzes mit Benzoësäureanhydrid (H.). — Kleine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 232°. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in $CHCl_3$.

Mit Benzoylchlorid liefert Eupittonsäure ein farbloses Krystallpulver.

Triamin $C_{25}H_{31}N_3O_7$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Eupittonsäure mit alkoholischem Ammoniak auf 160—170° (HOFMANN, *B.* 11, 1459). $C_{25}H_{26}O_9 + 3NH_3 = C_{25}H_{31}N_3O_7 + 2H_2O$. — Breite, farblose Nadeln. Löst sich in koncentrirten Säuren mit gelbrother Farbe, die beim Verdünnen blau wird. Alkalien schlagen das freie Triamin aus den sauren Lösungen nieder. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 250°, in NH_3 und Eupittonsäure (H., *B.* 12, 2222).

Säure $C_{29}H_{34}O_9 = C_{19}H_8(OCH_3)_2(OC_2H_5)_4O_3$. *Bildung.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Pyrogalloldiäthyläther und Methylpyrogalloldimethyläther mit Natron (HOFMANN, *B.* 12, 1383). — Ziegelrothe, kleine Prismen, löslich in Aether. Giebt mit Ammoniak ein, schon durch Kochen mit Wasser zerlegbares, Salz. Beim Erhitzen mit NH_3 auf 150—160° entsteht ein Triamin, das undeutliche Krystallflocken bildet.

3. **Rheumsäure** $C_{20}H_{16}O_9$ — s. Rheumgerbsäure.

XXX. Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff.

A. Säure $C_nH_{2n-6}O_{10}$.

Opheliasäure $C_{13}H_{20}O_{10}$ (?). *Vorkommen.* Im Kraute von Ophelia chirata (HÖHN, *J.* 1869, 771). — *Bildung.* Chiratin (s. Glykoside) zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in Chiratogenin und Opheliasäure (HÖHN). — Gelbbrauner Syrup. Löslich in Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung und FEHLING'sche Lösung in der Wärme. — $3PbO.C_{13}H_{20}O_{10}$. Niederschlag.

B. Säure $C_nH_{2n-12}O_{10}$.

p-Diketomethylentetracarbonsäure $C_{10}H_8O_{10} = \begin{matrix} CO_2H.CH.CO.CH.CO_2H \\ CO_2H.\dot{C}H.CO.CH.\dot{C}O_2H \end{matrix}$.

Tetraäthylester $C_{18}H_{24}O_{10} = C_{10}H_4O_{10}(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von (2 g) Hydrochinontetracarbonsäureester $C_{10}H_2O_{10}(C_2H_5)_4$ mit (10 g) Zinkstaub und konc. HCl (NEF, *A.* 237, 35). — Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wasserhaltigen Nadeln oder Prismen, welche das Krystallwasser bei 110° (nicht aber im Vakuum) verlieren und dann bei 142°—144° schmelzen. Der wasserfreie Ester löst sich schwer in Alkohol, Aether und CS_2; der wasserhaltige löst sich leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen fluoresciren schwach blau. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Liefert mit Natriumäthylat ein Natriumsalz. Wird von Brom zu Hydrochinontetracarbonsäureester oxydirt. Verbindet sich mit NH_3O und mit Phenylhydrazin.

C. Säuren $C_nH_{2n-14}O_{10}$.

1. **Hydrochinontetracarbonsäure** (Dioxypyromellithsäure) $C_{10}H_6O_{10} + 1\frac{1}{2}H_2O$ (bei 100°) = $C_6(CO_2H.CO_2H.OH.CO_2H.CO_2H.OH) + 1\frac{1}{2}H_2O$. *Bildung.* Siehe den Tetraäthylester (NEF, *A.* 237, 32). Man erhitzt je 2 g des Tetraäthylesters mit der Lösung von 4 g KOH 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, neutralisirt dann mit Essigsäure und fällt mit Bleiacetat. Der Niederschlag wird durch H_2S, in Gegenwart von H_2O, zerlegt, die Lösung stark eingeengt und durch konc. HCl gefällt. — Gelbe, breite, platte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, die Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Schwer löslich in Alkohol u. s. w.; die Lösungen sind gelb und fluoresciren grün. — Das Natriumsalz bildet Prismen, die sich sehr schwer in Natron lösen. — $Ag_4.\bar{A}$. Citronengelber, flockiger Niederschlag.

Tetraäthylester $C_{18}H_{22}O_{10} = C_{10}H_2O_{10}(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Chinontetracarbonsäureester $C_{10}O_{10}(C_2H_5)_4$ mit Zinkstaub (NEF, *A.* 237, 29). — Hellgelbe Nadeln mit bläulichem Schimmer (aus verdünnter Essigsäure). Schmelzp.: 126—128°. Sublimirbar. Leicht löslich mit blauer Fluorescenz in Alkohol, Aether und Eisessig. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Löslich in verdünnter Natronlauge. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) zu Chinontetracarbonsäureester oxydirt. Mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure entsteht p-Diketomethylencarbonsäureester $C_{10}H_4O_{10}(C_2H_5)_4$.

2. **Patellarsäure** $C_{17}H_{20}O_{10}$. *Vorkommen.* In der Flechte Parmelia scruposa (Patellaria scruposa) (WEIGELT, *J.* 1869, 768). — *Darstellung.* Man zieht die Flechte mit Aether aus und krystallisirt die gewonnene Säure wiederholt aus Aether um. — Mikrokrystallinische Aggregate. Schmeckt intensiv bitter. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Schmilzt oberhalb 100° unter Bildung von Oxalsäure und Orcin. Giebt mit sehr verdünntem Eisenchlorid eine hellblauviolette, mit koncentrirtem Eisenchlorid eine dunkel purpurblaue Färbung. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Baryt werden Orcin, CO_2 und Oxalsäure gebildet. Die Salze sind meist unlöslich und sehr unbeständig. Das Ammoniaksalz zersetzt sich bald unter Bildung von Orcin und Orceïn. In Barytwasser löst sich die Säure mit blauvioletter Farbe; aus der Lösung wird durch HCl β-Patellarsäure gefällt, die in Wasser leichter löslich als Patellarsäure ist, und deren Salze beständiger sind.

3. **Pseudocholoïdansäure** $C_{25}H_{36}O_{10}$ (?) s. Bd. I, S. 633.

D. Säuren $C_nH_{2n-16}O_{10}$.

1. **Chinontetracarbonsäure** $C_{10}H_4O_{10} = \begin{matrix} CO_2H.C.CO.C.CO_2H \\ CO_2H.\ddot{C}.CO.\ddot{C}.CO_2H \end{matrix}$.

Tetraäthylester $C_{18}H_{20}O_{10} = C_{10}O_{10}(C_2H_5)_4$. *Bildung.* Bei 2stündigem Stehen, in der Kälte, von 5 g Diamidopyromellithester $C_6(NH_2)_2(CO_2.C_2H_5)_4$ mit 40 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (NEF, *A.* 237, 28). Man fällt die Lösung mit Wasser. — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 148—149°. Sublimirt leicht und unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Hydrochinontetracarbonsäureester reducirt. Beim Verseifen mit Kali oder Schwefelsäure entsteht Hydrochinontetracarbonsäure.

2. Benzolpentacarbonsäure $C_{11}H_6O_{10} = C_6H(CO_2H)_5 + 6H_2O$. *Bildung.* Bei der Oxydation von Pentamethylbenzol $C_6H(CH_3)_5$ durch Chamäleonlösung, in der Kälte (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 473). — Amorph. Zersetzt sich beim Schmelzen. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Leicht löslich in Wasser. — Das ölige Kaliumsalz ist unlöslich in Alkohol. — $Ca_5(C_{11}HO_{10})_2$ (bei 175°). Kleine Nadeln. — $Ag_5.\bar{A}$. Amorpher Niederschlag.

3. Carminsäure $C_{17}H_{18}O_{10}$. *Vorkommen.* In der Cochenille, den getrockneten, ungeflügelten Weibchen einer Schildlaus (Coccus cacti coccinelliferi (*L.*). (In Mexiko einheimisch; wird in West- und Ostindien, sowie auf Java gezüchtet.) Die Männchen sind geflügelt; die Zahl der Weibchen beträgt das 200fache von jener der Männchen. Die Weibchen dringen mit dem Rüssel in die Pflanze ein und verharren fast regungslos. Sie werden gesammelt und durch Wärme oder Wasserdampf getödtet. Die feinste Cochenille kommt von Mesticha in Honduras. Die wilde oder unechte Cochenille, welche sich auf wildwachsenden Cactusarten aufhält, ist ärmer an Farbstoff. — *Darstellung.* Das wässerige Decoct der Cochenille wird mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag durch H_2SO_4 zerlegt, die freie Carminsäure noch zweimal durch Bleiacetat gefällt und der Bleiniederschlag das zweite Mal durch H_2S zerlegt. Die Lösung der freien Säure verdunstet man zur Trockne, krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol um und wäscht die Krystalle mit kaltem Wasser, wobei sich nur Carminsäure löst. Man verdunstet die wässerige Lösung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol oder Aether um (SCHALLER, *J.* 1864, 410). — Purpurbraune Masse, die beim Zerreiben roth wird. In jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löslich, schwer in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Carminroth und einen Zucker $C_6H_{10}O_5$ (s. Bd. I, S. 854). $C_{17}H_{18}O_{10} + 2H_2O = C_{11}H_{12}O_7 + C_6H_{10}O_5$. Beim Schmelzen von Carminsäure mit Kali entstehen Oxalsäure, Bernsteinsäure und Coccinin. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 130° werden Ruficoccin und ein Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$ gebildet. Von koncentrirter Salpetersäure wird Carminsäure in Nitrococcussäure $C_8H_5(NO_2)_3O_3$ übergeführt. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Färbt Thonerdebeizen roth, Eisenbeizen violett. — Carminsäure ist eine schwache, zweibasische Säure. Die Salze sind meist roth und wenig löslich. Das Silbersalz ist äufserst unbeständig und zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Silber. $Na_2.C_{17}H_{16}O_{10}$ (SCHALLER). — $K_2.C_{17}H_{16}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$ (bei 130°). Wird durch Fällen der Säure mit alkoholischem Kali als dunkelviolette Masse erhalten (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 388). — $Ba.C_{17}H_{16}O_{10}$ (bei 130°). Schwärzlich violetter Niederschlag (H., G.). — $Cu(C_{17}H_{17}O_{10})_2$ (?). Bronzefarbig (DE LA RUE, *A.* 64, 22).

Carminroth $C_{11}H_{12}O_7$. *Darstellung.* Man kocht einige Stunden lang Carminsäure mit verdünnter Schwefelsäure, setzt dann zur Lösung $BaCO_3$, bis sie violett zu werden anfängt, filtrirt und fällt das Filtrat mit Bleizucker. Den Niederschlag zerlegt man mit sehr verdünnter Salzsäure, entbleit das Filtrat durch H_2S und verdunstet es in gelinder Wärme. Der trockene Rückstand wird in kaltem Wasser aufgenommen und die Lösung über H_2SO_4 verdunstet (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 333). — Dunkelpurpurrothe, glänzende Masse mit grünem Reflex; das Pulver ist zinnoberroth. Löslich in Wasser und Alkohol mit rother Farbe, unlöslich in Aether. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Coccinin. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Zn und H_2SO_4 in einen farblosen Körper über. Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in Ruficarmin umgewandelt. Liefert mit Brom α-Bromcarmin $C_{10}H_4Br_4O_3$ und β-Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$. Färbt Thonerdebeizen roth, Eisenbeizen violett. Schwache, zweibasische Säure. — $K_2.C_{11}H_{10}O_7$ (bei 130°). Wird aus der alkoholischen Lösung des Carminrothes durch überschüssiges alkoholisches Kali als violetter, flockiger Niederschlag erhalten, der sich in Wasser mit tiefer Purpurfarbe löst. — $Ca.C_{11}H_{10}O_7$ (bei 130°) und $Ba.C_{11}H_{10}O_7$ (bei 130°) sind dunkelviolette, sehr feinflockige Niederschläge. — $Zn(C_{11}H_{11}O_7)_2$ (bei 130°). Rothbraun. — $Zn.C_{11}H_{10}O_7$. Violetter Niederschlag.

α-Bromcarmin $C_{10}H_4Br_4O_3$. *Bildung.* Entsteht, neben β-Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$, beim Kochen einer Lösung von 1 Thl. Carminroth in 10 Thln. Essigsäure (von 50%) mit überschüssigem Brom (W. WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3181). Man kocht die ausgeschiedenen Krystalle mit wenig Alkohol aus und krystallisirt sie aus Alkohol um. — Nadeln. Schmilzt bei 247—248° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und in $NaHCO_3$, leicht löslich in Natron, schwer in heifsem Alkohol, Benzol und Eisessig. Liefert, beim Kochen mit Kali, α-Oxybromcarmin.

α-Oxybromcarmin $C_{10}H_6Br_2O_5 + H_2O$. *Bildung.* Bei kurzem Kochen von α-Bromcarmin mit starker Kalilauge (WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3183). Man fällt mit HCl und krystallisirt den Niederschlag aus verdünntem Alkohol um. — Krystalle. Wird bei 100°

wasserfrei; schmilzt unter Gasentwickelung bei 207—208°. Liefert mit alkalischer Chamäleonlösung die Säure $C_9H_6Br_2O_4$ und das Anhydrid $C_9H_4Br_2O_4$ einer Säure $C_9H_6Br_2O_5$.

Methylester $C_{11}H_8Br_2O_5 = C_{10}H_5Br_2O_5.CH_3$. *Bildung.* Durch Behandeln von α-Oxybromcarmin mit Holzgeist und HCl (W., L., *B.* 18, 3183). — Krystalle. Schmelzp.: 192°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Sehr leicht löslich in Aetzkali, unlöslich in $NaHCO_3$.

Methyläthersäure $C_{11}H_8Br_2O_5$. Der Methylester dieser Säure entsteht beim Behandeln des Methylesters $C_{10}H_5Br_2O_5.CH_3$ mit Kali, Holzgeist und CH_3J (WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3184). — Krystallflocken. Schmelzp.: 185°. Unlöslich in Wasser, äufserst löslich in Alkohol.

Methylester $C_{12}H_{10}Br_2O_5 = C_{11}H_7Br_2O_5.CH_3$. Schmelzp.: 185°. Sehr schwer löslich in Alkohol (W., L.).

β-Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$. *Bildung.* Siehe α-Bromcarmin (W. WILL, LEYMANN, *B.* 18, 3188). Das essigsaure Filtrat von der Darstellung des α-Bromcarmins wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag kurze Zeit mit koncentrirter Kalilauge gekocht. Es scheidet sich ein Kaliumsalz ab, das man mit kaltem Wasser wäscht und durch HCl zerlegt. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 232°. Liefert, bei der Oxydation mit $KMnO_4$, Dibromoxymethylbenzoyldicarbonsäure $C_{10}H_6Br_2O_6$ und das Säureanhydrid $C_9H_4Br_2O_4$. — $K_2.C_{11}H_3Br_3O_4$. Rothes Pulver, unlöslich in Kalilauge.

Coccinin $C_{14}H_{12}O_5$ oder $C_{16}H_{14}O_6$?. *Bildung.* Beim Schmelzen von Carminsäure (oder Carminroth) mit 4—5 Thln. Kali (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 340). Man erhitzt, bis eine Probe der Schmelze sich in Wasser mit goldbrauner Farbe löst. Dann löst man in Wasser, übersättigt mit H_2SO_4 und schüttelt mit Aether aus. — Gelbe Blättchen (aus wässerigem Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Aether. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe; die Lösungen absorbiren Sauerstoff und werden grün, zuletzt purpurroth. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid gefärbt. Die gelbe Lösung des Coccinins in Vitriolöl wird beim Erwärmen, oder auf Zusatz von etwas Braunstein, indigblau. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, den Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. — $C_{14}H_{12}O_5.NH_3$. Entsteht beim Ueberleiten von Ammoniakgas über Coccinin. Leicht löslich in Wasser; die Lösung färbt sich beim Schütteln mit Luft violett.

Acetylderivat $C_{14}H_7(C_2H_3O_2)_5$ oder $C_{16}H_{10}O_2(C_2H_3O_2)_4$. *Bildung.* Aus Coccinin und Acetylchlorid (H. FÜRTH, *B.* 16, 2169). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

Ruficoccin $C_{16}H_{10}O_6$. *Bildung.* Entsteht, neben einem Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$ bei 2—3stündigem Erhitzen von 1 Thl. Carminsäure (oder Carminroth) mit 25 Thln. Vitriolöl auf 130—140° (LIEBERMANN, DORP, *A.* 163, 105). $C_{17}H_{18}O_{10} + O_2 = C_{16}H_{10}O_6 + CO_2 + 4H_2O$. Man giefst das Produkt in Wasser und entzieht dem Niederschlage, durch kochenden Alkohol, das Ruficoccin; ungelöst bleibt der Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$. — Ziegelrothes Pulver. Wenig löslich in warmem Wasser und Aether, leichter in Alkohol; die Lösung in Aether hat eine grüngelbe Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit brauner Farbe. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 200—215° werden orangerothe Nadeln erhalten. Löslich in Vitriolöl mit violettrother Farbe. Acetylchlorid wirkt bei 160° wenig ein. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$. Färbt Thonerdebeizen roth, Eisenbeizen violett. — $Ca.C_{16}H_8O_6$. Dunkelviolettrother Niederschlag, nach dem Trocknen fast schwarz.

Verbindung $C_{32}H_{20}O_{13}$. *Bildung* und *Darstellung* siehe Ruficoccin (L., D.). — Schwarzes Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in Kalilauge und Vitriolöl mit violetter Farbe. Liefert, beim Behandeln mit starker Salpetersäure, Oxalsäure und Nitrococcussäure. Giebt beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit wässerigem Barythydrat auf 180° einen säureartigen Körper, der sich stark in Alkohol, Aether und Benzol löst und beim Glühen mit Zinkstaub denselben Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ liefert, wie Ruficoccin.

Ruficarmin $C_{16}H_{12}O_6$. *Bildung.* Beim Erhitzen von Carminroth mit Wasser auf 200° (LIEBERMANN, DORP). — Carminrothes Pulver. Unlöslich in Wasser, äufserst leicht löslich in Alkohol.

Der Cochenillecarmin des Handels wird durch Kochen von Cochenille mit Wasser und Fällen der filtrirten Lösung mit Alaun und Kalk dargestellt. Die käufliche Waare hält etwa 56% Farbstoff, 17% Wasser, 20% Albuminate und 7% Asche (Al_2O_3, CaO) (LIEBERMANN, *B.* 18, 1973). Er ist fast unlöslich in Wasser, meist völlig löslich in Alkohol und leicht löslich in Ammoniak. Eine ammoniakalische Lösung von Cochenille wird als rothe Tinte benutzt.

Werthbestimmung der Cochenille. 2 g Cochenille werden 1 Stunde lang mit $1^1/_2$ l und dann noch einmal $^3/_4$ Stunden lang mit 1 l Wasser gekocht. Die filtrirten Flüssigkeiten werden auf 2 l gebracht und je 100 ccm davon auf $^3/_4$—1 l verdünnt und mit Indigcarmin, Säure und $KMnO_4$ titrirt, ganz ebenso wie Tannin. Als Vergleichsmaterial, zum Titerstellen, benutzt man eine reine Cochenille (LÖWENTHAL, *Fr.* 16, 179). Man erschöpft die Cochenille mit heifsem Wasser, fällt die Lösung mit Bleizucker und bestimmt im gewogenen Niederschlage das Blei (LIEBERMANN, *B.* 18, 1970).

E. Säuren $C_nH_{2n-18}O_{10}$.

Säuren $C_{14}H_{10}O_{10}$.

1. **Phtalyldimalonsäure** $\overline{CO.C_6H_4.C}[CH(CO_2H)_2]_2$ (O-Brücke). **Teträthylester** $C_{22}H_{26}O_{10} = C_{14}H_6O_{10}(C_2H_5)_4$. Entsteht, neben anderen Produkten, aus Natriummalonsäureester und Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid (WISLICENUS, *A.* 242, 80). $C_8H_4O_2Cl_2 + 2CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = 2NaCl + C_{14}H_6O_{10}(C_2H_5)_4$. Das Natriumsalz scheidet sich aus bei halbstündigem Kochen von Natriummalonsäureester mit Phtalylmalonsäureester, gelöst in Aether (W.). $C_{11}H_{14}O_6(C_2H_5)_2 + 2CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = Na_2.C_{14}H_4O_{10}(C_2H_5)_4 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$. — *Darstellung.* Siehe Phtalylmalonsäure $C_{11}H_6O_6$ (S. 1282). Man trägt das Gemisch des trocknen Natriumsalzes des Malonsäureesters und viel absoluten Aether allmählich und unter Umschütteln in die theoretische Menge Phtalylchlorid ein, fügt dann Wasser hinzu und verdunstet die ätherische Lösung. Den Rückstand lässt man stehen, so lange noch Phtalylmalonsäureester auskrystallisirt. Das von diesem Ester abfiltrirte Oel wäscht man mit lauwarmer Sodalösung und fügt das gleiche Volum Alkohol (von 90%) hinzu. Den nach einiger Zeit ausgeschiedenen Phtalyldimalonsäureester krystallisirt man aus Alkohol um. — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 48,5°. Kaum löslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Aether und noch leichter in warmem Weingeist. Wird durch Spuren von Alkalien intensiv gelb gefärbt. Liefert mit alkoholischem Kali das Salz $K_2.C_{22}H_{24}O_{10}$. Durch Erwärmen mit überschüssiger, wässeriger Kalilauge erfolgt Spaltung in Alkohol, CO_2 und die Säure $C_{12}H_{12}O_7$. — $Na_2.C_{22}H_{24}O_{10} + 2H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Citronengelb. Leicht löslich in Wasser; die Lösung scheidet schon bei 80° Malonsäureester aus, indem gleichzeitig phtalsaures Natrium und etwas Phtalyldimalonsäureester entstehen. Diese Reaktionen deuten darauf hin, dass das Natriumsalz ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen ist. I. $\overline{CO.C_6H_4.C}[CNa(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + 2H_2O = \overline{CO.C_6H_4.C}[CH(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + 2NaOH$ (O-Brücke). — II. $C_6H_4[CO.CNa(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + 2H_2O = C_6H_4(CO_2Na)_2 + 2CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$. Liefert mit C_2H_5J bei 100° ein **Diäthylderivat** $C_{26}H_{34}O_{10} = (C_2H_5)_2.C_{14}H_4O_{10}(C_2H_5)_4$, das von alkoholischem Kali in Phtalsäure und Aethylmalonsäure zerlegt wird, beim Kochen dieses Diäthylderivates mit Wasser wird Aethylmalonsäureester gebildet. Das entwässerte Natriumsalz $Na_2.C_{22}H_{24}O_{10}$ wird von Essigsäureanhydrid, Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid leicht zerlegt, unter Bildung von Phtaloxyldimalonsäureester $C_{14}H_4O_9(C_2H_5)_4$. Essigsäure bewirkt aber Spaltung in Malonsäureester, Phtalylmalonsäureester $C_{11}H_4O_6(C_2H_5)_2$ und wenig Phtalyldimalonsäureester. Eine ätherische Jodlösung ist ohne Wirkung auf das Natriumsalz, aber Brom zerlegt das in Aether vertheilte Salz unter Bildung von Phtalylmalonsäureester $C_{11}H_4O_6(C_2H_5)_2$ und Dibrommalonsäureester. — $K.C_{22}H_{25}O_{10}$. Scheidet sich in orangegelben Nädelchen aus, wenn eine Lösung von 3,5 g Phtaloxyldimalonsäureester in 50 ccm warmem, absolutem Alkohol mit der Lösung von 0,91 g KOH in 10 ccm absolutem Alkohol vermischt wird. — $K_2.C_{22}H_{24}O_{10} + 2H_2O$ (im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet). Scheidet sich in hellorangefarbenen Nädelchen aus, wenn eine Lösung von 4,5 g Phtalyldimalonsäureester in absolutem Alkohol mit 1,12 g KHO (gelöst in absolutem Alkohol) und dann mit dem doppelten Volumen Aether vermischt wird. Säuren scheiden aus dem Salze wieder Phtalyldimalonsäureester ab.



Phtaloxyldimalonsäure $C_{14}H_8O_9 = C_6H_4.C:C(CO_2H)_2$ (mit $CO . C(CO_2H)_2$). *Bildung.* Der Teträthylester entsteht, neben anderen Körpern, aus Natriummalonsäurediäthylester und Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid (WISLICENUS, *A.* 242, 61). I. $\overline{CO.C_6H_4.C}Cl_2 + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = NaCl + \overline{CO.C_6H_4.C}Cl.CH(CO_2.C_2H_5)_2$. — II. $\overline{CO.C_6H_4.C}Cl.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = \overline{CO.C_6H_4.C}Cl.CNa(CO_2.C_2H_5)_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2 = NaCl + \overline{CO.C_6H_4.C}$:

$C(CO_2.C_2H_5)_2$. — III. $\overbrace{CO.C_6H_4.C}^{O}:C(CO_2.C_2H_5)_2 + 2CHNa(CO_2.C_2H_5)_2 = C_6H_4[CO.CNa(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$. — IV. $2C_6H_4[CO.CNa(CO_2.C_2H_5)_2]_2 + \overbrace{CO.C_6H_4.CCl_2}^{O} = 2C_{14}H_4O_9(C_2H_5)_4 + 2NaCl + C_6H_4(CO_2.Na)_2$. Beim Erwärmen des Natriumsalzes des Phtalyldimalonsäureesters mit Essigsäureanhydrid, Phtalylchlorid oder Phtalsäureanhydrid (W.). $Na_2.C_{14}H_4O_{10}(C_2H_5)_4 + (C_2H_3O)_2O = C_{14}H_4O_9(C_2H_5)_4 + 2Na.C_2H_3O_2$. — *Darstellung.* Siehe Phtalylmalonsäure $C_{11}H_6O_6$ (S. 1282). Man erhitzt das Gemisch von Natriummalonsäureester und Aether zum Sieden, fügt die Hälfte des Phtalylchlorids tropfenweise hinzu, erwärmt einige Zeit und giefst dann die andere Hälfte des Phtalylchlorids hinzu. Man lässt erkalten, giebt Wasser hinzu, hebt die ätherische Schicht ab, trocknet dieselbe über entwässertem Glaubersalz und verdunstet. Der Rückstand wird aus Aether umkrystallisirt.

Teträthylester $C_{22}H_{24}O_9 = C_{14}H_4O_9(C_2H_5)_4$. Nadeln (aus Aether); Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, bei langsamem Erhitzen, bei 116,5°. Bringt man die Substanz in ein erhitztes Bad, so schmilzt sie bereits bei 106°, erstarrt aber nach einiger Zeit und schmilzt dann bei 116,5°. Wird die bei 116,5° schmelzende Modifikation in siedendem Alkohol gelöst und dann rasch abgekühlt, so scheiden sich Nadeln ab, die bald in die Prismen (Schmelzp.: 106°) übergehen. 1 Thl. löst sich bei 9° in 184 Thln. Aether und bei 14° in 174 Thln. absoluten Alkohols. Unlöslich in Wasser. Löst sich in Alkalien, NH_3 und in kohlensauren Alkalien mit intensiv gelber Farbe (charakteristisch). Wird von Zinkstaub und Eisessig in eine zähflüssige Verbindung $C_{22}H_{28}O_9$ umgewandelt. Verbindet sich mit Kali zu dem Salze $K.C_{14}H_5O_{10}(C_2H_5)_4$ des Phtalyldimalonsäureesters.

2. **Ellagengerbsäure** s. S. 1322.

F. Säure $C_nH_{2n-22}O_{10}$.

Euxanthinsäure $C_{19}H_{16}O_{10} + 3H_2O$. *Vorkommen.* Kommt, wesentlich an Magnesia gebunden, im Purrée vor. Dieser Stoff kommt aus Indien und soll aus Bezoaren entstehen, oder sich aus dem Harne von Kameelen, Büffeln und Elephanten absetzen. Vielleicht ist er pflanzlichen Ursprungs; er dient zur Darstellung einer gelben Malerfarbe (jaune indien = euxanthinsaure Magnesia) (STENHOUSE, *A.* 51, 423; ERDMANN, *J. pr.* 33, 190; BAEYER, *A.* 155, 257). — *Bildung.* Euxanthon $C_{13}H_8O_4$, einem Kaninchen innerlich angegeben, geht zu einem kleinen Theile in den Harn als Euxanthinsäure über (KOSTANECKI, *B.* 19, 2919). — *Darstellung.* Man kocht Purrée mit Wasser aus, wobei nur wenig euxanthinsaure Magnesia gelöst wird, und behandelt den Rückstand mit heifser, verdünnter Salzsäure. Die freie Euxanthinsäure wird in Ammoniumcarbonat aufgenommen, das auskrystallisirte Ammoniaksalz durch HCl zerlegt und die freie Säure aus Alkohol umkrystallisirt (ERDMANN). — Glänzende, strohgelbe Nadeln; krystallisirt aus Alkohol mit $1H_2O$. Wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heifsem, leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen auf 160—180° in CO_2, H_2O und Euxanthon; auch durch Behandeln mit Salzsäure und Alkohol entsteht Euxanthon. Zerfällt, beim Erhitzen mit 3procentiger Schwefelsäure auf 140°, in Euxanthon und das Anhydrid $C_6H_8O_6$ der Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$. Beim Behandeln mit Vitriolöl werden Euxanthon und Glykuronsulfonsäure gebildet. Chlor, Brom und kalte Salpetersäure wirken substituirend. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Trinitroeuxanthon und dann Trinitroresorcin. Euxanthinsäure reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure (W. SCHMID, *A.* 93, 88). — Einbasische Säure. Die Salze sind meist unlöslich; die Alkalisalze lösen sich sehr leicht in Wasser, werden aber durch überschüssiges Alkalicarbonat gefällt.

Salze: ERDMANN. — $(NH_4).C_{19}H_{15}O_{10} + H_2O$. Kleine, flache, gelbe Nadeln. — $K.\bar{A} + H_2O$. — $Mg.C_{19}H_{14}O_{10}$ (bei 130°). Ist im Purrée enthalten. Wird durch Fällen einer ammoniakalischen Euxanthinsäurelösung mit Magnesiamixtur als gelbrother, gallertartiger Niederschlag erhalten, der beim Stehen sich in gelbe, mikroskopische Krystallnadeln umwandelt. Kaum löslich in kochendem Wasser. — $Pb(C_{19}H_{15}O_{10})_2$. Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleinitrat. — $Pb.C_{19}H_{14}O_{10}$. Orangegelber, gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Euxanthinsäurelösung mit Bleiacetat (STENHOUSE).

Dichloreuxanthinsäure $C_{19}H_{14}Cl_2O_{10}$ (bei 130°). *Darstellung.* Man leitet Chlor durch, in Wasser suspendirte, Euxanthinsäure (ERDMANN, *J. pr.* 37, 392). — Goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. Liefert, beim Auflösen in Vitriolöl, Dichloreuxanthon. — Alle Salze sind gallertartig.

Dibromeuxanthinsäure $C_{19}H_{14}Br_2O_{10} + H_2O$. Sehr feine, goldgelbe Nadeln (aus

Alkohol) (ERDMANN). Liefert, mit Vitriolöl, Dibromeuxanthon. Die Salze sind meist gallertartig.

Nitroeuxanthinsäure $C_{19}H_{15}(NO_2)O_{10}$. *Darstellung.* Man lässt Euxanthinsäure 24 Stunden lang mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,31) in Berührung und krystallisirt dann den Niederschlag aus Alkohol um (ERDMANN). — Hellgelbe, mikroskopische Blättchen. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in kochendem Alkohol. Die Alkalisalze bilden mikroskopische Krystalle, die übrigen Salze sind gelatinöse Niederschläge. — $Pb.C_{19}H_{13}(NO_2)O_{10}$ (bei 120°).

G. Säure $C_nH_{2n-26}O_{10}$.

Säure $C_{19}H_{12}O_{10} = (CO_2H)_2.C(CO.C_6H_4.CO_2H)_2$. *Bildung.* Der Teträthylester entsteht beim allmählichen Eintragen von Natriummalonsäureester in eine Benzollösung von Phtalsäureäthylesterchlorid $C_2H_5O.CO.C_6H_4.COCl$ (ZELINSKY, *B.* 20, 1012). Man kocht auf, filtrirt, destillirt aus dem Filtrat, im Vakuum, Benzol und Malonester ab und verseift den Rückstand durch alkoholisches Kali. — $K_4.C_{19}H_8O_{10}$.

Aethylester $C_{21}H_{16}O_{10} = (C_2H_5O).C_{19}H_8O_6(OH)_3$. *Bildung.* Das Salz $C_{21}H_{13}O_{10}.K_3$ entsteht beim Verseifen des Teträthylesters durch alkoholisches Kali, in der Kälte (ZELINSKY). — Schmilzt oberhalb 180°, unter Abgabe von CO_2. Sehr schwer löslich in Wasser.

H. Säure $C_nH_{2n-42}O_{10}$.

Säure $C_{32}H_{22}O_{10}$. *Bildung.* Das **Anhydrid** $C_{32}H_{20}O_9 + 4H_2O$ dieser Säure entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Diresorcin $C_{12}H_6(OH)_4$, (2 Mol.) Phtalsäureanhydrid und Vitriolöl auf 120° (BENEDIKT, JULIUS, *M.* 5, 187). — Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend. Bräunt sich gegen 240° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Löst sich in koncentrirter Kalilauge mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet.

XXXI. Säure mit elf Atomen Sauerstoff.

Cholecamphersäure $C_{25}H_{38}O_{11}$ (?) s. Bd. I, S. 632.

XXXII. Säuren mit zwölf Atomen Sauerstoff.

A. Säure $C_nH_{2n-8}O_{12}$.

Aescinsäure $C_{24}H_{40}O_{12}$. *Vorkommen.* In kleiner Menge in den Kotyledonen der reifen Samen der Rosskastanie. — *Bildung.* Entsteht, neben Propionsäure, beim Kochen von Argyräscin mit Kalilauge, und, neben Buttersäure, beim Kochen von Aphrodäscin mit Kali (ROCHLEDER, *J.* 1862, 489; 1867, 751). $C_{27}H_{42}O_{12} + 2KOH = K.C_{24}H_{39}O_{12} + K.C_3H_5O_2$ und $C_{52}H_{82}O_{23} + 3KOH = 2K.C_{24}H_{39}O_{12} + K.C_4H_7O_2$. — Gelatinöse Masse; wird bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol zum Theil krystallinisch. Zerfällt, beim Behandeln mit HCl, in Zucker und Teläscin. $C_{24}H_{40}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{30}O_7$. — $K.C_{24}H_{39}O_{12} + C_{24}H_{40}O_{12}$. Seideglänzende Nadeln, in Wasser schwer löslich.

B. Säuren $C_nH_{2n-12}O_{12}$.

Hydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$. *Bildung.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen Mellithsäurelösung mit Natriumamalgam (BAEYER, *A. Spl.* 7, 15). Die mit Essigsäure neutralisirte Lösung wird mit Bleiacetat gefällt und der Niederschlag mit H_2S zerlegt. — Hygroskopischer Syrup, der zu undeutlichen Krystallen erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Alkohol. Schmilzt beim Erhitzen unter Wasserverlust.

Wird von Oxydationsmitteln wenig angegriffen. Wandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure in die isomere Isohydromellithsäure um. Beim Erhitzen mit (5 Thln.) Vitriolöl entweichen CO_2 und SO_2, es entstehen Trimesinsäure $C_9H_6O_6$, Prehnitsäure $C_{10}H_6O_8$, Mellophansäure $C_{10}H_6O_8$ und Prehnomalsäure $C_{10}H_8O_9$. — Die freie Säure giebt mit Calciumacetat beim Kochen einen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst. — Die Alkalisalze sind amorph, firnissartig, sehr leicht löslich in Wasser (Unterschied von Mellithsäure). — $Pb_3.C_{12}H_6O_{12}$ (bei 150°). Amorpher Niederschlag, etwas löslich in reinem Wasser. — $Ag_6.C_{12}H_6O_{12}$. Amorpher Niederschlag, aus dem Ammoniaksalz und $AgNO_3$. Die freie Säure wird von Silbernitrat nicht gefällt.

Der **Aethylester** wird durch Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl als ein dickflüssiges, in Wasser unlösliches Oel erhalten. Er zersetzt sich bei der Destillation.

Isohydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$. *Bildung.* Bei 3stündigem Erhitzen von Hydromellithäure mit dem gleichen Volumen starker Salzsäure auf 180°; auch bei langem (9monatlichem) Aufbewahren findet die Umwandlung in Isohydromellithsäure statt (BAEYER, *A. Spl.* 7, 43). — Ziemlich grofse, vierseitige Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung durch HCl gefällt. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr beständig. Bleibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 300° unverändert; ebenso beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure. Verhält sich beim Erhitzen mit Vitriolöl wie Hydromellithsäure. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch werden CO_2 und Essigsäure gebildet. — $Pb_3.C_{12}H_6O_{12}$. Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

Hexamethylester $C_{18}H_{24}O_{12} = C_{12}H_6O_{12}(CH_3)_6$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (BAEYER). — Nadeln. Schmelzp.: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

C. Säuren $C_nH_{2n-18}O_{12}$.

1. Mellithsäure $C_{12}H_6O_{12} = C_6(CO_2H)_6$. *Vorkommen.* An Thonerde gebunden, als „Honigstein" in Braunkohlenlagern (KLAPROTH, [1799] *Allgem. Journ. d. Chem. v. Scherer.* 3, 461; KLAPROTH, *Beiträge* 3, 114). — *Bildung.* Bei der Oxydation von Kohle (SCHULZE, *B.* 4, 802 und 806) oder von Hexamethylbenzol $C_6(CH_3)_6$ (FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [6] 1, 470) mit alkalischer Chamäleonlösung, in der Kälte. Entsteht, neben Hydromellithsäure und Pyromellithsäure (BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* 12, 113), bei der Elektrolyse von verdünnten Mineralsäuren und besonders von Alkalien, unter Anwendung von Elektroden aus Retortenkohle. Wendet man Säuren an (HCl, HNO_3, H_2SO_4, Oxalsäure), so entsteht nur wenig Mellithsäure, dafür aber mehr Mellogen (BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* 11, 468). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung einer alkalischen Lösung von NaClO auf Braunkohle, Steinkohle, Thierkohle und Lampenrufs (BARTOLI, PAPASOGLI, *G.* 15, 446). — *Darstellung.* Man erwärmt gepulverten Honigstein mit Ammoniumcarbonat, kocht den Ueberschuss des Ammoniaksalzes weg, neutralisirt die sauer gewordene Lösung mit NH_3, filtrirt die Thonerde ab, verdunstet und krystallisirt das neutrale Ammoniaksalz um. Es wird dann mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt (WÖHLER, *A.* 37, 264). — Ist die Lösung des Ammoniaksalzes sehr stark gefärbt, so verdunstet man sie zur Trockne und erhitzt den Rückstand einige Stunden lang auf 120 bis 130°. Durch Wasser wird dann farbloses (saures) Ammoniaksalz ausgezogen (CLAUS, *B.* 10, 560). — Der Bleiniederschlag fällt leicht ammoniakhaltig aus. Es ist daher gerathener, das Ammoniaksalz durch Kochen mit Baryt zu zerlegen und dann das Baryumsalz mit H_2SO_4 zu behandeln (ERDMANN, MARCHAND). Oder man giefst das Ammoniaksalz in überschüssige, kochende Silberlösung und zerlegt den Niederschlag durch HCl (SCHWARZ, *A.* 66, 47). — Sehr feine, seideglänzende Nadeln. Lösungswärme in Wasser bei 20° = 3,58 Cal. (WERNER, *Ж.* 17, 415), = 3,67 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6], 7, 195). Neutralisationswärme (durch 6 Mol. NaOH) = 84,03 Cal. (W.), = 82,68 Cal. (B.) Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Sehr beständig; löst sich unzersetzt in kochendem Vitriolöl. Wird von Chlor, Brom, koncentrirter Salpetersäure und Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in CO_2 und Pyromellithsäure $C_{10}H_6O_8$, und bei starkem Erhitzen mit Glycerin in CO_2 und Trimesinsäure $C_9H_6O_6$. Wird beim Glühen mit Natronkalk in CO_2 und Benzol gespalten (BAEYER, *A. Spl.* 7, 5). $C_{12}H_6O_{12} = C_6H_6 + 6CO_2$. Wird von Natriumamalgam in Hydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$ übergeführt. Bei der Elektrolyse von wässeriger Mellithsäurelösung werden nur CO_2, Wasserstoff, Sauerstoff und sehr wenig CO erhalten (BUNGE, *Ж.* 12, 421).

Obgleich in der Mellithsäure alle Carboxyle an tertiär gebundenem Kohlenstoff sich befinden, ist doch die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung bei dieser Säure eine sehr bedeutende (für Isobutylalkohol = 49,19). Wahrscheinlich erklärt sich dies aus der gröfseren Basicität der Säure (MENSCHUTKIN, *Ж.* 13, 533).

S a l z e: ERDMANN, MARCHAND, *A.* 68, 327; KARMRODT, *A.* 81, 164. — $(NH_4)_2.C_{12}H_4O_{12} + 4H_2O$. Rhombische Krystalle (E., M.). — $(NH_4)_6.C_{12}O_{12} + 9H_2O$. Rhombische Krystalle (SCHWARZ, *A.* 66, 47). Verliert schon beim Kochen mit Wasser Ammoniak. Beim Erhitzen des trockenen Salzes werden Paramid und Euchronsäure gebildet. — $Na_6.C_{12}O_{12} + 12H_2O$ und $18H_2O$ (E., M.). — $K_6.C_{12}O_{12} + 9H_2O$. Rhombische Krystalle (E., M.). — $K_4.C_{12}H_2O_{12} + 8H_2O$. Perlmutterglänzende, breite Krystalle (E., M.). — $K_3.C_{12}H_3O_{12} + 6H_2O$. Grofse Säulen (WÖHLER). — $K_3.C_{12}H_3O_{12} + KNO_3$. Unsymmetrische, sechsseitige Säulen, sehr schwer löslich in Wasser (WÖHLER). — $Mg_3.C_{12}O_{12} + 18H_2O$ und $+ 21H_2O$ (K.). — $Mg_2(NH_4)_2.C_{12}O_{12} + 15H_2O$ (CLAUS). — $Ba_3.C_{12}O_{12} + 3H_2O$ (SCHWARZ). Bildet, nach dem Trocknen, eine silberglänzende, blätterige Masse; wenig löslich in Wasser. — $Zn_3.C_{12}O_{12} + 15H_2O$. Krystallpulver; in kaltem Wasser löslicher, als in Wasser von 55—60°; wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt und hält dann nur $9H_2O$ (K.). — $Hg_3.C_{12}O_{12} + 6H_2O$. Niederschlag. — $Hg_6.C_{12}O_{12} + 6H_2O$. Feinkörniger Niederschlag (KARMRODT). — $Al_2.C_{12}O_{12} + 18H_2O$. Findet sich natürlich als „Honigstein". Tetragonale Krystalle. — $Pb_3.C_{12}O_{12} + 3H_2O$ (bei 100°). Pulveriger Niederschlag. — $Mn_3.C_{12}O_{12} + 18H_2O$. Krystallpulver; in kaltem Wasser löslicher, als in heifsem (K.). Löslich in 800 Thln. heifsem Wassers. — $Fe_3.C_{12}O_{12} + 3FeO + 9H_2O$ (K.). — $Co_3.C_{12}O_{12} + 18H_2O$ (K.). — $Ni_3.C_{12}O_{12} + 24H_2O$ (K.). Bildet mit mit $9H_2O$ ein viel leichter lösliches, in rhombischen Prismen krystallisirendes Salz. — $Cu_2.C_{12}H_2O_{12} + 11H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der Säure mit Kupferacetat in der Kälte (E., M.). — $Cu_3.C_{12}O_{12} + 12H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen der Säure mit Kupferacetat in der Hitze (M., E.). — Flockiger Niederschlag, der beim Auswaschen krystallinisch wird. — $Cu_2(NH_4)_2.C_{12}O_{12} + 12H_2O$. *Darstellung.* Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit $CuSO_4$ (E., M.). — $Ag_6.C_{12}O_{12}$. Pulveriger, mikrokrystallinischer Niederschlag. Das reine Salz zersetzt sich erst oberhalb 130°; beim Erhitzen im Wasserstoffstrome geht es aber schon bei 100° in Silberoxydulsalz über (WÖHLER, *A.* 30, 1). — $C_{12}O_{12}.Pd_3.12NH_3 + 6H_2O$. Farblose, rhombische Prismen (K.).

A n i l i n s a l z $5C_6H_7N.C_{12}H_6O_{12}$ (?). Blättchen (K.).

Hexamethylester $C_{18}H_{18}O_{12} = C_{12}O_{12}(CH_3)_6$. *Darstellung.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (KRAUT, *J.* 1862, 281). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 187° (KRAUT, BUSSE, *A.* 177, 273).

Hexaäthylester $C_{24}H_{30}O_{12} = C_{12}O_{12}(C_2H_5)_6$. Rautenförmige Krystalle. Schmelzp.: 72,5—73° (KRAUT, BUSSE). Liefert, beim Erhitzen mit koncentrirtem Ammoniak auf 175° mellithsaures Ammoniak. Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° entstehen in Wasser unlösliche K r y s t a l l e $C_{48}H_{36}N_6O_6$ (?) $= C_{12}H_6O_{12} + 6C_6H_7N - 6H_2O$.

Hexaisoamylester $C_{42}H_{66}O_{12} = C_{12}H_{12}(C_5H_{11})_6$. Nicht erstarrendes Oel (KRAUT).

Mellithsäurechlorid $C_{12}O_6Cl_6$. *Bildung.* Bei längerem Digeriren von Mellithsäure mit überschüssigem Phosphorchlorid PCl_5 (BAEYER, *A. Spl.* 7, 13). — Glasglänzende, prismatische Krystalle (aus Aether oder Benzol). Schmelzp.: 190° (CLAUS, *B.* 10, 561). Sublimirt bei 240° in Blättchen. Leicht löslich in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser langsam in HCl und Mellithsäure.

Ein **Oxychlorid** $C_{12}O_8Cl_2$ kann gleichfalls durch Einwirkung von PCl_5 auf Mellithsäure erhalten werden (CLAUS).

Paramid $C_{12}H_3N_3O_6 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NH\right)_3$. *Bildung.* Entsteht, neben euchronsaurem Ammoniak, beim Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak auf 150—160°, solange noch NH_3 entweicht (WÖHLER, *A.* 37, 268). Durch kaltes Wasser wird das Euchronsäuresalz ausgezogen. — Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Königswasser. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in saures mellithsaures Ammoniak um. $C_{12}H_3N_3O_6 + 6H_2O = C_{12}H_6O_{12} + 3NH_3$. — $Ag_3.C_{12}N_3O_6 + 3NH_3$. *Darstellung.* Durch Fällen einer ammoniakalischen Paramidlösung mit $AgNO_3$. — Voluminöser Niederschlag; wandelt sich beim Trocknen in gelbe Stücke um.

Triphenylparamid $C_{30}H_{15}N_3O_6 = C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!N.C_6H_5\right)_3$. *Bildung.* Bei 2tägigem Erhitzen von mellithsaurem Ammoniak mit überschüssigem Anilin auf 170°; bei 6stündigem Erhitzen von Mellithsäure mit (6 Mol.) Anilin auf 160° (HÖTTE, *J. pr.* [2] 32, 238). — Amorph. Indifferent. Löslich in Vitriolöl.

Paramidsäure $C_{12}H_5N_3O_7 = CO_2H.C_6\!\left<\begin{matrix}(C_2O_2.NH)_2\\CO.NH_2\end{matrix}\right.$ (?). *Bildung.* Bildet sich, wenn eine Lösung von Paramid in kaltem Ammoniak sofort mit HCl gefällt wird (SCHWARZ, *A.* 66, 53). — Krystallpulver, wenig löslich in heifsem Wasser. Löslich in NH_3, geht aber beim Erwärmen damit sofort in mellithsaures Ammoniak über.

Euchronsäure $C_{12}H_4N_2O_8 + 2H_2O = (CO_2H)_2.C_6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!NH\right)_2 + 2H_2O$. *Bildung.*

Siehe Paramid (WÖHLER). $C_{12}H_6O_{12} + 2NH_3 = C_{12}H_4N_2O_8 + 4H_2O$. — *Darstellung*. Das rohe Gemenge von Paramid und euchronsaurem Ammoniak wird wiederholt mit wenig Wasser von 30—40° digerirt und die Lösung sofort in Salzsäure gegossen. Den Niederschlag krystallisirt man aus verdünnter Salz- oder Salpetersäure um (SCHWARZ). — Vierseitige Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser. Schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung. Reagirt stark sauer. Geht beim Erhitzen mit Wasser auf 200° in saures mellithsaures Ammoniak über. Zink, in eine wässerige Euchronsäurelösung getaucht, bedeckt sich mit tiefblauem Euchron (empfindliche und charakteristische Reaktion). Vielleicht ist die Paramidsäure nur saures euchronsaures Ammoniak. — $(NH_4)_2.C_{12}H_2N_2O_8$. — $NH_4.C_{12}H_3N_2O_8$ (?). — $Pb.C_{12}H_2N_2O_8 + 4H_2O$. *Darstellung*. Durch Fällen einer heifsen Lösung der Säure mit Bleiacetat. — Krystallinischer Niederschlag. Verliert bei 160° $3H_2O$, den Rest bei 200°. — $Ag_4.C_{12}N_2O_8 + H_2O$. Blassschwefelgelber, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit $AgNO_3$. — Unlöslich in Ammoniak. Hält bei 150° noch $1H_2O$.

Euchron. *Bildung*. Der blaue Körper, welcher sich auf dem Zink niederschlägt, wenn dieses Metall in wässerige Euchronsäurelösung gebracht wird, lässt sich durch Eintauchen in sehr verdünnte Salzsäure ablösen. Er ist nach dem Trocknen schwarz, wird aber beim gelindesten Erwärmen weifs und ist dann in Euchronsäure umgewandelt. In Alkalien löst er sich mit tiefer Purpurfarbe; durch Schütteln mit Luft wird die Lösung sofort farblos (WÖHLER, *A*. 37, 275; vgl. SCHWARZ, *A*. 66, 54).

Mellogen $C_{11}H_2O_4 + 1^1/_2H_2O$. *Bildung*. Bei der Elektrolyse von reinem oder durch HCl, KNO_3, H_2SO_4 angesäuertem Wasser (durch einen Strom von 1200 DANIELL'schen Elementen), unter Anwendung von Elektroden aus gereinigter Retortenkohle (BARTOLI, PAPASOGLI, *G*. 11, 468; 13, 37). — *Darstellung*. Das Mellogen findet sich theils in der Flüssigkeit gelöst, theils im gebildeten Niederschlage. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade fast zur Trockene verdunstet und der Rückstand so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser sich zu färben beginnt. Den Niederschlag extrahirt man so oft mit kaltem Wasser, als sich dieses noch färbt und fällt dann die Auszüge durch HCl (BARTOLI, PAPASOGLI, *G*. 12, 117). — Schwarze, amorphe, der Steinkohle gleichende Masse mit muscheligem Bruche. Leicht pulverisirbar. Hält, nach dem Trocknen über H_2SO_4, $1^1/_2H_2O$, von denen $1H_2O$ bei 100° entweicht. Ist bei 140° wasserfrei. Nicht schmelzbar. Spec. Gew. = 1,7. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. Löslich mit schwarzer Farbe in Wasser, NH_3, ätzenden Alkalien und Soda. Löslich in Vitriolöl und daraus durch Wasser fällbar. Die wässerige Lösung reagirt neutral; sie wird gefällt durch verdünnte Säuren und Salze. Schwer verbrennlich; schwillt beim Erhitzen nicht auf. Oxydirt sich, in wässeriger Lösung, allmählich an der Luft zu Mellithsäure. Alkalische Natriumhypochloritlösung wirkt lebhaft ein und erzeugt Mellithsäure, Pyromellith-, Hydromellith- und Hydropyromellithsäure (?). Daneben entstehen eine Säure $C_{11}H_6O_9$, eine Säure $C_{11}H_6O_7$ (s. u.) und ein Körper, der sich gut in Wasser und Alkohol löst, aber in Aether unlöslich ist. Die letzteren 3 Körper resultiren auch bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) auf Mellogen (BARTOLI, PAPASOGLI, *G*. 15, 464). — $Ba(C_{11}HO_4)_2$ (bei 200°). Schwarzer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer wässerigen Mellogenlösung mit Barytwasser. Mellogen unterscheidet sich um die Elemente des Wassers von der Graphitsäure BRODIE's. Graphitsäure wird aber von Natriumhypochloritlösung gar nicht angegriffen.

Säure $C_{11}H_6O_7 + 2^1/_2H_2O$. *Bildung*. Bei der Elektrolyse von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36—1,40) mit Kohleelektroden; beim Behandeln von Mellogen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) oder mit NaClO (BARTOLI, PAPASOGLI, *G*. 15, 468). — Amorphe, dem Gummilack ähnliche Masse. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösungen sind roth und fluoresciren grün. Unlöslich in $CHCl_3$, Benzol und Ligroïn. Schmelzbar. Hält, nach dem Trocknen über H_2SO_4, $2^1/_2H_2O$; bei 100° $2H_2O$; ist bei 150° wasserfrei. Geht bei 210° in einen Körper $C_{22}H_{10}O_{13}$ über. Wird von NaOCl zu Mellithsäure oxydirt. — $Ba_3(C_{11}H_3O_7)_2$. Niederschlag; etwas löslich in Wasser. — $Ag_3.C_{11}H_3O_7$. Flockiger, dunkler Niederschlag.

Phosphomellogen. *Bildung*. Bei der Elektrolyse einer wässerigen Phosphorsäurelösung, unter Anwendung von Elektroden aus Retortenkohle. Wendet man Graphitelektroden an, so entsteht ein anderer phosphorhaltiger Körper, aber keine Graphitsäure (BARTOLI, PAPASOGLI, *G*. 12, 125). — Schwarz, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Alkalien, Vitriolöl und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). Liefert, mit alkalischer Hypochloritlösung, Mellithsäure und Pyromellithsäure.

Stibiomellogen entsteht bei der Elektrolyse von Kaliumantimoniat, unter Anwendung von Kohleelektroden. In gleicher Weise entsteht bei der Elektrolyse von HFl ein fluorhaltiges Mellogen (BARTOLI, PAPASOGLI, *G*. 13, 22).

2. Jervasäure $C_{14}H_{10}O_{12} + 2H_2O$. *Vorkommen.* Im Wurzelstock von Veratrum album (WEPPEN, *J.* 1873, 856). — *Darstellung.* Der wässerige Auszug der Wurzel wird stark koncentrirt, mit Bleiacetat versetzt, der Niederschlag nach 14 Tagen abfiltrirt, mit Essigsäure gewaschen und dann mit H_2S zerlegt. — Krystallinisch. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether; unlöslich in Benzol, CS_2, Ligroïn. — $Na_4.C_{14}H_6O_{12} + 3H_2O$. — $K_4.C_{14}H_6O_{12} + 2H_2O$. — $Ca_2.C_{14}H_6O_{12} + 6H_2O$. — $Sr_2.C_{14}H_6O_{12} + H_2O$. — $Ba_2.C_{14}H_6O_{12}$. — $Hg_4.C_{14}H_6O_{12} + 4H_2O$. — $Ag_2.C_{14}H_8O_{12} + 2H_2O$. — $Ag_4.C_{14}H_6O_{12}$.

D. Säure $C_nH_{2n-20}O_{12}$.

Luteïnsäure $C_{20}H_{20}O_{12}$ (?). *Vorkommen.* In den Blüthen von Euphorbia Cyparissias *L.* (HÖHN, *J.* 1870, 872). — *Darstellung.* Die Blüthen werden mit Alkohol von 60% ausgezogen, der Alkohol gröſstentheils abdestillirt, der Rückstand mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag durch H_2S zerlegt. Die freie Säure wird mit Aether gewaschen und wiederholt aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt. — Feine, gelbe Nädelchen; sublimirt bei 220° in gelben Flocken. Schmelzp.: 273—274°. Löslich in 11000 Thln. kaltem und in 3400 Thln. siedendem Wasser; in 23,7 Thln. kaltem, absolutem Alkohol und in 272 Thln. Aether. Reducirt in der Wärme FEHLING'sche Lösung, Silber- und Quecksilberoxydullösung. Mit HNO_3 entsteht Oxalsäure. Wird von Eisenchlorid grün gefärbt. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure. Bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unverändert.

XXXIII. Säuren mit dreizehn Atomen Sauerstoff.

1. Amygdalinsäure $C_{20}H_{28}O_{13} = (OH)_7.C_{12}H_{14}O_4.C_7H_6.CO_2H$. *Bildung.* Beim Kochen von Amygdalin mit Barytwasser (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 22, 11). $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_{20}H_{28}O_{13} + NH_3$. — Sehr hygroskopische, zerflieſsliche, krystallinische Masse (SCHIFF, *A.* 154, 348). Unlöslich in Alkohol und Aether. Giebt beim Behandeln mit Braunstein und verdünnter H_2SO_4: CO_2, Ameisensäure und Benzaldehyd. — Die Salze sind meist gummiartig. — $Ba.C_{20}H_{26}O_{13}$ (bei 190°) (SCHIFF).

Tetracetylamygdalinsäure $C_{28}H_{36}O_{17} + H_2O = C_{20}H_{24}(C_2H_3O)_4O_{13} + H_2O$. *Darstellung.* Aus Amygdalinsäure und Essigsäureanhydrid bei 70—80° (SCHIFF). — Blätterige Glasmasse. Etwas löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether.

Heptacetylamygdalinsäure $C_{34}H_{42}O_{20} = C_{20}H_{21}(C_2H_3O)_7O_{13}$. *Darstellung.* Durch Kochen von Amygdalinsäure mit Essigsäureanhydrid (SCHIFF). — Stärkemehlartiges Pulver. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether, sehr leicht in heiſsem Weingeist.

2. Säure $C_{28}H_{50}O_{13}$ s. Jalapin (Glykoside).

3. Granatgerbsäure $C_{20}H_{16}O_{13}$ s. Glykoside.

4. Hopfengerbsäure $C_{25}H_{24}O_{13}$ s. Glykoside.

5. Thujetsäure $C_{28}H_{22}O_{13}$ s. Thujetin (Glykoside).

XXXIV. Säuren mit vierzehn und mehr Atomen Sauerstoff.

Rheumgerbsäure $C_{26}H_{26}O_{14}$ s. Glykoside.

Carmufelsäure $C_{12}H_{20}O_{16}$ (?). *Bildung.* Entsteht, neben Oxalsäure, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den wässerigen Auszug von Gewürznelken (MUSPRATT, DANSON, *J.* 1851, 431). — Krystalle.

Tampicinsäure $C_{34}H_{60}O_{17}$ s. Glykoside.

Paracotoïnsäure $C_{19}H_{14}O_{17}$ s. Cotoïn.

Turpethinsäure $C_{34}H_{60}O_{18}$ s. Glykoside.

XXXV. Einzelne Säuren.

1. **Atractylsäure** $C_{30}H_{54}S_2O_{18}$. *Vorkommen.* An Kali gebunden in der Wurzel von Atractylis gummifera LEFRANC, *Z.* 1869, 94). — *Darstellung.* Die gepulverte Wurzel wird mit Wasser ausgezogen, der wässerige Auszug zum Syrup verdunstet und dieser mit Alkohol von 85 % behandelt. Aus dem Alkohol krystallisirt das Kaliumsalz, welches man durch Umkrystallisiren aus Alkohol (von 56 %) reinigt. — Die freie Säure ist sehr löslich in Wasser. Sie wird durch basisches Bleiacetat gefällt. Durch Kali wird sie gespalten; es entstehen erst β-Atractylsäure und Valeriansäure: $C_{30}H_{51}K_3S_2O_{18} + 2KHO = C_{20}H_{35}K_3S_2O_{16}$ (β-Atractylsäure) $+ 2C_5H_9O_2.K$ (Valeriansäure), und dann wird die β-Atractylsäure weiter zerlegt in Atractylin und Schwefelsäure: $C_{20}H_{38}S_2O_{16} = 2H_2O + C_{20}H_{30}O_6 + 2H_2SO_4$. — $K_3.C_{30}H_{51}S_2O_{18}$. Kurze, prismatische Nadeln. Löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Schmeckt bitter. Linksdrehend.

Atractylin $C_{20}H_{30}O_6$. Gummiartig; süfs schmeckend. Löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Reagirt schwach sauer. Bildet mit Alkalien und Erden in Wasser lösliche, unbeständige Verbindungen. Wird von verdünnter Kalilauge in Atractyligenin und einen zuckerartigen Körper gespalten (LEFRANC, *J.* 1873, 846).

2. **Chebulinsäure** $C_{14}H_{14}O_{10}$ (?). In den Steinfrüchten von Terminalia Chebula (FRIDOLIN, *J.* 1884, 1443). — Rhombische Prismen. Schmeckt süfs. Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Giebt mit Eisenchlorid eine blauschwarze Fällung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Gallussäure und eine Gerbsäure.

3. **Düngersäure** $C_{30}H_{30}N_2O_{11}$. *Vorkommen.* Im gegohrenen Dünger (THÉNARD, *J.* 1857, 631). *Darstellung.* Wird aus der wässerigen Lösung des Düngers durch Fällen mit HCl dargestellt. — Schwarze, der Steinkohle ähnliche Masse. Unlöslich in Wasser, äufserst wenig löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit den Alkalien lösliche, mit den übrigen Basen unlösliche, schwarze Salze.

4. **Equinsäure**? — *Vorkommen.* In der Stutenmilch, an eine flüchtige Base gebunden (DUVAL, *B.* 9, 442). — Kleine Nadeln.

5. **Fiscinsäure.** *Vorkommen.* In der auf Obstbäumen wachsenden Flechte Fiscia parietina *Schaer* (PATERNÒ, *G.* 12, 255). Wird aus der Flechte durch Auskochen mit Alkohol gewonnen. — Braunrothe Krystalle. Schmelzp.: 204—204,5°. Aehnelt der Chrysophansäure. Löst sich leicht in Kali und Potasche mit rother Farbe. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff. Hält: C = 67,5; H = 4,9 %.

6. **Hydrotinsäure** $C_5H_9NO_7$. *Vorkommen.* Im Schweifse (FAVRE, *J.* 1852, 705). Ist in dem in Alkohol löslichen Antheile des Schweifses enthalten. — Syrupartig, löslich in absolutem Alkohol. Die Salze sind fast alle löslich. — $Ag.C_5H_8NO_7$. Sehr wenig löslich in absolutem Alkohol.

7. **Inosinsäure** $C_{10}H_{14}N_4O_{11}$. *Vorkommen.* Im Muskelfleisch (LIEBIG, *A.* 62, 317). Hühnerfleisch hält 0,11 % Inosinsäure. Das Fleisch von Tauben, Rochen und vom Kabeljau hält keine Inosinsäure (GREGORY, *A.* 64, 106). Im Menschenfleisch fand SCHLOSSBERGER (*A.* 66, 82) keine Inosinsäure. Im Fleische der Hornfische und zuweilen in den Häringen (LIMPRICHT, *A.* 133, 301). — *Darstellung.* Das Filtrat von der Kreatindarstellung (aus Fleisch) wird mit Alkohol bis zur milchigen Trübung versetzt. Den nach einigen Tagen gebildeten Niederschlag löst man in siedendem Wasser und versetzt die Lösung mit $BaCl_2$. Beim Erkalten krystallisirt reines inosinsaures Baryum. — Die freie Säure hinterbleibt beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung als ein dicker Syrup, der mit Alkohol in Berührung pulverig wird. Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Wasser; wird daraus durch Alkohol in Flocken gefällt. — $K_2.C_{10}H_{12}N_4O_{11} + 7H_2O$. Vierseitige, lange Prismen. Unlöslich in Alkohol (LIEBIG). — $Ba.C_{10}H_{12}N_4O_{11} + 6H_2O$. Längliche, vierseitige Prismen. 1000 Thle. Wasser von 16° lösen 2,5 Thle. Salz, leichter löslich in heifsem Wasser, unlöslich in Alkohol (LIEBIG). Eine bei 70° bereitete wässerige Lösung scheidet beim Kochen einen Theil des Salzes harzartig aus. — Dem Salze aus Häringen giebt LIMPRICHT die Formel: $Ba.C_{13}H_{17}N_5O_{14}$, und jenem aus Hornfischen: $Ba.C_{10}H_{11}N_4O_{11}$ (bei 110°). — Das Kupfersalz ist ein unlösliches, hellblaues, amorphes Pulver.

8. Kryptophansäure $C_5H_9NO_5$. *Vorkommen.* Im menschlichen Harne (THUDICHUM, *Z.* 1870, 378). — *Darstellung.* Der mit Kalkmilch alkalisch gemachte Harn wird filtrirt und eingedampft, die auskrystallisirten Salze entfernt und die Mutterlauge mit dem vierfachen Vol. Alkohol (von 95 %) gefällt. Den Niederschlag löst man in Wasser, fällt mit überschüssigem Bleizucker und giebt zum Filtrat Alkohol, wodurch kryptophansaures Blei gefällt wird. — Amorph, gummiartig. In jedem Verhältniss in Wasser löslich, weniger in Alkohol. — $Pb.C_5H_7NO_5$. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Bei anhaltendem Waschen mit Wasser geht es in das Salz $4Pb.C_5H_7NO + PbO$ über. — $2Cu.C_5H_7NO_5 + C_2H_6O$. — *Bildung.* Durch Fällen des Calciumsalzes mit Kupferacetat und Alkohol. — Grünblauer, flockiger Niederschlag.

Identisch mit Thiergummi (?) s. Bd. I, S. 881.

9. Lanugininsäure $C_{19}H_{30}N_5O_{10}$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Wolle mit koncentrirtem Barytwasser (CHAMPION, *J.* 1871, 857). — $Ba(C_{19}H_{29}N_5O_{10})_2$. — $Pb.\bar{A}_2$.

10. Lithursäure $C_{15}H_{19}NO_9$ (?). *Vorkommen.* Als Magnesiumsalz in den Harnsteinen einiger mit grünen Maisstengeln gefütterter Ochsen (ROSTER, *A.* 165, 104). — Feine, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 204,5—205°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. — $Mg(C_{15}H_{18}NO_9)_2$. Mikroskopische, klinorhombische Prismen. Ziemlich löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem, unlöslich in Alkohol.

11. Lupulinsäure $C_{50}H_{70}O_8$ (?). *Vorkommen.* Im Hopfen (den weiblichen Früchten von Humulus Lupulus L.) (BUNGENER, *Bl.* 45, 489; vgl. LERMER, *J.* 1863, 598). — *Darstellung.* Man zieht Lupulin (die abgesiebten gelben Drüschen des Hopfens) wiederholt mit Ligroïn aus, verdunstet die Lösung, rührt den Rückstand mit etwas Ligroïn an und saugt die Krystalle ab. Dieselben werden erst aus Alkohol und dann aus Ligroïn umkrystallisirt. — Prismatische Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzp.: 92—93° (B.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien, äufserst löslich in Alkohol, Aether, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2, viel weniger in Ligroïn. Sehr unbeständig; die Lösung in Ligroïn oxydirt sich bald an der Luft und verharzt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. — $Cu.C_{50}H_{68}O_8$. Grünes Krystallpulver, erhalten durch Schütteln einer ätherischen Lösung von Lupulinsäure mit Kupferacetat (B.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heifsem Aether.

Läfst man eine, mit Wasser versetzte, ätherische Lupulinsäurelösung an der Luft verdunsten, so wandelt sie sich rasch in amorphes **Hopfenbitter** um, identisch mit dem Hopfenbitter des Hopfens (BUNGENER). Dieses entsteht auch, wenn man in ein kochendes Gemenge von Lupulinsäure Wasser und Luft einleitet. Es ist amorph, etwas löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien; die Lösungen schmecken sehr bitter. Verhält sich wie eine schwache Säure.

Nach ISSLEIB (*J.* 1880, 1068) soll das Hopfenbitter ein Glykosid sein.

12. Nartheciumsäure. *Vorkommen.* In Narthecium ossifragum *Huds.* (WALZ, *J.* 1860, 545). — *Darstellung.* Die Pflanze wird mit natronhaltigem Wasser ausgezogem, der Auszug mit Bleizucker und dann mit Bleiessig gefällt. Der letztere Niederschlag wird mit (Wasser und) H_2S zerlegt, die Lösung zum Syrup verdunstet und dann mit Aether ausgeschüttelt. — Krystallnadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Salze der Alkalien und Erden sind amorph, in Wasser leicht löslich. Alle anderen Salze sind unlöslich.

13. Ornithursäure (Dibenzoylornithin, Dibenzoylamidovaleriansäure ?) $C_{19}H_{20}N_2O_4 = (NH.C_7H_5O)_2.C_4H_7.CO_2H$ (?). *Bildung.* Findet sich in den Exkrementen von Hühnern, die mit Benzoësäure gefüttert werden (JAFFÉ, *B.* 10, 1925; 11, 406). — *Darstellung.* Die Exkremente werden mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung verdunstet, der Rückstand mit heifsem, absolutem Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung wieder verdunstet. Der Rückstand wird mit Wasser angerührt und mit Aether ausgeschüttelt, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und wieder mit Aether geschüttelt. In den Aether geht eine kleine Menge Ornithursäure über, die sich beim Koncentriren der Lösung abscheidet. Den in Aether unlöslichen Rückstand löst man in wässerigem Ammoniak, kocht die Lösung mit Kalkmilch und entfärbt sie mit etwas $KMnO_4$. Sie wird hierauf mit HCl angesäuert, die nach 24 Stunden abgeschiedene Ornithursäure abfiltrirt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.: 182°. Aeufserst schwer löslich in heifsem Wasser, fast unlöslich in Aether, leichter löslich in Essigäther, am leichtesten in heifsem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit starker Salzsäure, in Benzoylornithin und Benzoësäure und dann in Ornithin

und Benzoësäure. Schwache Säure; die Salze der schweren Metalle sind unlöslich. — $Ca(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2$. Eine mit $CaCl_2$ versetzte Lösung von ornithursaurem Ammoniak scheidet erst beim Kochen einen krystallinischen Niederschlag ab, der sich nicht in Alkohol und nur äufserst wenig in heifsem Wasser löst. — $Ba(C_{19}H_{19}N_2O_4)_2$. Pulver, äufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Benzoylornithin $C_{12}H_{16}N_2O_3 = NH(C_7H_5O_2).C_4H_7(NH_2).CO_2H$ (?). *Bildung.* Beim Kochen von Ornithursäure mit starker Salzsäure, bis Auflösung erfolgt (JAFFÉ, *B.* 11, 408). — Sehr zarte Nadeln. Schmelzp.: 225—230°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Bildet mit Mineralsäuren sehr leicht lösliche Salze. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Benzoësäure und Ornithin.

Ornithin $C_5H_{12}N_2O_2$ (= Diamidovaleriansäure $C_4H_7(NH_2)_2.CO_2H$?). *Bildung.* Bei mehrstündigem Kochen von Ornithursäure mit starker Salzsäure (JAFFÉ). $C_{19}H_{20}N_2O_4 + 2H_2O = C_5H_{12}N_2O_2 + 2C_7H_6O_2$ (Benzoësäure). — Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Reagirt stark alkalisch. Löst Ag_2O und CuO. $2C_5H_{12}N_2O_2.3HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol in kleinen Nadeln gefällt. — $C_5H_{12}N_2O_2.HCl$. Entsteht aus dem sauren Salz durch Neutralisiren mit NH_3 und Fällen mit Alkohol und etwas Aether. — Blättchen. — $C_5H_{12}N_2O_2.HNO_3$. Breite Blättchen. — Oxalat. $3C_5H_{12}N_2O_2.2C_2H_2O_4$ (?). Wird aus der wässerigen Lösung durch Aetheralkohol in kleinen Nadeln und Blättchen gefällt.

14. **Oxyprotsulfonsäure** $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{26}$ (?). *Bildung.* Bei der Oxydation der verschiedenen Modifikationen von Albuminaten (Eiweifs, Fibrin, Caseïn, aber nicht von Pepton oder Propepton) mit $KMnO_4$ (MALY, *M.* 6, 111; vgl. BRÜCKE, *M.* 2, 23, 28, 122). — *Darstellung.* Man versetzt die wässerige Lösung von 300 g Eiweifs mit der Lösung von 160—180 g $KMnO_4$ in 7—8 Liter Wasser, lässt 2—3 Tage in der Kälte stehen, filtrirt dann und fällt das Filtrat mit Salzsäure oder Schwefelsäure. — Flockiger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser; die wässerige Lösung giebt aber dennoch eine sehr schwache Biuretreaktion. Leicht löslich in Alkalien, NH_3, Soda und Erden. Unzersetzt löslich in koncentrirten Mineralsäuren und daraus durch Wasser fällbar. Löst sich in Salzen organischer Säuren (Natriumacetat, Ammoniumoxalat, auch in Na_2HPO_4), aber nicht in NaCl oder Na_2SO_4. Linksdrehend; für die Lösung in verdünntem Alkali ist $\alpha = -75,8°$. Wird durch MILTON's Reagenz nicht geröthet. Liefert bei der Oxydation durch $KMnO_4$ oder Chromsäuregemisch Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Baryt, im Rohr, auf 130—170° entstehen SO_2, CO_2, NH_3, Pyrrol, Leucin (aber kein Tyrosin), Essigsäure und Oxalsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden SO_2, Ameisensäure und homologe Säuren, Oxalsäure, p-Oxybenzoësäure und Benzol gebildet. Löst sich (wird verdaut) durch Pepsin.

Zusammensetzung: $C = 51,21$; $H = 6,89$; $N = 14,59$; $S = 1,77$; $O = 25,54\%$.

Das Natriumsalz hält 1% Na. — Das Bariumsalz wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol gefällt. Es hält 11,7% Ba. — Das Kupfersalz (mit 5,5% Cu) ist ein Niederschlag, der, nach dem Trocknen, dunkelgrün ist.

15. **Phyllinsäure** $C_{36}H_{64}O_8$ (?). *Vorkommen.* In den Blättern des Kirschlorbeers (und anderer Rosaceen) (BOUGAREL, *Bl.* 28, 148). — *Darstellung.* Die Blätter werden mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Man verdunstet den Aether und erwärmt den Rückstand mit verdünnter, wässeriger Kalilauge. Die Lösung scheidet beim Koncentriren das Kaliumsalz ab, das man durch Lösen in heifsem Wasser und Fällen mit Kalilauge reinigt. — Die freie Säure ist harzig. Das Ammoniak- und Natriumsalz krystallisiren. Das Kaliumsalz bildet Nadeln, die sich schwer in Wasser und gar nicht in koncentrirter Kalilauge lösen.

16. **Phytolaccsäure**. *Vorkommen.* Findet sich, an Kali gebunden, in den Früchten von Phytolacca Kaempferi und in kleinerer Menge auch in den Früchten von Phyt. decandra (TERREIL, *Bl.* 34, 676). — *Darstellung.* Die Früchte werden mit Alkohol (von 40 bis 50%) zerrieben, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Alkohol (von 90%) ausgezogen. Hierbei löst sich phytolaccsaures Kalium, das man mit Bleiessig fällt; der Niederschlag wird durch H_2S zerlegt. — Hellbrauner, durchsichtiger Firniss. Sehr leicht löslich in Wasser und starkem Alkohol, sehr wenig in Aether. Die wässerige Lösung, nach dem Zusatz von etwas HCl zum Kochen erhitzt, scheidet eine gallertartige Modifikation der Säure aus, die unlöslich in Wasser ist, aber sehr leicht löslich in Alkohol (von 90%). Dieselbe löst sich unverändert in Alkalien. — Die Salze der Phytolaccsäure sind amorph und gröfstentheils löslich in Wasser.

17. Psoromsäure $C_{20}H_{14}O_9$ (oder $C_{20}H_{16}O_{10}$) (?). *Vorkommen.* Findet sich, neben Carbousninsäure $C_{18}H_{16}O_7$, in der Flechte Psoroma crassa var. caespitosa *(Schaer)* (Sicilien) (SPICA, *G.* 12, 431). — *Darstellung.* Man erschöpft die Flechte durch Aether und reinigt die aus dem Aether auskrystallisirte Säure durch Behandeln mit Benzol und Umkrystallisiren des Ungelösten aus Alkohol. — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 263—264°. Löslich in Alkohol, Aether, $CHCl_3$; unlöslich in Benzol. Löst sich in kohlensauren Alkalien. — $Ag.C_{20}H_{15}O_{10}$. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit $AgNO_3$.

18. Rhizopogonsäure $C_{14}H_{18}O_2$ (?). *Vorkommen.* In der Schweinetrüffel (Rhizopogon rubescens *Corda*) (OUDEMANS, *R.* 2, 155). — *Darstellung.* Man entwässert die zerkleinerte Trüffel durch Maceriren mit Alkohol, extrahirt dann mit Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Rothe Nadeln. Schmelzp.: 127°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, $CHCl_3$, CS_2 und Ligroïn. 1 Thl. löst sich bei 16° in 49,2 Thln. Alkohol (von 90,3 %). Löst sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe; die gebildeten Alkalisalze werden beim Erhitzen mit Wasser zerlegt. — $K.C_{28}H_{35}O_4$ (?). Dunkelviolette, mikroskopische Krystalle.

19. Rubichlorsäure. *Vorkommen.* In der Krappwurzel (ROCHLEDER, *J.* 1851, 547); identisch mit SCHUNCK's (*J.* 1851, 535) Chlorogenin (?). Im Kraute von Asperula odorata (SCHWARZ, *J.* 1851, 417). In den Blättern von Rubia tinctorum (WILLIGK, *J.* 1852, 680). Im Kraut von Galium verum und Gal. aparine (SCHWARZ, *J.* 1852, 681). — Farblos, amorph; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit HCl, in Ameisensäure und Chlorrubin, ein dunkelgrünes, in Alkalien mit bluthrother Farbe lösliches Pulver. Rubichlorsäure wird nicht durch Bleizucker gefällt, schwach durch Bleiessig, reichlich durch Bleiacetat und NH_3.

20. Sericinsäure $C_{15}H_{30}N_4O_7$. *Bildung.* Beim Kochen von Fibroïn (gereinigter Seide) mit koncentrirtem Barytwasser (CHAMPION, *J.* 1871, 857). Man entfernt den überschüssigen Baryt durch CO_2, fällt dann mit Bleinitrat und zerlegt den Niederschlag durch H_2S. — Zerfliefsliche, durchscheinende, nicht krystallisirbare Masse. Löslich in Alkohol und Essigsäure. — $Ba(C_{15}H_{29}N_4O_7)_2$. — $Pb.\bar{A}_2$. Niederschlag.

21. Urocaninsäure $C_{12}H_{12}N_4O_4 + 4H_2O$. *Vorkommen.* Zuweilen im Hundeharn (JAFFÉ, *B.* 7, 1669). — *Darstellung.* Der Harn wird im Wasserbade zum Syrup eingedampft, dann mit heifsem Alkohol extrahirt, die alkoholischen Auszüge abdestillirt und der Rückstand, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, mit Aether ausgeschüttelt. Aus der sauren Flüssigkeit scheidet sich, nach dem Abgiefsen des Aethers, das schwefelsaure Salz aus, das man aus Wasser umkrystallisirt und dann genau mit Baryt zerlegt. Oder man behandelt das Sulfat mit NH_3 und dann mit Essigsäure. — Nadeln oder dünne Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 105°. Leicht löslich in heifsem Wasser, sehr schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei 212—213°, dabei völlig in CO_2 und Urocanin zerfallend. Verbindet sich mit Säuren und Basen. — $C_{12}H_{12}N_4O_4.2HCl$. Feine Nadeln, äufserst leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — $C_{12}H_{12}N_4O_4.2HNO_3$. (Charakteristisch.) Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in verdünnter Salpetersäure und Alkohol, leicht löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen. — $C_{12}H_{12}N_4O_4.H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln und Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Urocanin $C_{11}H_{10}N_4O$. *Bildung.* Beim Schmelzen von Urocaninsäure (JAFFÉ, *B.* 8, 811). $C_{12}H_{12}N_4O_4 = C_{11}H_{10}N_4O + CO_2 + H_2O$. — Amorphe Flocken. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. Die Salze sind amorph, in Wasser leicht löslich. — $C_{11}H_{10}N_4O.2HCl.PtCl_4$. Amorpher Niederschlag; wandelt sich bei längerem Stehen in ein rothes Krystallpulver um. Aeufserst schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt in heifsem Wasser zur rothbraunen Flüssigkeit.

REGISTER.

REGISTER.

Bei der Benutzung des Registers ist Folgendes zu berücksichtigen. Bei Verbindungen eines Radikals mit Elementen ist das Element stets an das Ende des Namens gesetzt; bei Substitutionsprodukten geht das substituirende Element voran. C_2H_5J = Aethyljodid (nicht Jodäthyl); $C_2H_4Cl_2$ = Aethylenchlorid; C_2H_3Cl = Chloräthylen.

Sind mehrere Atome Wasserstoff in einer Verbindung durch Elemente oder Radikale vertreten, so erfolgt die Bezeichnung nach der Reihenfolge: Fl, Cl, Br, J, CN, NO_2, NH_2, Azo-, Oxy-, Thio-Sulfo. $C_2H_4Cl.NO_2$ = Chlornitroäthan.

Schwefelverbindungen, welche durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel von sauerstoffhaltigen Körpern deriviren, sind stets Thioverbindungen benannt. Die Bezeichnung Sulfo- wurde für alle Schwefelsäurederivate reservirt.

Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird immer das kohlenstoffärmere voran gestellt, und zwar stets das Alkoholradikal (C_nH_m) vor das Säureradikal ($C_nH_mO_n$). Bei Radikalen mit gleichem Kohlenstoffgehalt geht das wasserstoffärmere voran. $NH(C_3H_5).C_3H_7$ = Allylpropylamin. Bei isomeren Radikalen (Normal-Butyl, Isobutyl) kommt erst das primäre, dann das sekundäre und schliefslich das tertiäre Radikal. In zweifelhaften Fällen wird nach dem Alphabete geordnet.

Die Ester der Säuren suche man bei den Säuren. Nur solche Ester, die nicht bei den Säuren beschrieben sind, finden sich im Register.

Die Bezeichnung Mono ist, so weit es thunlich war, weggelassen. Die Bezeichnungen Alpha, Beta u. s. w. sind nicht bei der Einreihung der Namen ins Register berücksichtigt worden.

Die Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Chlor-, Brom- oder Jodsäuren sind unter Chlor-, Brom- oder Jodsäuren zu suchen, z. B. Trichlorbuttersäure unter Chlorbuttersäure.

Berichtigungen.

Bd. I. Seite XXVII zwischen Zeile 16 u. 17 v. u. einschalten: *Ph. Ch.* = Zeitschrift fur
kalische Chemie Band 1 (1887).
„ I. „ 190 „ 5 v. o. statt: Aethylbromid lies: Aluminiumbromid.
„ I. „ 352 „ 22 v. o. „ Bromthiophen lies: Dibromthiophen.
„ I. „ 409 „ 26 v. o. „ *A.* 173, 255 lies: *A.* 173, 355.
„ I. „ 560 „ 26 v. u. „ $C_9H_{14}O_4 = CH_3.CH.C(CH.C_4H_9).CO_2H$ lies: C
$= CH_3.CO.C(CH.C_4H_9).CO_2H$.
„ I. „ 594 „ 4 v. u. u. folg. statt: $Na.C_4H_5O_4 + H_2O$ lies: $Na.C_4H_5O_4 +$ ¹
statt: $Na_2.C_4H_6O_4 + 1H_2O$ lies: $Na_2.C_4H$
$2H_2O$; — statt: $K_2.C_4H_4O_6 + 2H_2O$ lies: $K_2.$
$+ H_2O$; — statt: $Pb.C_4H_4O_6 + H_2O$ lies: Pb.
$+ \frac{1}{2} H_2O$.
„ I. „ 596 „ 1 v. o. statt: $+ 1H_2O$ lies: $+ 2H_2O$.
„ I. „ 612 „ 14—15 v. o. Der Satz: „Siedep.: 137° bei 10 mm; zersetzt sich .
hört auf S. 642 Zeile 19 v. o.
„ I. „ 672 „ 21 v. u. statt: $Na.NH_4.C_4H_4O_6$ lies: $Na.NH_4.C_4H_4O_6 + 4H_2O$.
„ I. „ 675 „ 1 v. o. „ $6H_2O$ lies: $24H_2O$.
„ I. „ 675 „ 31 v. u. ist der Formel $Ba(CH_3.C_4H_4O_6)$ hinzuzufügen: $+ H_2$
„ I. „ 690 „ 24 v. o. statt: 117° lies: 171°.
„ I. „ 705 „ 18 22 v. o. ist zu streichen.
„ I. „ 897 „ 16 v. o. statt: $H. N(CH_3)_3$ lies: $H. N(CH_3)_2$.
„ I. „ 918 „ 15 v. u. „ Trioxymethylenamin lies: Trioxymethylen.
„ I. „ 930 „ 12 v. u. „ $2H_2O$ lies: $4H_2O$.
„ I. „ 930 „ 19 v. u. „ 116 lies: 1116.
„ I. „ 986 „ 6 v. o. „ C_2H_3BrNO lies: $C_2H_3Br_2NO$.
„ I. „ 991 „ 8 v. o. „ β-Chlorcrotonamid $CH_3.CCl:CH.CO_2.NH_2$ lies: α
crotonamid $CH_3.CH:CCl.CO.NH_2$ und statt: β
crotonsäurechlorid lies: α-Chlorcrotonsäurechlori
„ I. „ 1006 „ 1 21 v. u. ist zu streichen.
„ I. „ 1007 „ 1—2 v. o. ist zu streichen.
„ I. „ 1035 „ 22 v. o. statt: β-Chlor . . . . lies: α-Chlor . . . .
„ I. „ 1039 „ 25 v. u. „ β-uramidocrotonsauren Kalium lies: Methyluracill
„ I. „ 1039 „ 16 v. u. „ Aethyljodid lies: Methyljodid.
„ I. „ 1039 Zeile 7—9 v. o. der Satz: „Beim Erhitzen des . . . . andere Körper“,
auf S. 1039 Zeile 33 v. o.
„ I. „ 1040 „ 2 v. u. ist der Formel hinzuzufügen: $+ 2H_2O$.
„ I. „ 1184 „ 18 v. o. statt: $(C_2H_5)_2PS$ lies: $(C_2H_5)_3PS$.
„ I. „ 1219 Kolonne 3 Zeile 7, 22, 23 v. o. statt: 1175 lies: 1125.
„ I. „ 1219 „ 3 „ 6 v. o. statt: 1179 lies: 1129.
„ I. „ 1219 „ 3 „ 17 v. o. „ 1178 „ 1128.
„ I. „ 1219 „ 3 „ 27 v. o. „ 1179 „ 1129.
„ I. „ 1223 „ 3 statt: Glykogen 874 lies: Glykogen 875.
„ I. „ 1226 „ 3 Zeile 28 v. u. statt: Kohlenoxyd 450 lies: Kohlenoxyd 500.
„ II. „ 15 Zeile 5 v. u. statt: $(C_6H_5)_2$ lies: $(C_6H_5)_2S$.
„ II. „ 17 „ 27 v. o. „ α-Diphenyläther lies: α-Diphenyläthan.
„ II. „ 26 „ 1—2 v. o. Der Satz: „Beim Behandeln von Pentamethylbenzol mit V
(JACOBSEN, *B.* 19, 12).“ ist zu streichen.
„ II. „ 27 „ 23 v. u. statt: a-Tetramethylbenzol l s: v-Tetramethylbenzolsulf
und Hexamethylbenz . . .

. Seite 33 Zeile 15 v. u. statt: Dichlortoluoltetrachlorid $C_7H_6Cl_6 = Cl_4.C_6H_3Cl_2.CH_3$ lies: Dichlortoluolhexachlorid $C_7H_6Cl_8 = Cl_6.C_6H_3Cl_2.CH_3$.
. „ 35 „ 12 v. u. „ $C_6H_5.CCl:CCl.C_6H_5$ lies: $C_6H_5.CHCl.CHCl.C_6H_5$.
. „ 37 „ 10 v. o. „ $C_7H_6Cl_6$ lies: $C_7H_6Cl_8$.
. „ 49 „ 26 v. u. „ $C_6H_4(OC_2H_5)_2$ lies: $C_6H_4(CH_2.OC_2H_5)_2$.
. „ 50 „ 9 v. u. „ $(CH_3 : SO_3H : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 4)$ lies: $(CH_3 : SO_3H : CH_3 : CH_3 : Br = 1 : 2 : 3 : 4 : 5)$.
. „ 52 „ 31 v. o. „ Jod lies: Brom.
. „ 55 „ 15 v. o. „ o-Toluylsänre lies: o-Toluylsäureäthylester.
. „ 68 „ 14 v. o. „ Base $C_{14}H_{16}N_2$ lies: Diamidostilben $C_{14}H_{14}N_2$.
. „ 68 „ 16—31 v. o. ist zu streichen.
. „ 70 „ 13—15 v. u. Der Satz: Liefert beim Erhitzen, ... gehört auf Seite 70 Zeile 4 v. u.
. „ 77 „ 30—33 v. o. ist zu streichen (s. Diketone $C_nH_{2n-18}O_2$).
. „ 122 „ 30 v. o. statt: $\begin{matrix} C_6H_4:N \\ C_6H_4:N \end{matrix}$ lies: $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!>\!C_6H_4$.
. „ 124 „ 6 v. u. „ *A.* 185, . . . lies: *A.* 195, . . .
I. „ 124 „ 12 u. 19 v. u. sind die Formeln $C_6H_5.CH:CHBr$ und $C_6H_5.CBr.CH$ zu vertauschen.
I. „ 143 „ 1 v. u. statt: a-Bromphtalsäure lies: v-Bromphtalsäure.
I. „ 147 „ 14 v. o. „ Azonaphtalin lies: $\alpha\beta$-Naphtazin $C_{14}H_{12}N_2$.
I. „ 150 „ 14 v. o. „ a-Bromphtalsäure lies: v-Bromphtalsäure.
I. „ 179 „ 7—9 v. u. Der Satz: „Eine alkoholische . . . . “ ist zu streichen; vgl. Errera, *G.* 16, 325.
I. „ 202 „ 2 v. o. ist einzuschalten: Bamberger, Hooker, *A.* 229, 102.
I. „ 295 „ 7 v. o. statt: 20° lies: 200°.
I. „ 297 „ 10 v. o. „ Pyromeanilid lies: Pyromueanilid.
I. „ 301 „ 16 v. o. „ Fumaranilid lies: Maleïnanilid.
I. „ 324 „ 26 v. o. ist einzuschalten: Schmelzp.: 83—84°.
I. „ 335 „ 15 v. o. statt: Diäthyl-p-Toluidin lies: Dimethyl-p-Toluidin.
I. „ 342 „ 11 v. u. ist einzuschalten: Schmelzp.: 56—57°.
I. „ 361 „ 29 v. u. ist einzuschalten: 149°.
I. „ 394 „ 19—22 v. u. ist zu streichen.
I. „ 394 „ 29 v. u. statt: $NH_2 : NO_2 = 1 : 2$ lies: $NH_2 : NO_2 = 1 : 4$.
I. „ 394 „ 17—23 v. o. Der Absatz: „1. Nitroso-α-Naphtylamin u. s. w.“ ist zu streichen (vgl. β-Naphtol S. 568).
I. „ 460 „ 20 v. u. statt: H_2O lies: H_2S.
I. „ 495 „ 4 v. o. „ $NO_3.C_9H_{11}NO_2$ lies: $NO_3.C_9H_{10}NO_2$.
I. „ 521 „ 6 v. o. „ m-Phenylendiamin lies: p-Phenylendiamin.
I. „ 521 „ 7 v. o. „ o- und p-Phenylendiamin lies: o- und m-Phenylendiamin.
I. „ 522 „ 7 v. o. „ Leukomethylenweifs lies: Leukomethylenblau.
I. „ 522 „ 32 v. o. ist in der Formel $N(CH_3)$ zu verbessern in $N(CH_3)_2$.
I. „ 522 „ 25 v. u. statt: Mythylenblau lies: Methylenblau.
I. „ 523 „ 24 v. o. „ Methylthinolin lies: Methylthionolin.
I. „ 555 „ 11 v. o. „ $C_{17}H_{13}NO$ lies: $C_{17}H_{13}NO_2$.
I. „ 563 „ 8—9 v. o. Der Satz: „Bei der Oxydation . . . . *B.* 15, 2177).“ ist zu streichen.
I. „ 588 „ 12 v. u. „ (v-) lies: (a-).
I. „ 617 „ 1 v. o. „ *Am.* lies: *B.*
I. „ 642 „ 19 v. u. „ $C_{20}H_{14}O_2$ lies: $C_{20}H_{12}O$.
I. „ 644 „ 14 v. u. „ 659 lies: 660.
I. „ 652 „ 22 v. u. „ 618 lies: 619.
I. „ 653 „ 7 v. o. „ 1,0228 lies: 1,10228.
I. „ 655 „ 18 v. o. „ 612 lies: 613.
I. „ 678 „ 2 v. o. „ aufgekocht lies: ausgekocht.
I. „ 732 „ 20 v. o. ist in der Formel das „(NH_2)“ zu streichen.
I. „ 792 „ 28—33 v. u. gehört auf S. 779 zwischen Zeile 23—24 von oben.
I. „ 800 „ 23 v. u. statt: $(C_7H_7NO_2.HCl)_2.SnCl_2$ lies: $C_7H_7NO_2.HCl.SnCl_2$.
I. „ 844 „ 17 v. u. ist einzuschalten: *Bildung.* Aus Benzoylcyanid und PCl_5 (Claisen, *B.* 12, 626). — Flüssig. Siedep.: 223—224°. Zerfällt durch Kali in HCN, HCl und Benzoësäure.
I. „ 897 „ 21 v. o. statt: Ladenburg, . . . lies: Rügheimer, Ladenburg, . . .
I. „ 943 „ 13—15 v. o. Der Satz: „Liefert, bei der Oxydation . . . . Dibromanthracen“ gehört auf Seite 942 Zeile 15 von unten.

Bd. II.	Seite 943	Zeile 19—20	v. o.	und	Zeile 3—33 v. u. gehört auf Seite 942 zwischen Zeile 13—14 v. u. die betreffenden Verbindungen sind Derivate der α-Anthracencarbonsäure, und nicht der γ-Anthracencarbonsäure.
„ II.	„ 975	„ 7	v. u.	statt:	17° lies: 117°.
„ II.	„ 1039	„ 1	v. u.	„	858 lies: 848.
„ II.	„ 1096	„ 18	v. u.	ist	beide Mal $2^1/_2\,H_2O$ zu setzen, statt $3^1/_2\,H_2O$.
„ II.	„ 1097	„ 7	v. u.	statt:	190° lies: 199°.
„ II.	„ 1169	„ 22	v. u.	„	$2^1/_2\,H_2O$ lies: $3^1/_2\,H_2O$.
„ II.	„ 1239	„ 29	v. o.	„	Brenzhydryl . . . lies: Benzhydryl . . .
„ II.	„ 1296	„ 15	v. u.	„	$C_{20}H_{12}SO_8$ lies: $C_{20}H_{12}SO_8 + H_2O$.
„ II.	„ 1297	„ 16	v. o.	„	Säure $C_{20}H_{12}O_6$ lies: Säure $C_{20}H_{14}O_7$.


BOSTON PUBLIC LIBRARY
3 9999 04857 724 9

OCT 8 1940